

1. GİRİŞ

1.1. Araştırmanın Amacı

Oksimler ve metal kompleksleri; tıp alanında, biyoorganik sistemlerde katalizlerde, elektrokimyasal ve elektrooptikal sensörlerde, güneş pillerinde v.s. mevcut uygulamaları, geniş fizikokimyasal reaktivite özellikleri açısından büyük ilgi görmektedir. Özellikle bazı geçiş metal komplekslerinin biyolojik sistemlerdeki etkinliğinin anlaşılması, bu bileşiklerin sentezine olan ilgiyi arttırmaktadır (Ablov ve Samus 1975, Sciani ve ark. 1985).

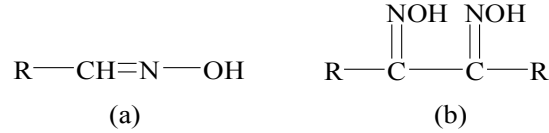
Bu araştırmada amaç iki yeni aminoglioksim türevi olan poly(1,2-di-(hydroxyimino)ethyl)prop-2-enylamine (H_2L^1) ve poly(1,2-di-(hydroxyimino)-2-phenylethyl)prop-2-enylamine (H_2L^2)'yi sentezlemek, sentezlenen bu ligandların çeşitli geçiş metali komplekslerini oluşturmak, ligandların ve komplekslerinin yapılarını aydınlatmaktır.

İleriki aşamalarda, elde edilen polimerik ligandların seçici metal katyonu tutabilme özelliklerini incelemek ve güneş pillerinde kullanılabilirliklerini ve araştırmak amaçlanmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Oksimler

$-C=NOH$ grubu taşıyan maddelere "oksim" adı verilir. Organik moleküldeki oksim grubu sayısı, bir yada birden fazla sayıda olabilir.

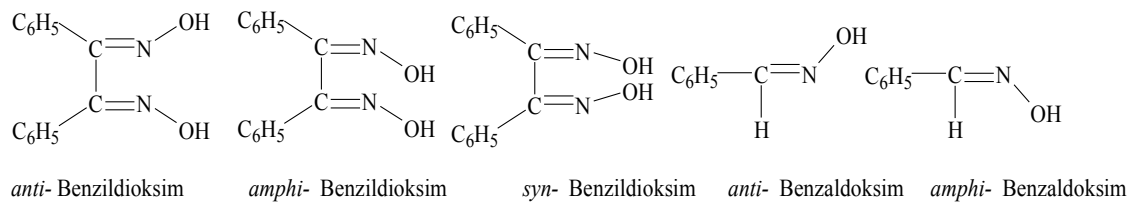


Şekil 2.1.1. Basit monooksimlerin (a) aldoksim ve (b) *vic*-dioksimlerin genel formülü.

Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi, ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla, "hidroksimino" eki ile de isimlendirilebilir. Örneğin $[CH_3-C(=N-OH)-COOH]$ bileşiği 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir (Smith 1966).

Oksimler ve metal kompleksleri üzerine ilk çalışmalar, L.Tshugaeft'ın (1905) bis-[dimetilglioksimato]Nikel(II) kompleksini sentezleyip, izole etmesiyle başlamıştır. Daha sonraları dimetilglioksim, kantitatif nikel tayinlerinde kullanılan önemli bir madde olmuştur (Nesmeyanov ve Nesmeyanov 1974). Özellikle Co(III) ile oluşturduğu kompleks, B₁₂ koenzim komplekslerinin açıklanmasında model bileşik olması sebebiyle, *vic*-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Ayrıca, *vic*-dioksim komplekslerinin biyolojik aktivite ve yarı iletkenlik özelliklerinin de var olduğu rapor edilmektedir (Serin ve Bekaroğlu 1983).

Alfred Werner (1980) doktora çalışmasında $C=N$ kısmına saldırın grupların uzayda farklı dizilişleri (stereokimyası) sonucu izomerinin varlığından söz etmiştir. Benzaldoksimin iki, benzildioksimin üç izomeri saptanmıştır (Hantzsch 1908).



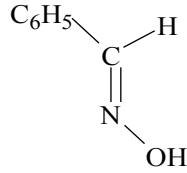
Şekil 2.1.2. Benzaldoksim ve Benzildioksimin izomerleri.

2.2. Oksimlerin Genel Özellikleri

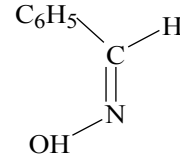
Oksimler genellikle; renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen kristal katı maddelerdir. Mol kütlesi küçük olanları dikkate değer derecede uçucudur.

Oksimler, azometin ($>C=N-$) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil ($-OH$) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddedir. Amidoksimlerde, R gruplarından birinin yerini $R-NH$ grubu aldığından, molekülün bazikliğinin hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir, $NaOH$ 'de çözünür ve CO_2 ile çökerler. Amfoter oksimlerin çoğu derişik hidroklorik asit çözeltisinde çözünür, suyla seyreltilmeleri durumunda hidroklorür tuzu kristalleri halinde çöker. Ketoksimler ise çok zayıf bazik özellik gösterir (Smith 1966).

Basit mono oksimlerin ve türevlerinin *syn-* ve *anti-* geometrik izomerleri mevcuttur. Monooksimlerin *cis-* izomerlerine "*syn-*", *trans-* izomerlerine ise "*anti-*" izomerler adı verilir. *syn-* Ön eki; oksimin çift bağı çevresindeki H ve OH gruplarının çift bağ düzleminin aynı tarafında, *anti-* ön eki ise, zıt tarafında olması halinde kullanılır (Burakevich ve ark. 1971).



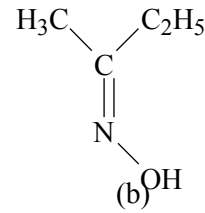
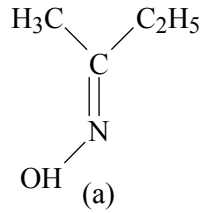
syn-Benzaldoksim



anti-Benzaldoksim

Şekil 2.2.1. *syn*-Benzaldoksim ve *anti*-Benzaldoksimin yapıları.

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise referans alınan gruba göre isimlendirme değişebilir. Örneğin, etil metil ketoksimi iki şekilde isimlendirebiliriz. Bununla ilgili örnekler aşağıda görülmektedir.



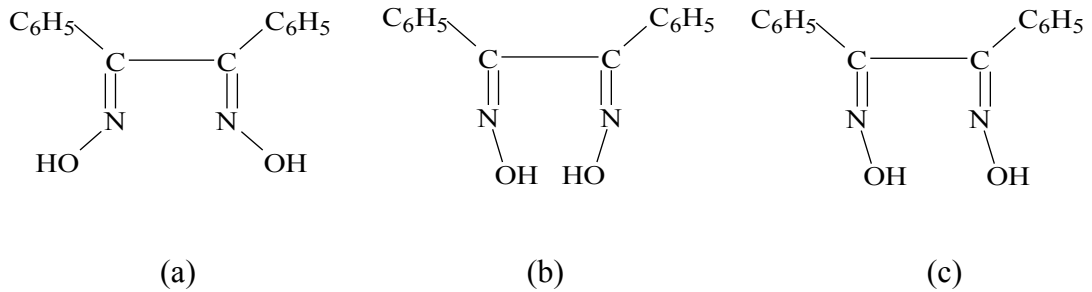
Şekil 2.2.2. (a) *syn*-Metiletilketoksim veya *anti*-Etilmetilketoksim (b) *syn*-Etilmetilketoksim veya *anti*-Metiletilketoksim.

Basit monooksimlerin *syn*- ve *anti*- izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri yaklaşık olarak 0.5-5 kcal/mol arasında değişmektedir. Bu fark molekül yapısına göre değişiklik gösterir (Chakravorty 1974).

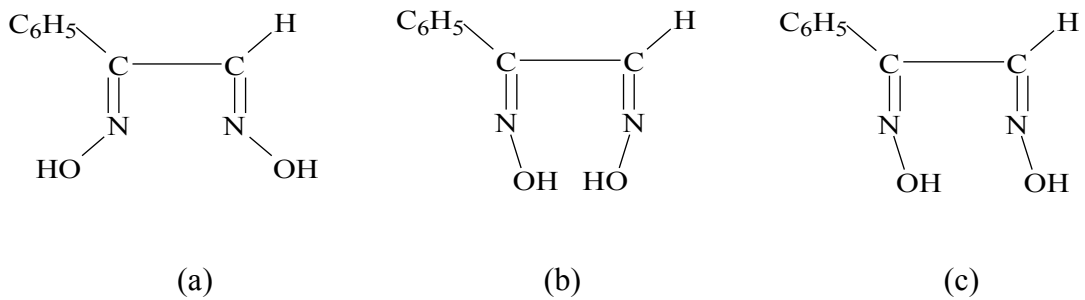
Dioksim izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri yapıya bağlı olarak genellikle düşüktür. Bu yüzden bunları birbirinden ayırmak güç olmakla beraber günümüzde gelişen ayırma teknikleriyle bir çoğunu ayırmak mümkün olmaktadır.

Oksimlerin *syn*- veya *anti*- formunda bulunmaları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişiklikler meydana getirir. Örneğin; *syn*- ve *anti*-benzaldoksimin erime noktaları farklı olduğu gibi kimyasal reaksiyonlara karşı olan davranışları da farklıdır. *syn*-Benzaldoksimin açillenmesiyle elde edilen açıl türevi zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşürken, *anti*-izomerinki nitril oluşturur (Bak 2.4.9).

vic-Dioksimlerin izomerleri oksim grubundaki –OH gruplarının pozisyonlarına bağlı olarak *syn*-, *amphi*- ve *anti*- şeklinde adlandırılmaktadır (Hosseinzadeh ve İrez 1991). Bu formlardan *anti*- izomerlerin erime noktaları genellikle yüksektir. Ancak bunun istisnaları da vardır (Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

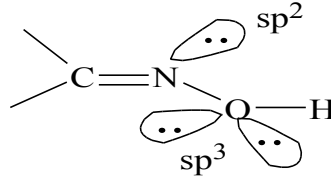


Şekil 2.2.3. (a) *anti*-Benzaldioxime; (243-244 °C), (b) *syn*-Benzaldioxime; (212-214 °C), (c) *amphi*-Benzaldioxime; (164-166 °C).



Şekil 2.2.4. (a) *anti*-Fenilglioksim; (166-168 °C), (b) *syn*-Fenilglioksim; (170 °C) (c) *amphi*-Fenilglioksim; (180 °C).

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. Organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri aşağıdaki şekilde görülmektedir. Bir adet ortaklanmamış elektron çiftine sahip olan oksim azotu sp^2 , iki adet ortaklanmamış elektron çifti bulunduran oksijen atomu da sp^3 hibritindedir. Lewis asitleri donör karakterli bu atomlarla bağ yapabilir.



Şekil 2.2.5. Oksim ligandında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri.

Monooksimlerin pK_a 'ları 10-12 arasındadır. *vic*-Dioksimler ise monooksimlerden daha kuvvetli asidik özellik gösterir ve pK_a 'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü; *vic*-dioksim bileşiklerinde, $>C=N-OH$ grupları, birbirlerine α konumdadır. Yapıda bulunan α -keto grupları asit gücünü artırdığı için, *vic*-dioksimler, monooksimlere göre daha asidiktir (Cakravorty 1974).

Çizelge 2.2.1.1. Çeşitli *vic*- dioksimlerin pK_a değerleri

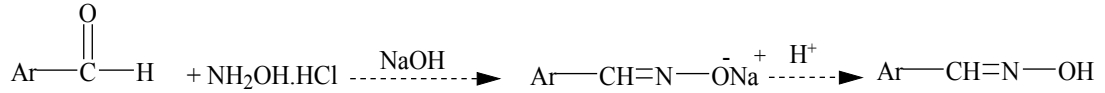
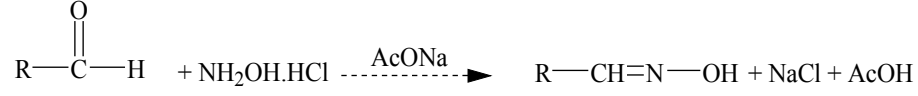
OKSİM	pK_a
Dihidroksiglioksim	$6.81 \pm 0.02 - 8.66 \pm 0.05$
Difenilglioksim	8.5 ± 0.05
Glioksim	8.88 ± 0.05
Difurilglioksim	9.51 ± 0.02
Dimetilglioksim	10.14 ± 0.03

Kaynak: Chakravorty 1974.

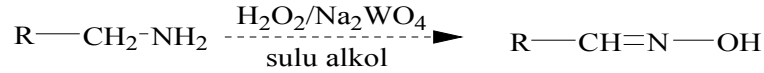
2.3. Oksimlerin Elde Edilmesi

Oksimler, basitçe aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksimler çeşitli yollardan elde edilebilir. Aşağıda oksim eldesine ilişkin reaksiyonlar verilmiştir.

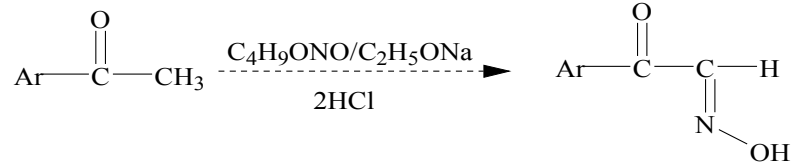
1- Eskiden beri aldehit ve ketonların hidroksil amin ile reaksiyonlarından, oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon sulu, alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar optimum pH'larda aşağıda görüldüğü gibi gerçekleştirilir (Sevindir 1994).



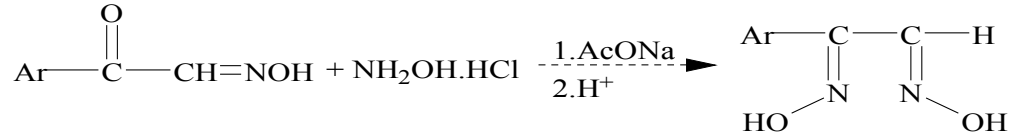
2- Primer aminler sodyum tungstat varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verirler (Ponzio ve Baldracco 1930).



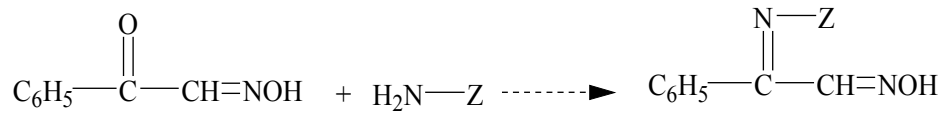
3- Nitrosolama metodu, özellikle α -ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır (Chakravorthy 1974).



α -Keto oksimlerin (İzonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metotta olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-(veya α - ya da *vic*-) dioksimler elde edilir (Chakravorthy 1974).

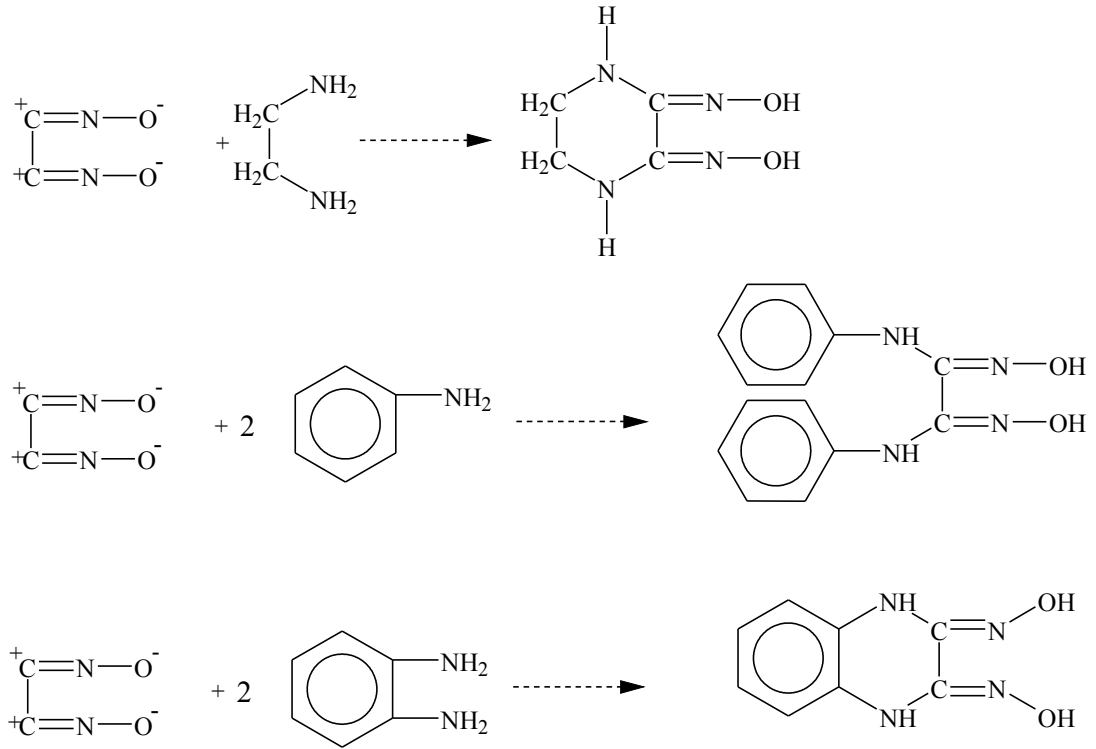


İzonitrosooksimler hidroksil aminle olduğu gibi hidrazin, amin v.b. bileşikler ile de çeşitli oksim türevlerini verirler (Smith 1966).

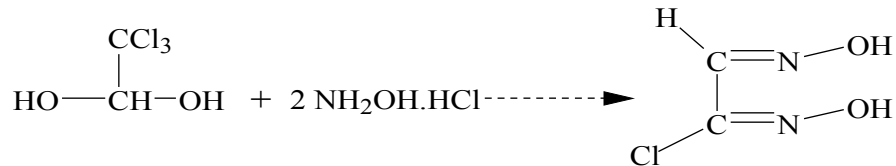


4- Di-siyan-di-N-oksit Katılması dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundmann ve arkadaşları (1965) aminlere ve 1,2-diaminlere di-siyan-di-N-oksit katılmasından süstitüe amidoksimler elde etmişlerdir.

Diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerde süspansiyonunun 0 °C altında 1N Na₂CO₃ çözeltisinin ilavesiyle elde edilen di-siyan-di-N-oksit radikali, 0 °C üzerinde patlama tehlikesi arz etmesine rağmen dikkatli çalışmak kaydıyla dioksim eldesi için elverişli bir yoldur (Karataş ve Özler 2004).



5- vic-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Smith 1966).



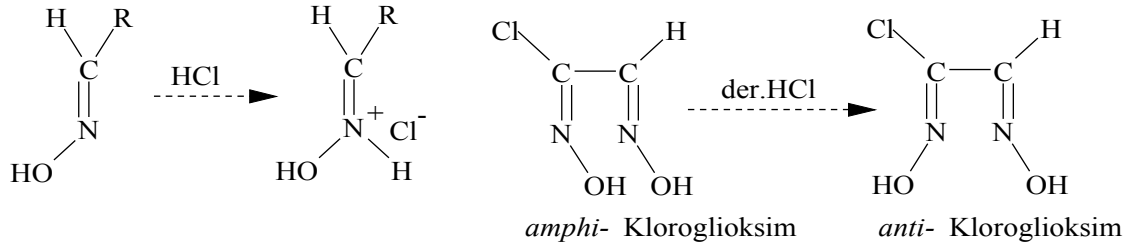
6- Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi sonucunda elde edilir.



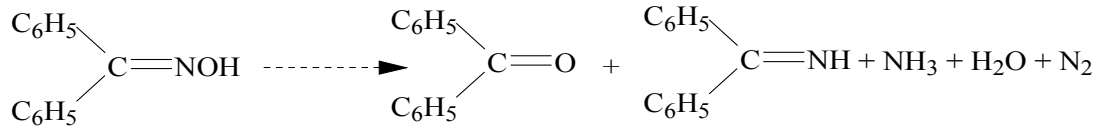
2.4. Oksimlerin Reaksiyonları

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

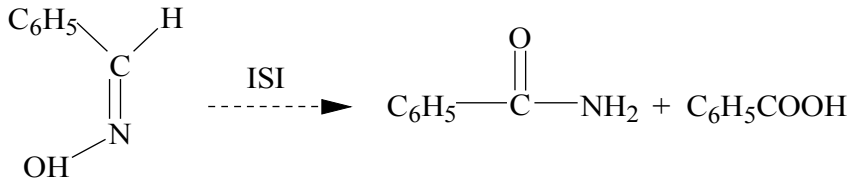
1- Oksimler kuvvetli mineral asitlerle tuzlarına dönüşür, aynı zamanda izomerik dönüşüm yapar, *syn*- ve *amphi*- izomerleri, HCl ile *anti*- izomerlerine dönüşür.



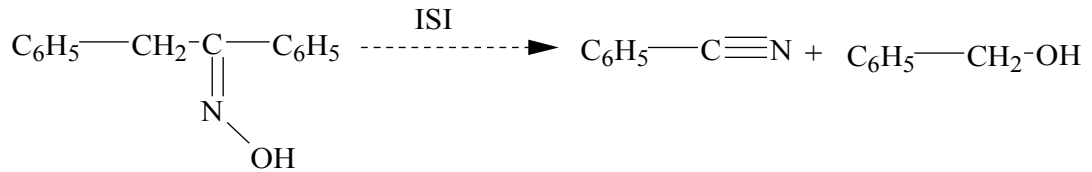
2- Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bozunur. Bozunma sonucu ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu inorganik maddeler meydana gelir. Örneğin benzofenonoksim ısı tesiriyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Deveci ve İrez 1996).



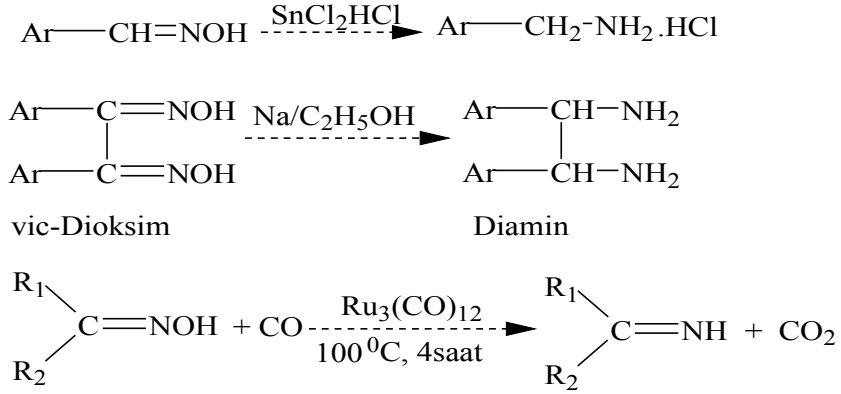
anti-Benzaldoksim ise benzamid ve benzoik asite ayrışır:



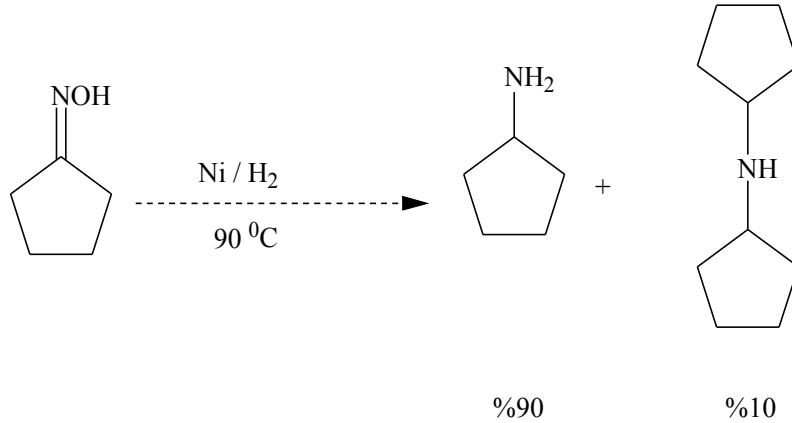
Oksimin yapısında α -hidrojenleri varlığında ise bozunma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur:



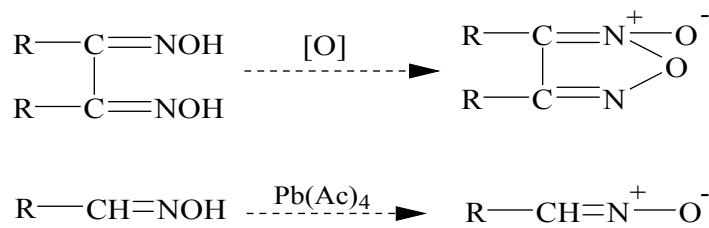
3- Oksimler çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler (Smith 1966). *vic*-Dioksimlerde kolayca diaminlerle indirgenebilirler. Ketoksimler ise rutenyumkarbonil kompleksi katalizörlüğünde ketiminlere indirgenirler (Koçak ve Bekaroğlu 1985).



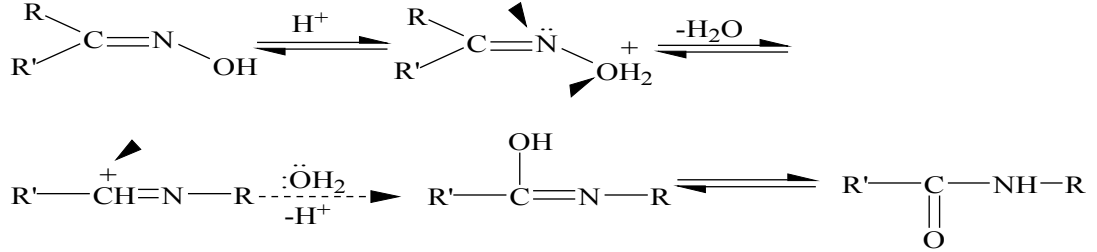
Katalitik yöntemlerle indirgenme bazı sekonder aminlerin üretimi için oldukça etkilidir.



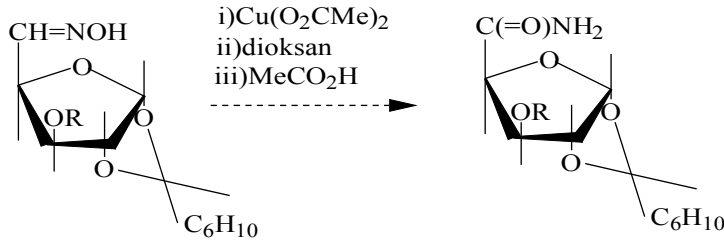
4- Oksimlerin yükseltgenmesi sonucunda aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78°C de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Smith 1966).



5- Beckmann çevrilmesi, oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle ketoksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosforpentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-süstitüe amidler meydana gelir.

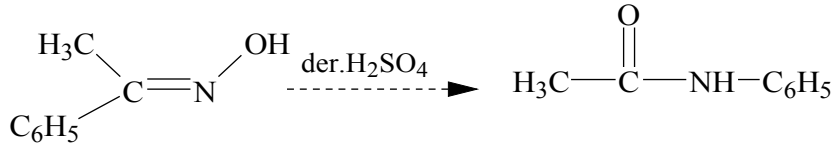


Beckmann reaksiyonunu(oksım→amit) oksimlerin azometin grubu verir. Reaksiyon bir protik asit yada Lewis asidinin katalizi ile gerçekleşir. Reaksiyon; 70°C sıcaklıkta, oksim/Cu(II)asetat 2:1 oranında kullanılarak, dioksanda ısıtıp, asetik asit ilave ederek gerçekleştirilir. Amit ekstrakte edilir ve çözücü vakumda uzaklaştırılır. (Chakravorty 1974).

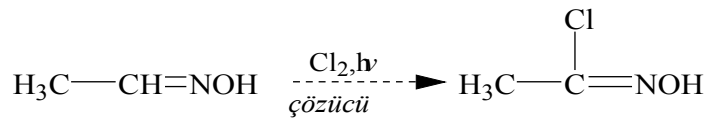


Şekil 2.3.1. Oksilerin Beckmann reaksiyonu.

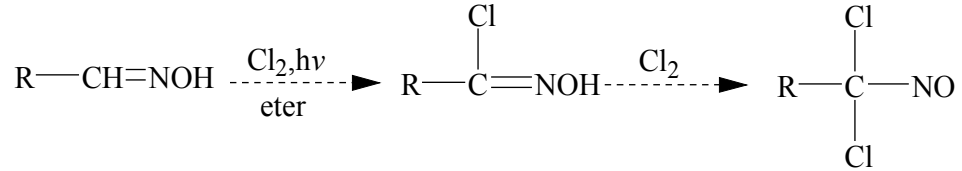
Asetofenonoksım de derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak asetanilidi verir (Mercimek ve ark. 1995).



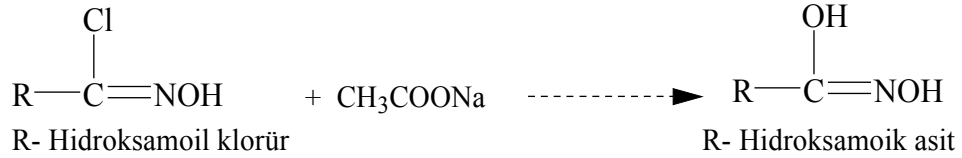
6- Oksimler bir çözücü içerisinde klorlandığında hidroksamoil klorürleri verir. Örneğin asetaldoksımın klorlanmasıyla asetihidroksamoil klorür elde edilir.



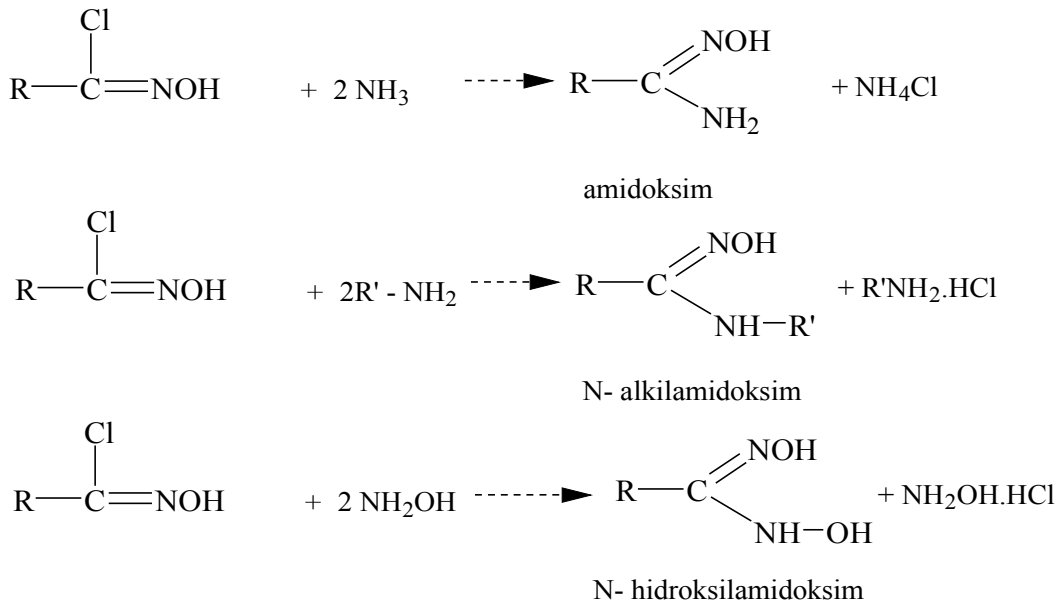
Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrozo bileşiklerini oluşturur. Aldoksimlerin normal klorlanmasında, klor nitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyonda hidroksamik asitklorürleri, klorlama ileriye gidecek olursa sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-diklor nitrozo bileşikleri oluşur.



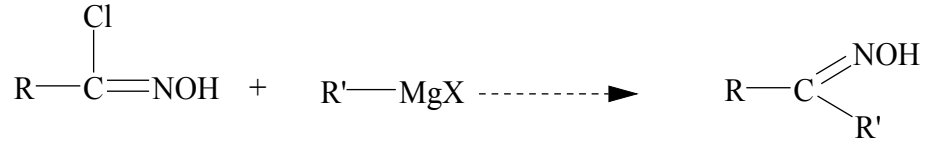
Hidroksamoil klorürlerin, hidroksamik asitlere hidrolizi zor olmakla beraber sodyum ve gümüş asetat yanında kolay olur.



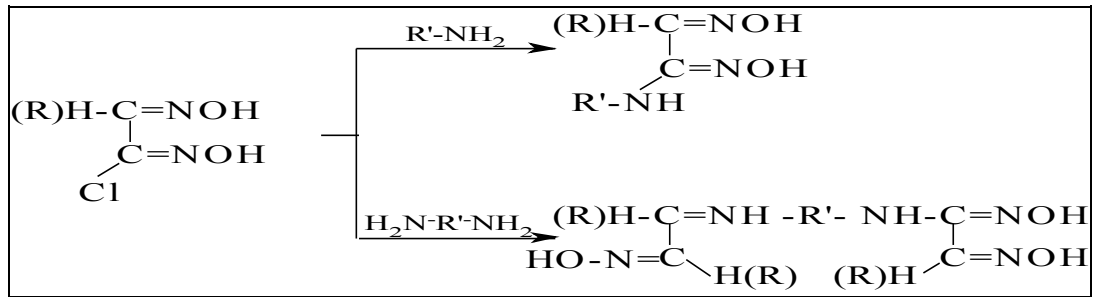
Hidroksamoil klorürler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi bünyelerinde bulunan klorün yerine başka gruplar geçebilir. Örneğin; amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstitue amidoksimleri, hidroksilaminle de hidroksilamidoksimleri verirler.



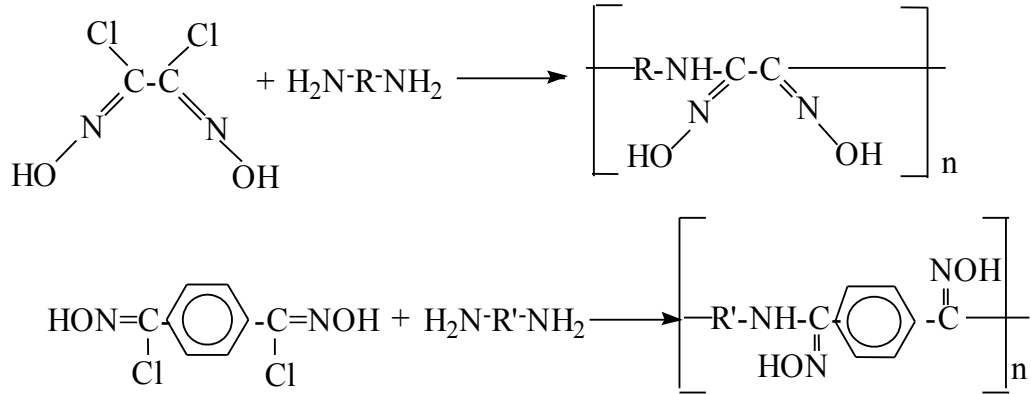
Aldoksihidroksamoil klorürler, 70°C'de ve azot atmosferinde Grignard bileşikleri ile ketoksimleri verir.



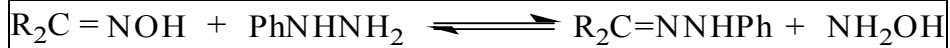
Son yıllarda, *vic*- dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan birçok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir (Smith 1966, Koçak ve Bekaroğlu 1985, İrez ve Bekaroğlu 1983).



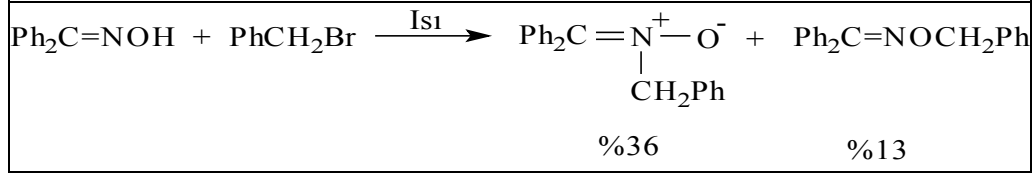
Yine diklor glioksim ve tereftalo hidroksamoil klorür gibi basit oksimlerle organik polimerler elde edilmiştir (Gül ve Bekaroğlu 1982).



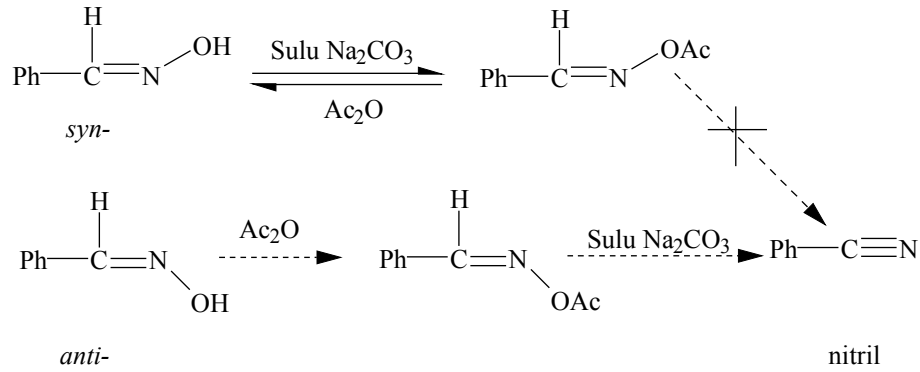
7- Değişik tipteki diğer nükleofillerde oksimlerle reaksiyona girer. Reaksiyondaki ilk basamak, nükleofilik atakla reaktifin oksim karbonuna katılmasıdır. Örneğin; fenilhidrazin oksimlerle reaksiyona girebilir ve fenilhidrazinin fazlası kullanılarak reaksiyon son bulur (Bank ve Bekaroğlu 1983).



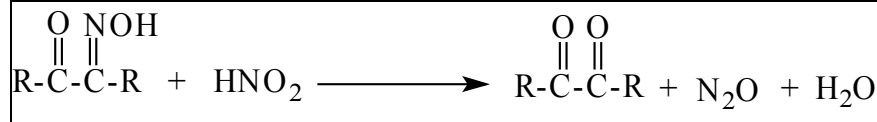
8- Oksim anyonlarının alkil halojenürlerle alkilasyonu oldukça kolaydır ve N-substitüe izomerlerin fazla olduğu çeşitli karışımlar verirler.



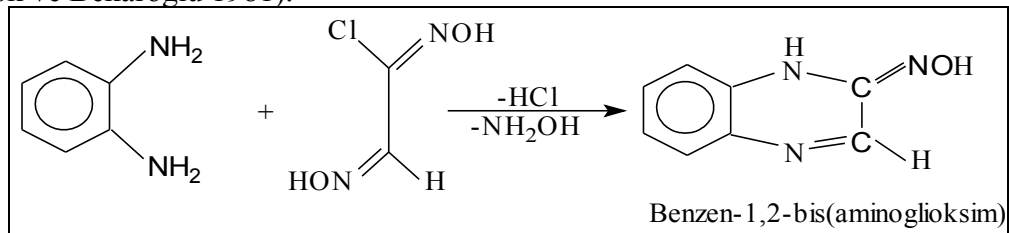
9- Oksimler açılme reaktifleri ile de reaksiyona girerek açıl türevlerini oluşturur. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü o-açıl yapısındadır. Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açıl türevlerini verir. *syn*-izomerinin açıl türevi, zayıf baz ile tekrar oksime dönüşmesine rağmen, *anti*-izomerinin açıl türevi nitril oluşturur.



10- Oksimlerin nitrolama reaktifleri ile olan reaksiyonunda etki, en çok karbon ve azot atomuna olur. Bu reaksiyonla oksimleri, ketonlara çevirmek mümkündür .

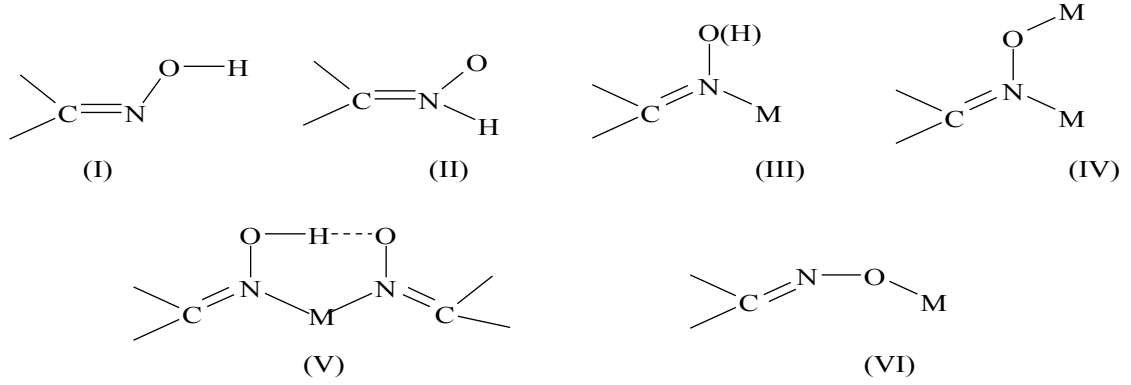


11- Yine bir *vic*-dioksim ligandı ve kompleksini elde etmek amacıyla bir mol o-fenilendiamine bir ve iki mol *anti*-klorogliksim ilave edilerek di ve tetra oksimlerin sentezi gerçekleştirilmek istenmiş ancak o-fenilendiamine oda sıcaklığında bir mol *anti*-klorogliksim ilavesiyle beklenen dioksim oluşmamış, aşağıda görüldüğü gibi bir monooksım olan, benzen-1,2-bis(aminogliksim) sentezi gerçekleştirilmiştir (Gök ve Bekaroğlu 1981).



2.5. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimlerin yapısının aşağıdakilerden hangisi olduğu 1952 yılına kadar tam olarak kararlaştırılamamıştır. Nötron difraksiyon çalışmaları ile O–H bağının varlığı kanıtlanmış (1.02°A) ve (I) yapısının gerçek olduğu anlaşılmıştır.



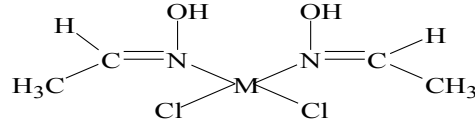
Şekil 2.5.1. Oksimlerin gerçek yapıları (I), önceden varsayılan yapıları (II) ve monooksim komplekslerinde bağlanma.

Oksimlerde koordinasyon N ve/veya O atomu üzerinden gerçekleşebilir. Bir çok komplekste bağlanmanın N atomu üzerinden olduğu görülür. (III) yapısında, (H) konjuge baz gibi davranır, verilebilir de verilmeyebilir. (IV) yapısında, aynı durum mevcuttur ayrıca H atomu köprü konumunda da olabilir. (V)'de bağlanma N ve O atomları üzerindedir ve yapıya sahip pek çok polinükleer kompleks mevcuttur. (VI) yapısında, metale bağlanma O atomu üzerindedir, bilinen bu tür kompleks sayısı azdır (Chakravorty 1974).

Monooksimler, sadece bir oksim grubu taşıyan bileşiklerdir. Asetaldoksim ve asetoksim monooksimlere örnektir. Hieber ve Leutert (1927) bu bileşiklerin Cu(II), Co(II), Ni(II) gibi metal tuzlarıyla $\text{M}(\text{oksim})_n \text{X}_2$ tipi kompleksler oluşturduklarını bulmuşlardır. Burada n=2 veya 4 ve X halojendir. Sadece birkaç kobalt (II) kompleksi (n=4 ve X: Cl) yüksek spin durumundadır. Bu yüzden monooksimlerle yapılan fizikokimyasal ve yapısal çalışmalar sınırlıdır (Chakravorty 1974).

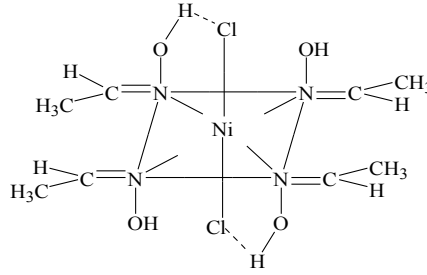


Şekil 2.5.2. Asetaldoksim ve Asetoksimin yapıları.



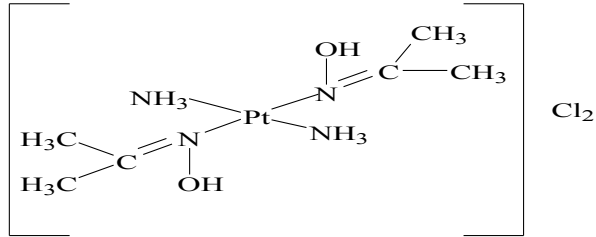
Şekil 2.5.3. M(Asetaldoksım)₂Cl₂ kompleksinin yapısı, M: Co(II), Cu(II), Ni(II).

Ni(asetaldoksım)₄Cl₂ kristalinin yapısı, X-ışınları çalışmaları ile belirlenmiştir. *trans*-NiN₄Cl₂ Yapısında NiN₄ kısmı düzlemsel, oksim grupları metale azot atomlarından bağlıdır. PMR spektral verilerine göre, oksim protonları koordine Cl atomları ile molekül içi hidrojen bağı yaparlar (Chakravorty 1974).



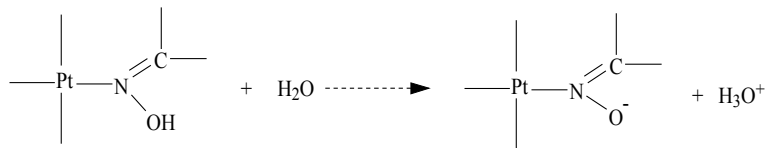
Şekil 2.5.4. Ni(asetaldoksım)₄Cl₂ kompleksinin yapısı.

Ayrıca, asetaldoksım ve asetoksım içeren düzlemsel Pt(II) kompleksleri de vardır. *cis*- ve *trans*-[Pt(NH₃)₂(asetoksım)₂]Cl₂, *trans*-[Pt(NH₃)₂(asetoksım)₂]Cl₂, [Pt(asetaldoksım)₄]Cl₂, [Pt(asetoksım)₄]Cl₂, [Pt(asetoksım)₃Cl]Cl ...v.b.



Şekil 2.5.5. *trans*-[Pt(NH₃)₂(asetoksım)₂]Cl₂ kompleks tuzu.

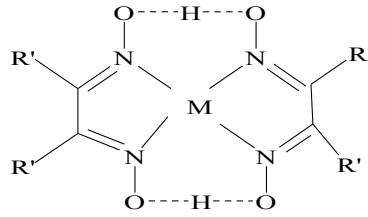
Bu kompleksler termodinamik olarak karşılığı olan amin komplekslerine göre daha kararsızdırlar ve disosiyasyon olarak protik asit gibi davranırlar. Nötr türler ve *trans*-olanlar daha kolay izole edilirler.



Şekil 2.5.6. Düzlemsel Pt(II) oksim komplekslerinin protik asit davranışı.

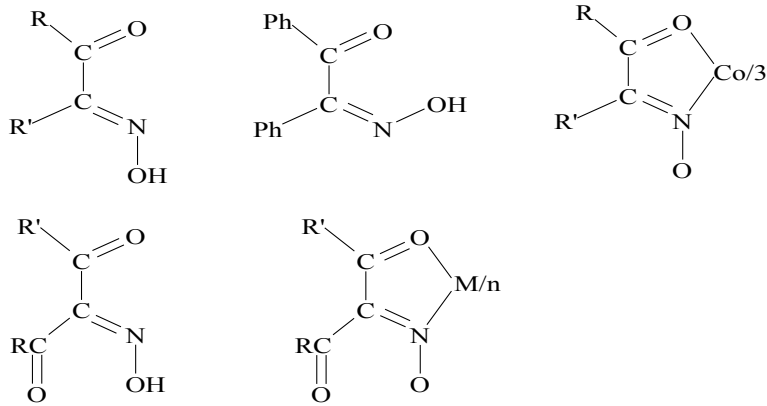
Bağlı konumda olan oksim, serbest oksimden çok daha asidiktir. Örneğin asetoksim için pK_a değeri 12 iken; $trans$ -[Pt(NH₃)₂(asetoksim)₂]Cl₂ için 25°C’ de $pK_{a1}=5.66$ ve $pK_{a2}=7.40$ ’dır (Chakravorty 1974).

vic-Dioksimler’in yapıları X-ışını çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Yapıların büyük bir kısmı düzlemseldir. Metale ve oksidasyon basamağına bağlı olarak aksiyal konumlara farklı ligandlar katılabilir. İdeal simetri D_{2h}’dir.



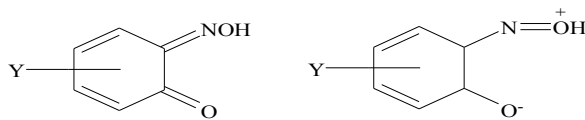
Şekil 2.5.7. *vic*-Dioksim metal komplekslerinin genel yapısı.

vic-Dioksimler, karbonil oksimlere dahildir. Şelat oluşturur. Aşağıda karbonil oksimlere ve komplekslerine örnek verilmiştir.



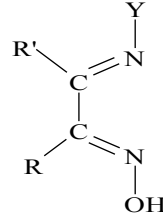
Şekil 2.5.8. Karbonil oksimler.

Kinonmonoksimler de karbonil oksimler sınıfındadır, 2-nitrosfenollerin tautomerleridir.



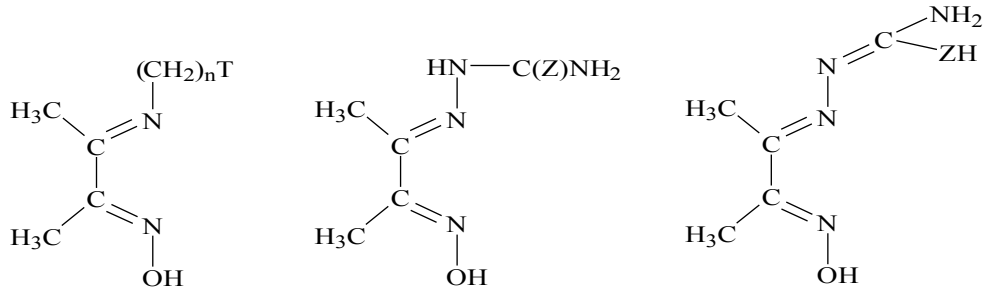
Şekil 2.5.9. Kinonmonoksimler.

İminoksimlerin iki dişli ligand olanları, Y: alkil, aril yada NH_2 olmak üzere aşağıdaki yapıdadır.



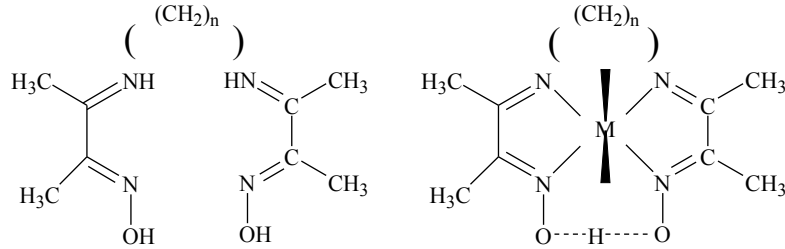
Şekil 2.5.10. İminoksimler.

Üç dişli ligand olanları; T: pridil, azot yada hidroksil oksijeni, Z: O, S yada Se olmak üzere, aşağıdaki yapıdadır.



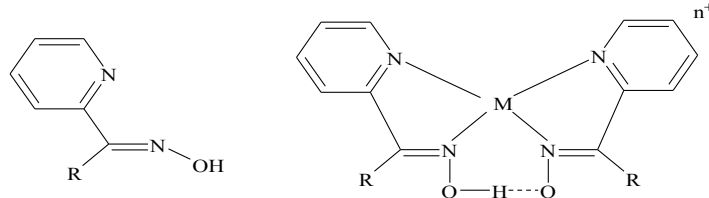
Şekil 2.5.11. Diasetilmonoksim tiyosemikarbazonu veya selenosemikarbazonu.

Semikarbazon komplekslerinde metale bağlanma oksim veya imin azotları üzerinden olur.



Şekil 2.5.12. Semikarbazonlar ve kompleksleri.

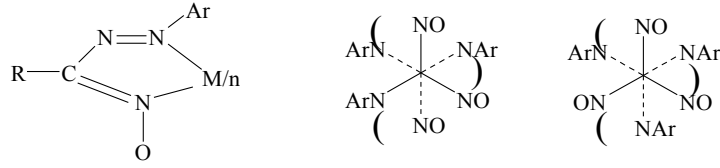
Dört dişli ligandlara örnek olarak, 2-piridinaldoksım verilebilir. 2-piridinaldoksım metale *syn*- formunda bağlanır. M: Fe(II), Co(II), Ni(II).



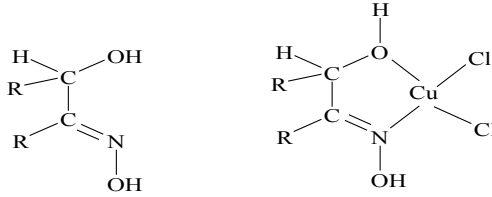
Şekil 2.5.13. Pridinaldoksım ve metal kompleksleri M: Fe(II), Co(II), Ni(II).

vic- Dioksimler, iminoksimler ve piridinoksimlerin üçü de α -diimin fonksiyonel grubu içerir, $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$. İzoelektronik azoimin fonksiyoneli ise arilazooksimlerdir.

Ar-N=N-C(=NOH)R , Co(II) tuzlarıyla tris Co(III) kompleksi verir. α -Asiloin oksimler, hidroksil oksimlere dahildir.

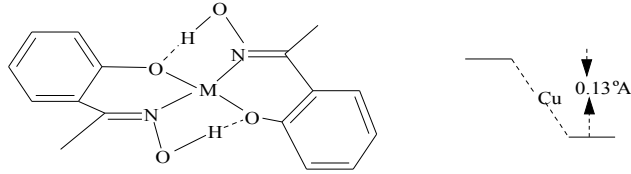


Şekil 2.5.14. Arilazooksimler ve kompleksleri.



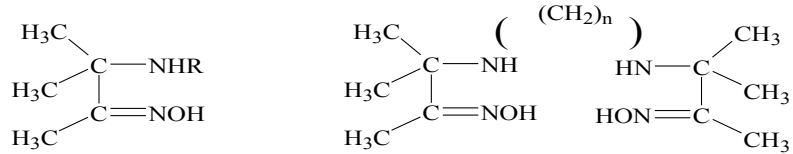
Şekil 2.5.15. α -Asiloin oksimler ve kompleksleri.

Salisaldoksimler, bis-salisaldoksimmetal(II) komplekslerini oluştururlar.



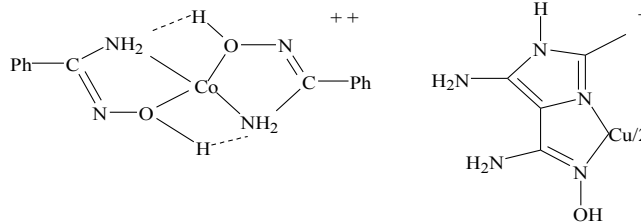
Şekil 2.5.16. Salisaldoksım kompleksleri M: Cu(II), Ni(II), Pd(II).

Aminoksimlere örnek olarak, iki dişli 2-metil-2-amino-2-bütanonoksimin yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.5.17. 2-Metil-2-amino-3-bütanonoksimin yapısı.

Amidoksimlere örnek olarak aşağıdaki yapıyı inceleriz (Chakravorty 1974).



Şekil 2.5.18. Amidoksimler ve kompleksleri.

2.6. Oksimler ve Komplekslerinin Diğer Bazı Reaksiyonları

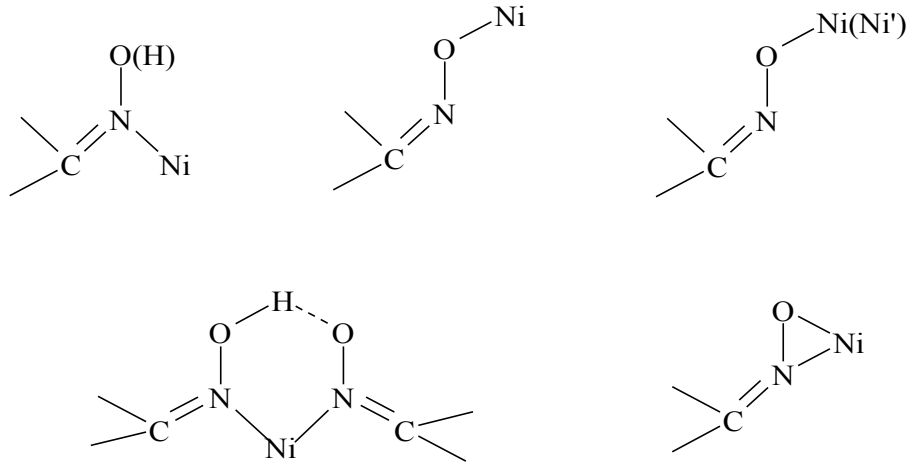
Oksimlerin tepkimelerini genel olarak özetlersek, nitrillere karşı protik nükleofiller olarak davranırlar (alkol ve aminlere benzer şekilde) ve oksimin –OH grubu nitrilin $C\equiv N$ bağına katılır.

Doymamış türlere (keton, olefin, allen v.b) nükleofil olarak etkirler ve nükleofilik katılma N yada O atomu üzerinden gerçekleşir.

Aldoksimler bir geçiş metaline bağlıken, koordine nitril dehidrasyon yada deoksijenasyon yoluyla aldimin ligandına dönüşebilir.

Oksimler zayıf oksoasitlerdir, bazlarla tepkimeye girer ve protonlarını kaybederler. Oksimlerin, metal iyonuna N atomu üzerinden bağlanması asidik karakterini artırır ve oksimato ligandının koordinasyona girmesini kolaylaştırır.

N-koordine oksimlerin ve oksim komplekslerinin prototropik asit-baz reaksiyonlarını ele alırsak, oksimler zayıf oksoasitler olarak yüksek pH'larda protonlarını kaybederler (Kukushkin ve ark, 1996).



Şekil 2.6.1. Oksimler ve oksimato türlerinin koordinasyon şekilleri.

Oksimlerin kompleks oluşturmaları durumunda asitliklerinde büyük ölçüde artış gerçekleşir. Bu; oksimlerin reaktifliğinin kompleks oluşumu ile değiştiğini gösterir. Asetoksimin, sudaki $pK_a=12.4$ ve asetaloksimin pK_a değeri ise 12.3'dür.

Serbest oksimler zayıf asidik özellik göstermektedir. Çizelge 2.6.1'de, Pt(II)'nin çeşitli oksim komplekslerinin potansiyometrik ölçümler ve 1H NMR spektroskopik çalışmaları sonucunda saptanan K_a değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.6.1.1. Bazı Pt(II) oksim komplekslerinin K_a sabitleri

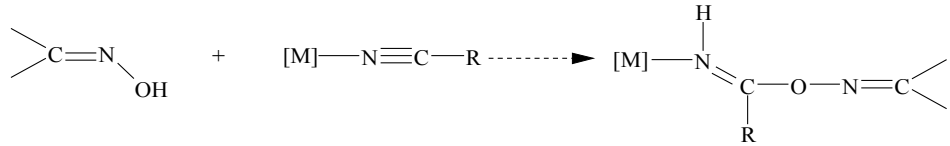
Kompleks	K_{a1}	K_{a2}
cis- [PtCl ₂ (Me ₂ C=NOH)(NH ₃)]	(1.0±0.1)x10 ⁻⁷	
cis- [PtCl ₂ (MeCH=NOH)(NH ₃)]	(1.0±0.1)x10 ⁻⁶	
cis- [PtCl ₂ (Me ₂ C=NOH)(Me ₂ SO)]	1x10 ⁻⁶	
trans- [PtCl ₂ (Me ₂ C=NOH)(Me ₂ SO)]	(2.0±0.1)x10 ⁻⁷	
cis- [PtCl ₂ (MeCH=NOH)(Me ₂ SO)]	1x10 ⁻⁵	
trans- [PtCl ₂ (Me ₂ C=NOH)(Me ₂ SO)]	(7.0±0.1)x10 ⁻⁷	
cis- [PtCl ₂ (Me ₂ C=NOH) ₂]	(7.4±0.8)x10 ⁻⁷	(3.6±0.9)x10 ⁻¹⁰
trans- [PtCl ₂ (Me ₂ C=NOH) ₂]	(8.6±0.9)x10 ⁻⁸	(4.1±1.0)x10 ⁻¹⁰
cis- [PtBr ₂ (Me ₂ C=NOH) ₂]	(9.3±0.1)x10 ⁻⁷	(9.2±3.0)x10 ⁻¹⁰
trans- [PtBr ₂ (Me ₂ C=NOH) ₂]	(1.4±0.2)x10 ⁻⁷	(4.7±1.3)x10 ⁻¹⁰
cis- [Pt(Me ₂ C=NOH) ₂ (NH ₃) ₂]Cl ₂	(2.7±0.2)x10 ⁻⁶	(7.3±0.8)x10 ⁻⁹
trans- [Pt(Me ₂ C=NOH) ₂ (NH ₃) ₂]Cl ₂	(2.2±0.2)x10 ⁻⁶	(4.0±0.4)x10 ⁻⁸
trans- [Pt(MeCH=NOH) ₂ (NH ₃) ₂]Cl ₂	(2.0±0.2)x10 ⁻⁵	(7.2±0.4)x10 ⁻⁶
cis- [Pt(Me ₂ C=NOH) ₂ (NH ₃) ₂]Cl ₂	2.9x10 ⁻⁶	saptanamadı
trans- [Pt(Me ₂ C=NOH) ₂ (NH ₃) ₂]Cl ₂	3.4x10 ⁻⁶	4.4x10 ⁻⁸
[PtCl(Me ₂ C=NOH) ₃]Cl	(2.8±0.1)x10 ⁻⁵	(4.2±0.2)x10 ⁻⁸
[PtCl(Me ₂ C=NOH) ₄]Cl ₂	(3.0±0.2)x10 ⁻⁴	(1.9±0.2)x10 ⁻⁴
[Pt(MeCH=NOH) ₄]Cl ₂	(1.5±0.4)x10 ⁻²	(1.6±0.1)x10 ⁻⁴

Kaynak: (Kukushkin ve ark. 1996).

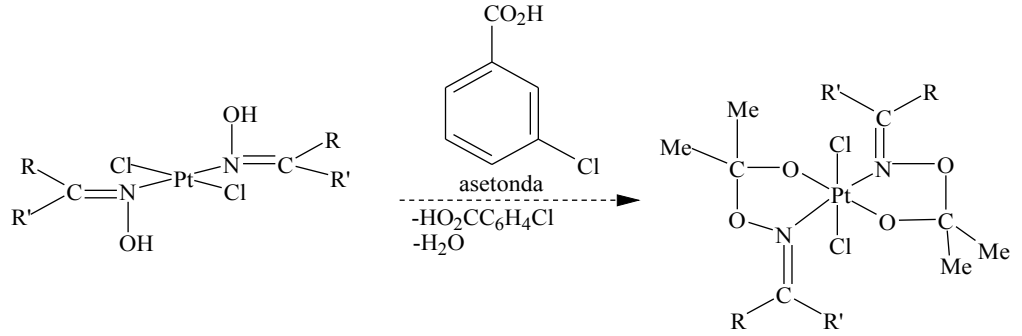
Çizelgedeki sonuçları yorumlarsak; katyonik komplekslerin asitliğinin, nötral komplekslerden ve aldoksim komplekslerinin asitliğinin, asetoksim ve türevlerinin asitliğinden daha fazla olduğunu söyleyebiliriz.

[PtCl₂(oksim)L], (L:NH₃) kompleksinde ligandın, kuvvetli π -alıcı özelliği olan dimetilsülfoksit (L:Me₂SO) ligandı ile yer değiştirmesi, koordine oksim ligandının asitlik sabitinin artmasına yol açar. [PtX₂(oksim)₂] kompleksinde ise; Br yerine Cl'un koordinasyonu asitliği artırır.

Ayrıca oksim ligandları, bir kompleksin yapısındaki koordine ikili ve üçlü bağlar içeren diğer ligandlara katılabilir. Bu tür reaksiyonlara örnek olarak, formaldoksimin O-H bağının C=N bağına katılması tepkimesini verebiliriz.



Oksimler ketonlara da katılabilirler:

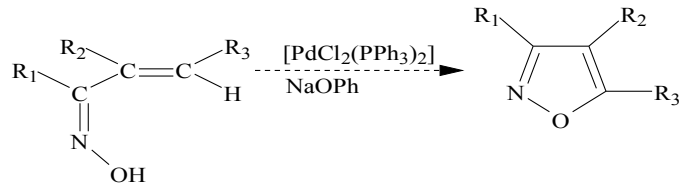


Ketoksim ligandları da alkol eliminasyonu ile nitril oluşturabilirler. Oksim ligandlarının oksidasyonu ile deprotonasyon ve bağlanma yada C atomuna nükleofilik saldırı ile nitrosoalkil türleri oluşur.

Oksimlerin metal komplekslerinin indirgen yada yükseltgen deoksimasyonundan aldehit ve ketonlar oluşur. Metal içerikli nitril, azavinildienimin yada μ -2 imid deoksijenasyonunda olası indirgenme ürünleri alkol ve aminlerdir.

Oksimleri diğer önemli reaksiyonları ise: Beckmann reaksiyonu, şelat oluşumu, oksimlerin N-sililaminlere hidrosilasyonu, izosiyanat ve aldehitlerin metal-oksimato bağına katılması reaksiyonlarıdır (Kukushkin ve ark. 1996).

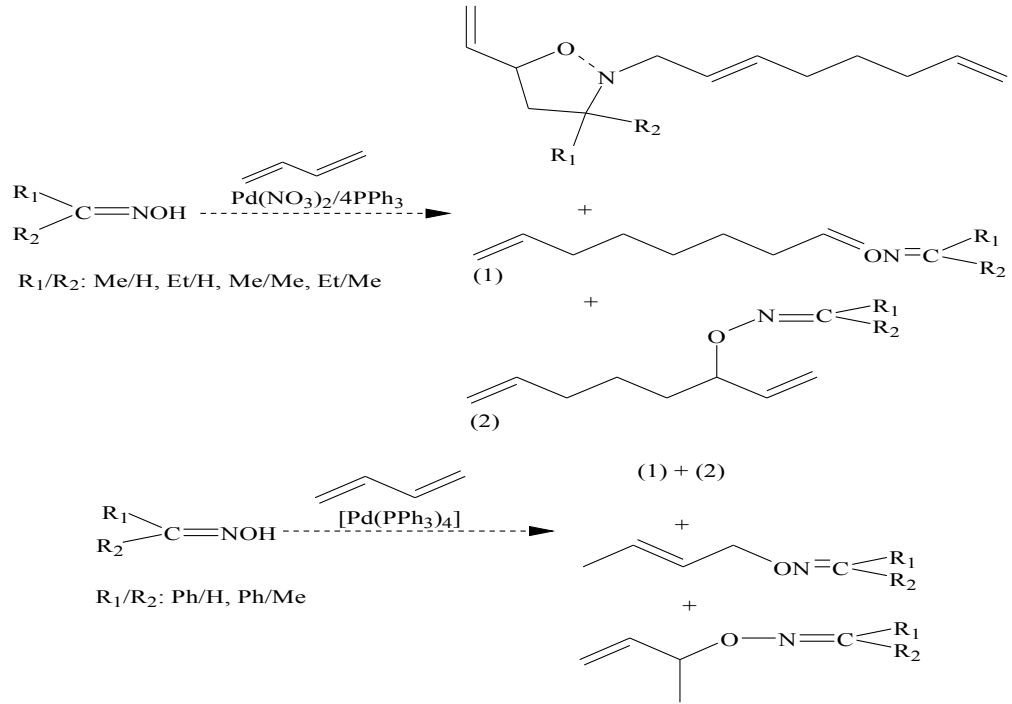
Oksimlerin, koordine olefin ve aren ligandlarına katılmaları yada alkilasyon ve arilasyon tepkimelerini ele alırsak, oksimlerin alkil halojenürlerle alkilasyonundan o-alkil eterler oluşur. N-alkilasyon bunu takip eden reaksiyondur. Bu tip reaksiyonlara örnek α - β doymamış oksimlerin, izoxazole dönüşümü verilir. R_1, R_2 : Ph, R_2 : H, R_1 : t-Bu, R_2 : H, R_3 : Ph, R_1 : Ph, R_2 : Me, R_3 : 'Pr.



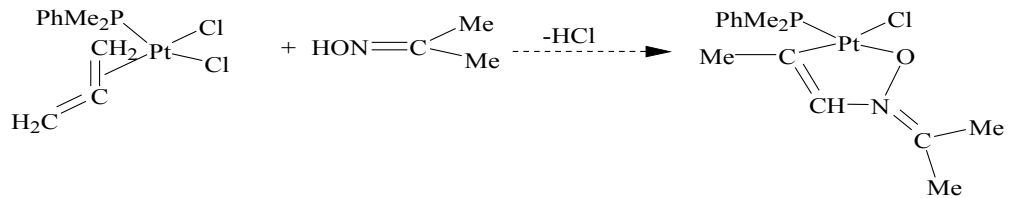
Bu reaksiyon için önerilen mekanizma; bidentat oksim ligandının N atomu ve olefinik grubunun koordinasyonu ardından, C=C kısmının elektrofilik aktivasyonu ve oksijen atomunun molekül içi nükleofilik saldırısı şeklindedir.

Şekil 2.6.3'de, oksimlerin Pd katalizli alkillenme reaksiyonu Şekil 2.6.4'de asetoksimin, Pt kompleksindeki allene katılma reaksiyonu görülmektedir. Reaksiyon; azot atomuna nükleofilik saldırı ardından, 1-3 H kayması ve son olarak halka kapanması

şeklinde gerçekleşir. Allenin elektrofilik ve oksimin nükleofilik özellikleri reaksiyonun gerçekleşmesinde etkilidir (Kukushkin ve ark 1996).

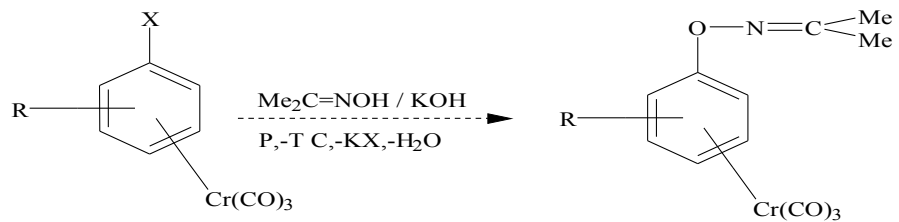


Şekil 2.6.2. Oksimlerin Pd katalizli alkillenme reaksiyonu.



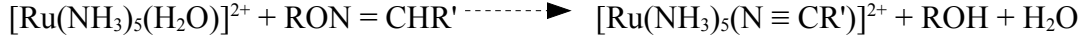
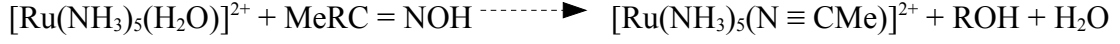
Şekil 2.6.3. Asetoksimin, Pt kompleksindeki allene katılma reaksiyonu.

Bir diğer örnekte $[\{\eta^6\text{-}(\text{R})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Cr}(\text{CO})_3]$ kompleksindeki halojenarenler, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kısmını elektrofilik olarak aktive ederler ve asetoksimle reaksiyonu sonucu o-ariloksimler oluşur.



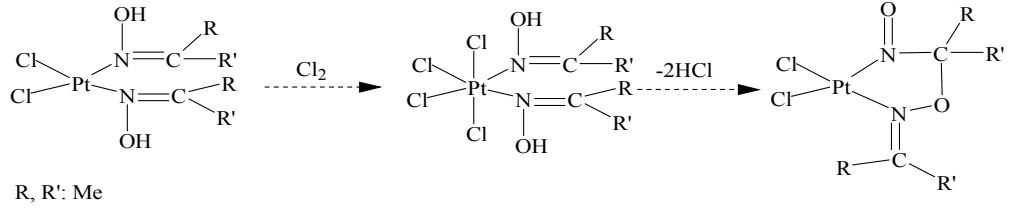
Şekil 2.6.4. Asetoksimden o-ariloksim oluşumu tepkimesi.

Oksimler; aldoksimlerin dehidrasyonu yada ketoksimlerden alkol (ROH) eliminasyonu ile elde edilebildiklerinden, C–C bağının kopması ile nitrillerin sentezi için çıkış maddesi olarak kullanılabilirler.



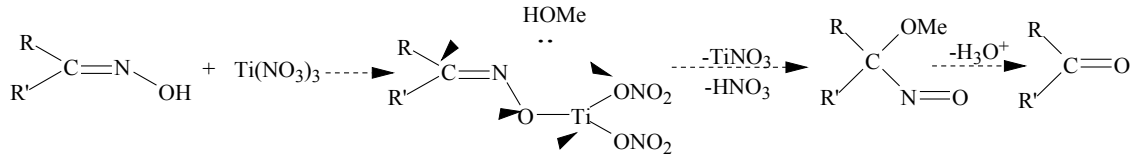
R : – C(=O)Me , – C(=O)Ph , – CH(OH)Ph

Metal iyonuna bağlı oksimlerin oksidasyonu mümkündür. Koordine oksimin nitrosoalkil ligandına oksidasyonu ile ilgili olarak aşağıdaki tepkimeyi incelersek, bir ketoksimin nitroso türevine dönüşümünü görürüz (Kukushkin ve ark 1996).



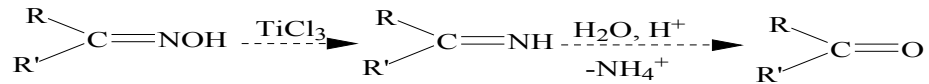
Şekil 2.6.5. Bir ketoksimin nitroso türevine dönüşümünü tepkimesi.

Oksimlerin karbonil bileşiklerine doğrudan hidrolizi çok yavaş bir tepkimedir ve tercih edilen bir proses değildir. Alternatif yollardan biri oksidatif reaksiyonlardır. Bu amaçla kullanılan oksidantların başında yüksek değerlikli metal iyonları gelir.



Şekil 2.6.6. Oksimlerin oksidatif deoksimasyon prosesi.

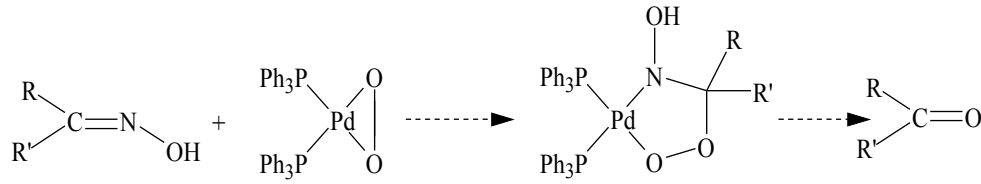
Ti(III) iyonu ılımlı, spesifik ve efektif bir indirgendir. Titan, oksijene olan kuvvetli ilgisinden dolayı, nitro ve nitroso bileşikleri, aromatik ve alifatik N-oksitler, azo bileşikleri ve oksimler için kuvvetli bir indirgendir.



Burada; TiCl_3 doğrudan oksimin C=N bağını indirgemez fakat, oluşan iminin düşük pH'larda hidrolizi keton verdiği için, bu iyi bir indirgeme prosedir. Benzeri reaksiyonlar Sm(II), Cr(II), V(II), Co(I) ve Ti(II) ile de gerçekleştirilebilir.

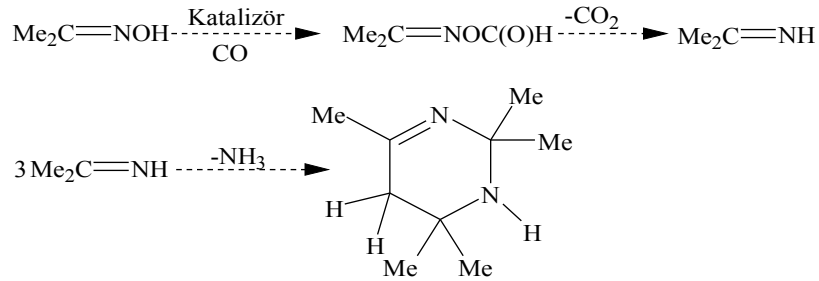
Çeşitli aldoksim ve ketoksimler, analog keton ve aldehitlere metanol içerisindeki Te(II) nitratla muamele edilerek de yükseltgenirler. Reaksiyon hızlıdır ve oda sıcaklığında 1–2 dakikada gerçekleşir. Benzer yükseltgenmelerin Bi(V), Cr(VI), Mn(III), Mn(VII), Fe(III), Co(III), U(VI), Ce(IV), Np(VI) ve Am(V) ile de yapılabildiği rapor edilmektedir (Kukushkin ve ark 1996).

Bir diğer oksidatif deoksimasyon prosesi ise aşağıdaki gibidir. Ketoksim, ketona dönüşür ve bu reaksiyon bir 1-3 polarsiklokatılma reaksiyonudur. Alkil, aril, benzoil oksimler $[PdO_2(PPh_3)_2]$ katalizi ile bu tür reaksiyon verirler.



Şekil 2.6.7. Oksimlerin $[PdO_2(PPh_3)_2]$ katalizli oksidatif deoksimasyon prosesi.

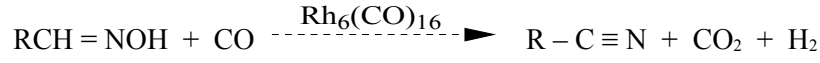
Ketonlardan türeyen oksimler ($Ar_2C=NOH$, $ArMeC=NOH$), oksidatif deoksimasyonla ketonlara dönüşürler. Aldoksimler aldehit $Ar(H)C=NOH \rightarrow Ar(H)C=O$, nitril $ArC=N$ ve karboksamidlere $ArC(=O)NH_2$ dönüşürler. Reaksiyonun radikalik mekanizma üzerinden yürüdüğü tahmin edilir (Kukushkin ve ark 1996).



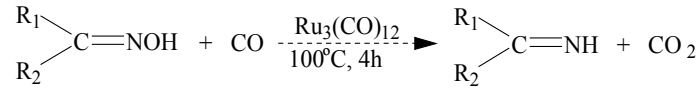
Şekil 2.6.8. Ketoksimin imine indirgenmesi reaksiyonu.

Ketoksimin imine indirgenmesi reaksiyonunda, kararsız $Me_2C=NOHC(O)H$ ara ürünü oluşur ve CO_2 ayrılması ardından; amonyak eliminasyonu sonucu trimerizasyon gerçekleşir. Bu reaksiyonda ketoksimlerin imine indirgenmesinde; katalizör olarak $[Ru_2(CO)_4(\mu^2-\eta^2-Me_2C=NO)_2(Me_2C=NOH)_2]$ kompleksi kullanılmış; asetonoksim CO ile 2,3,4,5 tetrahidro-2,2,4,4,6 pentametilpirimidin, CO_2 ve NH_3 vermek üzere deoksijenasyona uğramıştır. Aynı reaksiyon $PhMeC=NOH$ ile gerçekleştirildiğinde; $PhMeC=NH$ elde edilmiştir.

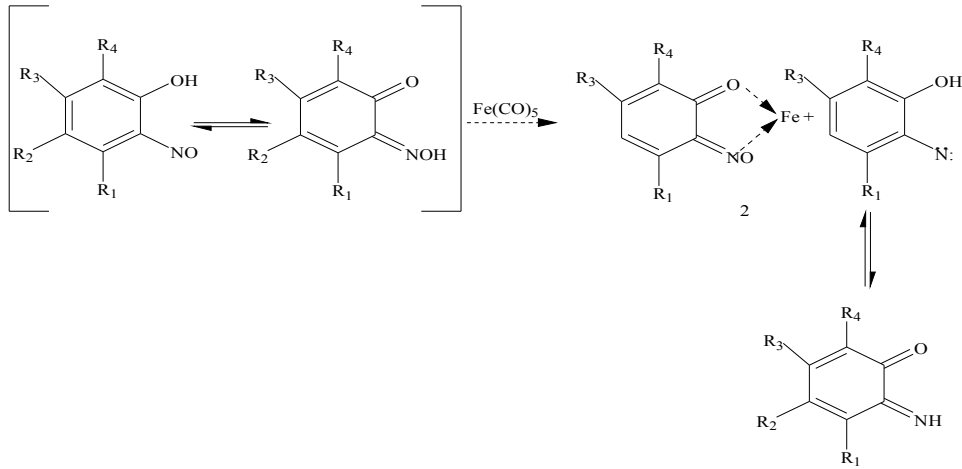
Oksimlerin indirgenmesinde, metalkarbonillerle deoksijenasyon kullanılan bir yöntemdir. Aldoksimlerin deoksijenasyonu ile ise nitriller oluşur.



$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ salkımının aksine $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ve $\text{Fe}(\text{CO})_5$ salkımlarının, aldoksimlerin indirgenmesindeki katalitik etkisi zayıftır. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 'nin, CO varlığında ketoksimlerin ketiminlere indirgenmesinde kuvvetli bir katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir; R_1 / R_2 : Ph / Ph , Ph / Et , nBu / nBu (Kukushkin ve ark 1996).



Diğer geçiş metalleri komplekslerinin katalitik etkilerinin bu derece kuvvetli olmadığı rapor edilmektedir. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kullanılarak nitrosofenollerin kinonmonoksimlere ve parakinonmonoksimlerin de 4,4'-dihidroksiazobenzene indirgendiği rapor edilmektedir. Düşük değerlikli metal karbonilleri ve diğer organometalik bileşikler dışında, inorganik kompleksler ve düşük/orta değerlikli metal iyonları da oksimleri indirgemede kullanılabilir (Kukushkin ve ark 1996).

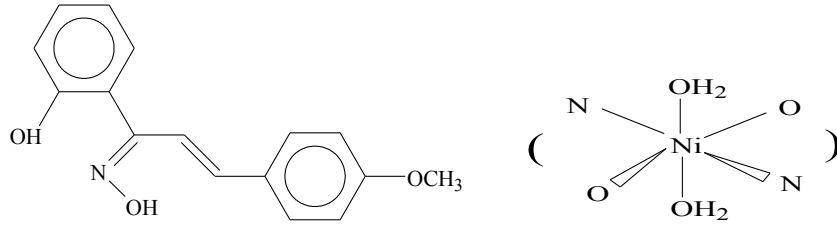


Şekil 2.6.9. Oksimlerin metalkarbonillerle deoksijenasyon prosesi.

Bir diğer reaksiyon; *vic*-dioksim komplekslerinin Lewis asitleri ile chlatroşelatlar oluşturmasıdır. Multisiklik ligand sistemi, metal iyonunu kuşatır. Bu tür reaksiyonlar komplike süstitüsyonlardır. Örneğin; $^{99}\text{TcO}_4^-$ iyonunun dimetilglioksimle ve SnCl_2 ile EtOH/HCl'de tepkimesi sonucu aşağıdaki kompleks oluşur. Dioksimato komplekslerinin bunun dışında Sn(IV), Ti(IV), Al(III), Ge(IV), B(III) ve Si(IV) ile çalışmaları yapılmıştır (Kukushkin ve ark 1996).

2.7. Oksimler ve Komplekslerinin Yapı Analizi

Geçiş metallerinin oksim komplekslerini karakterize etmede spektroskopik yöntemler sıkça kullanılır. Kompleksleri incelemede çoğu zaman UV–VIS spektrumları tek başına yeterli bilgi verebilmektedir. Örneğin; Ni(II) kompleksinin 2-hidroksi-4-metoksi-metilkalkon oksim ile oluşturduğu kompleksin oktahedral yapıda olduğunu UV–VIS spektrumundan çıkarmak mümkündür.



Şekil 2.7.1. 2-hidroksi-4-metoksi-metilkalkon oksim ve Ni(II) kompleksi.

Oktahedral kompleksin UV–VIS spektrumu, tetrahedral yada kare düzlem yapıdaki kompleksin spektrumundan farklıdır. Benzer şekilde Ni(II)'nin alifatik bir asiloin oksimle oluşturduğu kompleksin kare düzlem yapıda olduğu rapor edilmiştir (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

IR spektroskopisi, metal-oksım kompleksleri yapı analizlerinde aydınlatıcı olur. –OH titreşim bandlarının yerleri ve şiddetleri kompleksteki köprülü molekül içi hidrojen bağlarının oluşumu ile ilgili bilgi verir. Salisilaldoksım kompleksinin kuvvetli molekül içi hidrojen bağları oluşturduğu, IR spektrumunun yorumlanmasıyla anlaşılmıştır.

Oksimlerin IR spektrumunda üç tür hidrojen köprüsü piki görülür: 3300-2900 cm^{-1} 'de polarize hidrojen köprüsünün karakteristik keskin bandı (a), 3450 cm^{-1} 'de nitro grubuna bağlı hidrojen köprüsünün keskin bandı (b) ve 3400-2400 cm^{-1} 'de polarlığı düşük hidrojen köprüsünün karakteristik geniş bandı (c) (Nakamoto ve Mccarty 1968).

Çoğu metal-oksım kompleksleri (c)'deki türde hidrojen köprüleri oluştururlar. Oksim ligandına elektrofilik ve nükleofilik süstitüsyonların etkisi büyük ölçüde –OH bantlarından gözlenir, bu süstitüsyonlar hidrojen bağının sağlamlığını arttırıcı yada azaltıcı yönde etki gösterebilir. Süstitüe olan grupları sağlamlatırıcı etkilerine göre sıralarsak: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$ şeklindedir. Bu sıralama hidrojen bağıyla bağlı oksijen atomunun elektron yoğunluğunun değişimi ile açıklanır (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

Oksimlerin IR spektrumunda 3130–3300 cm^{-1} 'de görülen –OH gerilme titreşim bandları seyreltik çözeltilerde ve gaz fazda 3600–3500 cm^{-1} 'de görülür. Bunun nedeni ise, –OH grubunun serbest olmasıdır (Koçak ve Bekaroğlu 1984). *vic*-Dioksimlerdeki –OH grupları birbirine göre üç farklı konumda bulunabilir.

anti- Formundaki oksimlerde, –OH gerilme absorpsiyonunun *amphi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekanslarda bulunduğu gözlenir. *vic*-Dioksim komplekslerinin IR spektrumlarında, hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle –OH titreşimleri; 2350 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} civarına kaymaktadır (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Koçak ve Bekaroğlu 1985).

Oksimlerin IR spektrumunda C=N grubunun absorpsiyon piki 1700–1500 cm^{-1} civarında gözlenir. C=N bağının gerilim frekansının değişimi de metal–oksim komplekslerinin metal–ligand bağının sağlamlığını yorumlamada önemli bir parametredir. Oksimler geçiş metalleri ile hem σ verici hem de π alıcı etkileşime girerler. C=N bağındaki gerilim; σ donör bağının kuvveti, π metal–ligand geri bağının varlığı ve moleküller arası hidrojen köprüsünün etkisi ile açıklanır. Kompleksin sağlamlığı arttıkça, C=N bağının titreşim frekansı daha büyük dalga numaralarına kayar (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde C=N gerilme absorpsiyonu 1685–1650 cm^{-1} civarında görülsede, *vic*- dioksimlerde söz konusu gerilme absorpsiyonu 1600 cm^{-1} yakınlıklarına kadar kayabilir. *anti*-Glioksimlerde C=N titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkezi simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelmektedir. Bu değer *anti*-kloroglioksim molekülü için 1626–1592 cm^{-1} civarında bir dublet şeklindedir.

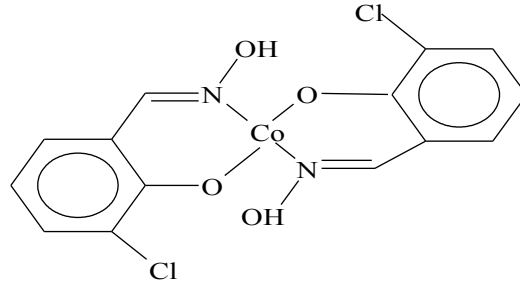
Konjuge C=N grubuna sahip bileşiklerde C=N bandı daha düşük frekanslara kayar ve α konumunda kükürt atomu bulunması bu kaymayı daha da artırır. Literatürde çok az sayıda bulunan dioksim bileşiklerinde kükürt atomuna bağlı C=N bağı konjuge olmayan çeşitli bileşikler için incelenmiş ve dioksimlerde C=N absorpsiyonunun oksimlere nazaran daha düşük frekansta olduğu tespit edilmiştir (Smith 1966, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

Dimetilglioksim komplekslerinde C=N bağı halkanın bir bölümünü oluşturur. Kompleks oluşumundan sonra C=N bağına ait titreşimde gözlenen kayma geri bağlanmanın etkisi ile açıklanır.

Metal iyonunun iyonlaşma potansiyelindeki azalma metalden liganda doğru elektron akışını kolaylaştırır. Bundan dolayı geri bağlanma etkisinin artışıyla, merkez metal iyonuna ait bağ yapmamış d elektronlarının şelat halkasında daha fazla konjugasyona girmesi sağlanır. Bu da C=N titreşim frekansının azalmasına neden olur (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

Oksimlerde çift bağa komşu N–O gerilme absorpsiyonu $970\text{--}925\text{ cm}^{-1}$ civarında şiddetli olarak gözlenir. N–O gerilim frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli ölçüde değişiklik göstermez fakat; oksim grubuna bağlı sübstüentlerin niteliğine göre değişim gösterir. Dimetilglioksim için bu değer 1000 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir (Gül ve Bekaroğlu 1982).

Manyetik süssetebilibite ölçümleri ile hesaplanan manyetik moment büyüklükleri yardımıyla geçiş metallerinin hidroksim komplekslerinin elektronik konfigürasyonları, bağlanma mekanizmaları ve ligand alan parametreleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu teknik pek çok Ni(II) yüksek ve düşük spin komplekslerinin teşhisinde kullanılmıştır.



Şekil 2.7.3. Bis (2-hidroksi-3-klorobenzaldoksim)Co(II) kompleksi.

Manyetik süssetebilibite ölçümleri yoluyla hesaplanan manyetik moment değerleri yardımıyla halojen içeren 2-hidroksi-asetofenon oksim Co(II) kompleksinin 3-kloro türevinin yüksek ve düşük spin yapılarının tanımlandığı rapor edilmektedir (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

Metal-oksım komplekslerinin yapı analizinde manyetik süssetebilibite ölçümünün kullanılmasına bir diğer ilginç örnek de Cu(II)-asiloin oksım sistemidir. Bu kompleks amorf yapısı ve organik çözücülerin büyük bir kısmında çözünmemesi nedeniyle X-ışını ve molekül ağırlığı tayin yöntemleriyle sağlıklı bir şekilde analiz edilememektedir. Manyetik süssetebilibite ölçümleri bu tür komplekslerin oda sıcaklığında $0.74\text{--}0.80\text{ BM}$ arasında manyetik moment değerlerine sahip olduklarını göstermektedir.

Bu sonuçlar, organik polimer komplekslerini katalizleyen bakır atomları arasında antiferromanyetik etkileşimlere dikkati çekmektedir. Her oksijen atomunun iki bakır atomu arasında köprü olduğu ve komşu oksim ligandının metale tesiri ile koordinasyonun mümkün olduğu yapılar tespit edilmiştir.

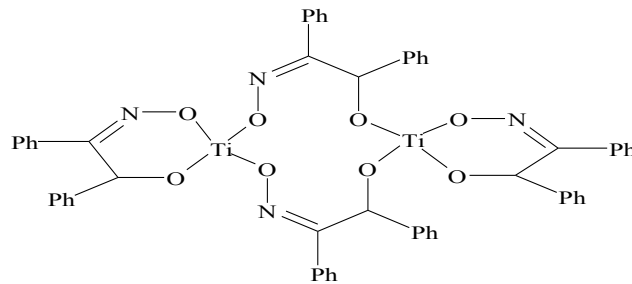
Pek çok geçiş metalinin oksim komplekslerinde ölçülen manyetik moment değerleri farklı yapılar arasında çok küçük değişimler göstermektedir. Örneğin; Cu(II) oksim kompleksleri için 1.7-1.8 BM arası manyetik moment değeri hem düzlemsel, hem de tetragonal simetrideki yapıyı karakterize etmektedir çünkü; 1.9-2.2 BM'luk manyetik moment değeri tetrahedral yapıyı işaret eder (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

Kütle spektrometrisi, metal şelat komplekslerinin karakterize edilmesinde oldukça etkili bir yöntemdir. Geçiş metalleri oksim komplekslerinin yapı analizinde ise çok fazla kullanılmamıştır. Literatürde yapı analizi kütle spektrometresi ile gerçekleştirilen sadece birkaç kompleks rapor edilmiştir (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

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

$^1\text{H-NMR}$ (PMR) tekniği kompleksteki hidroksil protonları ile ilgili detaylı bilgi verebilmekte ve komplekse ait IR spektrometresi ile birlikte değerlendirildiğinde mevcut hidrojen bağlarının yapısı tam olarak anlaşılabilir.

Literatürde farklı sübstitüentli salisaldoksim ve naftaldoksim Ti(IV) kompleksleri bu yöntemle incelenmiş ve her seferinde koordinasyon esnasında sadece oksim ligandının fenolik protonunun verildiği anlaşılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda α -benzoil oksim için aşağıdaki bağlanma mekanizması önerilmiştir. Yapının Ti-O bağları içeren altı üyeli halkadan oluştuğu ve C=N gruplarının koordinasyona doğrudan katılmadığı düşünülmüştür. Önerilen yapı Şekil 2.7.4'de görülmektedir.



Şekil 2.7.4. α -Benzoil oksim Ti(IV) kompleksinin yapısı.

Daha sonra altı üyeli halkalarla mono oksimato ve beş üyeli halkalarla bis oksimato Cu(II) komplekslerinin yapı analizi de bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde de hidroksil ve oksim protonlarının PMR değerlerinden yararlanılmıştır (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

¹H-NMR spektrumu yardımıyla, aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- olarak adlandırılan iki farklı yapının olduğu, tam olarak belirlenebilmiştir. Çeşitli spektrumlarda –OH protonuna ait kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde ortaya çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun birlikte gerçekleşmesi *syn*- ve *anti*- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilmektedir. Oksijen atomuna yakın olması nedeniyle, *syn*- formundaki aldehit protonunun paramanyetik bir kaymaya sebep olacağı ve daha zayıf alandaki multipletin *syn*- yapısına ait olması gerektiği kanaatine varılmıştır. Her iki kimyasal kaymanın integral eğrileri karşılaştırılarak, izomerlerin konsantrasyonlarını saptamak mümkün olmuştur (İrez ve Bekaroğlu 1983).

vic-Dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında, ¹H-NMR tekniği özellikle yararlı olmaktadır. *anti*-Dioksimlerde, –OH piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-Dioksimlerde O–H---N hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylelikle, –OH protonları için iki tane singlet görülmektedir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Bekaroğlu 1990).

Simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*- dioksimlerde, –OH protonları iki ayrı singlet halinde görülür. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi monosüstitüe glioksimlerde, aldehit protonuna komşu –OH protonu süstitüe oksimlerde bulunan –OH protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır (Koçak ve Bekaroğlu 1985).

Amidoksimlerde oksim grubuna komşu NH protonu diaminoglioksimde 5.93 ppm'de (Ertaş ve ark. 1987), N-fenilaminoglioksimde 7.7 ppm'de (İrez ve Bekaroğlu 1983), N-N'bis(4-benzo-(25-crown-5)) diaminoglioksimde 8.2 ppm'de (Chakravorty 1974), N-(2-pridilmetil)aminoglioksimde 8.17 ppm'de ortaya çıkar (Koçak ve Bekaroğlu 1985).

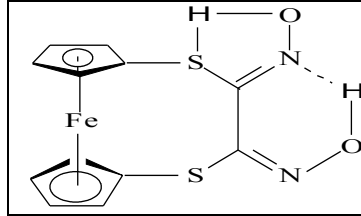
Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar Kleinpehn ve arkadaşları (1967) tarafından detaylı bir şekilde incelenmiştir. 60 oksim bileşiğinin DMSO-d₆ çözeltisinde alınan ¹H-NMR spektrumlarındaki –OH rezonansı, oksim

gruplarına bağlı süstitüentlere göre karakteristik olan değerler gösterilmiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen –OH kimyasal kaymaları 11-10 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde ise 12.5-11 ppm arasında değerler ölçülmüştür (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

anti-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle ¹H-NMR spektrumunda hidroksil protonu çok zayıf alana kayar (16-17 ppm).

vic-Dioksimin N ve O grupları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona katılmayan –OH grubu serbest ligandinkine yakın bir kimyasal kayma değerine sahiptir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Bekaroğlu 1990).

Çeşitli makrosiklik halkalar içeren çok sayıda *vic*-dioksim bileşiklerinden genellikle en kararlı olan *anti*- formu izole edilebilmiştir. Diğer taraftan ditiyoferosenofen grubu içeren *vic*-dioksimlerde, azot atomu üzerinde hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle, altılı bir halka oluşumu *amphi*- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form elde edilmiş ve az miktarda *anti*- formuna rastlanmıştır. Nitekim bu bileşiğin *amphi*- izomerinin ¹H-NMR spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bantlarının yanı sıra D₂O ile 13.28 ppm’de kaybolan pik, –OH protonu için karakteristiktir (Ertaş ve ark. 1986, 1987).



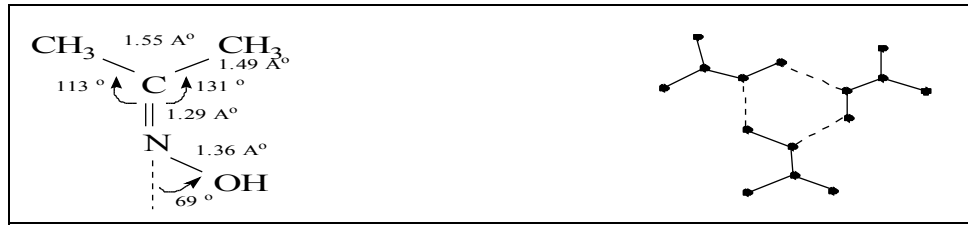
Şekil 2.7.5. amphi-1,4-ditia-2,3-bis(hidroksimino)[4](1,1)ferrosenofen.

Elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi yöntemi, literatürde az sayıda metal-oksim kompleksinin yapı analizinde kullanılmıştır. Bu komplekslerden, Pd(II)’nin 2-hidroksil-1-naftaldoksim kompleksi dışındakilerin tamamı aromatik orto-hidroksimlerin Cu(II) kompleksleridir. Bu yöntemle çeşitli 2-hidroksil-5-metilalkilfenon oksimlerin Cu(II) komplekslerinin kararlılık sırası süstitüente bağlı olarak: CH₃>C₂H₅>C₃H₇ şeklinde saptanmış, farklı halojen süstitüentleri içeren ve kuvvetli σ ve π metal-ligand bağına sahip Cu(II) kompleksleri incelenmiş, yapıları aydınlatılmıştır ve elde edilen verilere dayanarak 2-hidroksil-1-naftaldoksimin Pd(II) kompleksinin diamanyetik olduğu rapor edilmiş, bu kompleksler için kare düzlem yapı önerilmiştir (Khanolkar ve Khanolkar 1979).

Geçiş metallerinin oksim komplekslerinin yapı analizinde X-ışınları analizi yöntemi literatürde salisaldoksim ligandları içeren komplekslere uygulanmıştır.

Bağ uzunluklarının hesaplanması ile bu tür komplekslerin çoğunun *trans*- ve kare düzlem yapıda oldukları, kuvvetli molekül içi hidrojen köprüleri oluşturdukları anlaşılmıştır. Bununla beraber metal atomu, oksim azotu ve oksim oksijeninin fenil gruplarının yer aldığı iki paralel düzlem arasında koltuk şeklinde olduğu ve oluşan tüm komplekslerde σ uzaklığının $0.05\text{--}0.13\text{Å}$ olduğu rapor edilmektedir (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

Oksimlerin yapıları X-ışınları kristalografi yöntemiyle incelendiğinde, kovalent yarıçap elektronegativite değerleri göz önüne alınarak yapılan hesaplamalarda bağ uzunlukları; C=N için 129 pm, N-O için ise 136 pm bulunmuştur. C=N bağı için ölçülen değer genellikle, hesaplanan değere göre ± 2 pm'lik bir sapma göstermektedir. N-O bağı için hesaplanan değer ise, saptanan uzunluktan % 2-5 oranında daha kısa bulunmuştur. C-N-O bağ açısında, $111^\circ\text{--}114^\circ$ arasındadır (Koçak ve Bekaroğlu 1985).



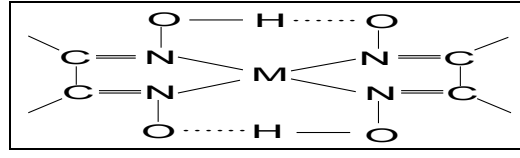
Şekil 2.7.6. Asetonoksimin bağ uzunlukları, bağ açıları ve molekül dışı hidrojen bağları.

Çizelge 2.7.1. Bazı oksimlere ait bağ açıları ve bağ uzunlukları

MADDE	C=N (pm)	N-O (pm)	C-N-O (°)
Asetoksim	129.0	136.0	111
Glioksim	128.4	139.7	111
Dimetilglioksim	127.0	138.0	114
Sikloheksan-1,4-diondioksan	127.6	141.1	112
Diaminoglioksim	127.6	140.8	110.25

Kaynaklar: Chakravorty 1974, Keeney ve Ossea-Asare 1984.

Günümüzde *vic*-dioksimlerin yapıları yaygın olarak X-ışınları kristalografi yöntemi ile aydınlatılmaktadır. Bu komplekslerde Şekil 2.7.7'de görüldüğü gibi genel olarak metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir. Oluşan moleküller arası hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını artırır ve çözünmelerini engeller.



Şekil 2.7.7. *vic*- Dioksim komplekslerinde kare düzlem yapı.

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. X-ışınları analizi ile iki oksijen atomu arasındaki uzaklık 224 pm olarak ölçülmüştür. Bu tür komplekslerde C=N ve N-O bağ uzunlukları sırasıyla, 130 pm ve 134 pm olarak bulunmuştur. Bu değerler serbest oksim ligandlarıyla karşılaştırıldığında, N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonucu oldukça kısaldığı, C=N bağ uzunluğunun ise pek fazla değişmediği görülmüştür.

Mössbauer spektroskopisi yöntemi ise literatürde sadece birkaç demir-oksım kompleksini karakterize etmek için kullanılmıştır fakat; nükleofilik ve elektrofilik süstitüsyonların ligandın π -asit özelliğine etkilerinin anlaşılmasında oldukça faydalı bir tekniktir. Daha çok metal-ligand geri bağının yapısının anlaşılmasında yararlı olur. Demir-oksım komplekslerinin anlaşılmasında oldukça açıklayıcı olmasına karşın, diğer geçiş metallerinin komplekslerine uygulama alanı kısıtlıdır.

Geçiş metallerinin oksim komplekslerini karakterize etmek için çeşitli grafiksel teknikler kullanılır. Bunlardan biri Bjerrum-Calvin pH titrasyonudur. Bu yöntemle metal-ligand ve proton-ligand kararlılık sabitleri hesaplanabilir. Burger (1965) bu yöntemi kullanarak iki değerli çeşitli geçiş metallerinin salisaldoksim, 5-kloro ve 5-nitro türevlerinin kararlılık sabitlerini hesaplamıştır. Bu sonuçların geneline bakıldığında $\log K_2 > \log K_1$ olduğu görülmüştür. Aynı sonuç, bazı 2-hidroksi-alkilfenon oksim bileşiklerinin geçiş metalleri komplekslerinde de gözlenmiştir. Burger, komplekslerin kararlılığındaki artışın oksim ligandları arasında molekül içi hidrojen köprülerinin oluşumunun sonucu gerçekleştiğini açıklamıştır.

Bu gözlemlere dayanarak tüm geçiş metallerinin hidrosim kompleksleri için, $\log K_1 > \log K_2$ olduğunu söylemek mümkün değildir, diğer kararlılık parametrelerinin etkilerini de göz önünde bulundurmak gerekir.

Bunun dışında mol oranları, çeşitli stokiyometrik analizler ve farklı titrimetrik metodlarla bu tür komplekslerin yapıları hakkında fikir edinilebilir (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

2.7.1. Oksimler ve Komplekslerinin IR Değerleri

Çizelge 2.7.1.1. Allilaminin ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$) IR spektrumundaki değerler(cm^{-1})

Grup	Gaz fazda ölçülen	Kr/Xe çözeltide
-NH ₂		
Simetrik ger.	3349 - 3344	3330 - 3324
Deforme	1623 - 1626	1617 - 1616
Salınım	780 - 788	784 - 792
Asimetrik ger.	3414 - 3406 - 3413 - 3411	3402 - 3397
Dönme	1320 - 1307 - 1274	1263
Bükülme	274 - 245 - 252 - 233	274 - 243 - 252 - 233
=CH ₂		
Asimetrik ger.	3094 - 3089 - 3102	3082 - 3065 - 3092
Simetrik ger.	3017 - 3000	3010 - 3001
Deforme	1414 - 1422 - 1427	1407 - 1419 - 1422 - 417
Salınım	995 - 1034 - 919 - 1023	989 - 1021 - 923 - 1014
Dönme	998 - 995 - 1103 - 967	994 - 989 - 1101 - 958
Eğilme	886 - 847 - 892 - 890	885 - 892
=CH		
Simetrik ger.	2992 - 2990 - 3017 - 3000	2982 - 2975 - 3010
İçe bükülme	1291 - 1278 - 1281 - 1297	1284 - 1276 - 1294
Dışa bükülme	553 - 640 - 639 - 557	554 - 639 - 557
-CH ₂		
Simetrik ger.	2893 - 2883 - 2862 - 2849	2878 - 2850 - 2832
Deforme	1460 - 1472 - 1481	1452 - 1474
Salınım	1352 - 1327 - 1359 - 1385	1349 - 1325 - 1380
Dönme	1122 - 1158 - 1195 - 1084	1129 - 1355 - 1161 - 1071
Eğilme	890 - 892	891 - 892 - 989
Asimetrik ger.	2915 - 2968 - 2890	2919 - 3400 - 2896
C=C	1649 - 1643 - 1646 - 1654	1645 - 1640 - 1653
C-N	1129 - 1053 - 1046 - 1139	1128 - 1049 - 1141
C-C	915 - 920 - 867	916 - 923
C=C-C	573 - 438 - 454 - 560	574 - 579
C-C-N	292 - 328 - 337	292 - 338 - 339

Kaynak: Herrebout ve ark. 2003.

Çizelge 2.7.1.2. Oksimlerin ve Komplekslerinin IR spektrumu değerleri

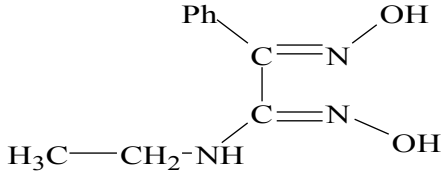
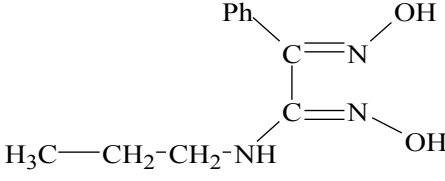
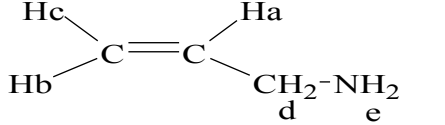
KISIM	KOMPLEKS İÇİNDE	LİGAND	KAYNAK
C=N	1606 - 1608	1619 - 1614	1
	1605	1620	1
N-O	990	1000	2
	996 - 997	992 - 977	1
O-H --- O / -OH	1650 - 1660 - 1690	3210 - 3220 -3260	3
	2200(w)	3290	2
	3400 - 3430 - 3450	3300 - 3160 - 3160	4
<u>H</u> - C=N	2920 - 2830 (w)	2910 - 2940	2
	2954 - 2840 (w)	2927 - 2875	1
	2982 - 2850 (w)	2948 - 2844	1
	2952 - 2842 (w)	2946 - 2853	1
	2976 - 2820 (s)	2953 - 2876	5
	2500	2750	1
C-H aromatik	3040 - 3030	3090 - 3080	4
C=C fenil	1600 - 1580	1690 - 1600	4

w: weak, s: stro

Kaynaklar: 1: Güp ve Bedük 2002, 2: Sarıkavaklı ve İrez 2005, 3: Hosseinzadeh ve İrez 1991, 4: Deveci ve İrez 1996, 5: Uçan ve Mirzaoğlu 1990.

2.7.2. Oksimler ve Komplekslerinin ¹HNMR Değerleri

Çizelge 2.7.2.1. Oksimler ve Komplekslerinin HNMR spektrumu değerleri

	<p>O-Hc: 11.52 (1H,s), 11.25(1H,s), N-Hc: (1) 6.31 (1H,t), -CH₂: 3.83 (2H,m), -CH₃: 1.80 (2H,m), Haromatik : 7.16-6.45(5H, m)</p>
	<p>O-Hc: 11.40 (1H,s), 11.25 (1H,s), N-Hc: (1) 6.27 (1H,t), -CH₂: 3.76 (2H,m), 1.85 (2H,m), -CH₃: 1.69 (2H,m), Haromatik: 7.28-6.55 (5H, m)</p>
	<p>H_a : 5.954, H_b : 5.159, H_c : 5.051, H_d : (2) 3.311, H_e: 1.29</p>

Kaynaklar: 1: Deveci ve ark. 1995, 2: Albrecht ve Popke 1974.

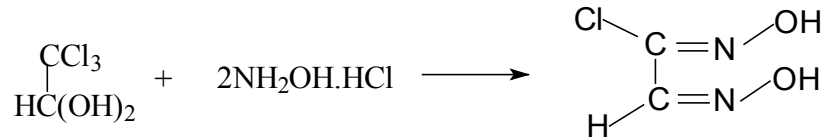
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Hammaddelerin Sentezi

3.1.1. *anti*-Klorogliksim Sentezi

Önce, *amphi*-klorogliksim sentezlenir. *anti*-Klorogliksim literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Ponzio ve Baldracco 1930). 31.5 g (0.45 mol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 100 mL suda çözüldü ve 24 g (0.225 mol) Na_2CO_3 ile nötrleştirildi. Bu çözeltiliye 25 g kloralhidrat katılarak bir gece kendi haline bırakıldı. Çözeltide tabakalar halinde kristaller oluştuğundan sonra, tuz-buz karışımıyla soğutulan çözeltiliye, 27 g NaOH 'in 50 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözeltinin sıcaklığı $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde 16 mL konsantre sülfirik asitten damla damla ilave edildi ve kuvvetlice karıştırıldı. $\text{pH}=3.5$ civarında oluşan lapamsı çökelti süzüldü, kurutuldu ve eter ile ekstrakte edildi. Eterli faz buharlaştırıldı. Oluşan beyaz çökelti, $60\text{ }^\circ\text{C}$ civarında suda kristallendirildi ve uzun, iğne uçlu, parlak kristaller oluştu. Bir mol kristal suyu taşıyan madde vakum desikatöründe kurutuldu.

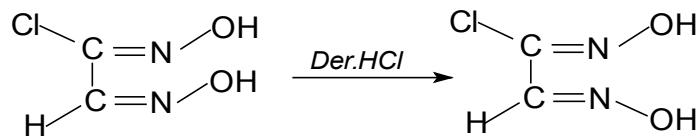
Verim: 12.1 g (%60), E.N: $150\text{ }^\circ\text{C}$ (bozunma).



Şekil 3.1.1.1. *amphi*- Klorogliksim Sentezi.

29.5 g *amphi*-Klorogliksim 190 mL %36.5'lik HCl 'de çözdü. Çözünen madde biraz sonra çökmeye başladı. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzüldü, kurutuldu.

Verim: 28.025 g (%95), EN: $169-171\text{ }^\circ\text{C}$ (bozunma).

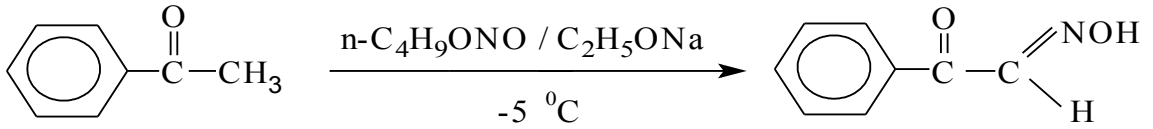


Şekil 3.1.1.2. *anti*- Klorogliksim Sentezi.

3.1.2. *anti*- Klorofenilgliksim Sentezi

anti-Klorofenilgliksim, literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Burakevich ve ark. 1971, Uçan ve Mirzaoğlu 1990). Öncelikle izonitrozoasetofenon sentezlendi, daha sonra sentezlenen izonitrozoasetofenon *anti*-fenilgliksime dönüştürüldü ve elde edilen *anti*-fenilgliksim klorlandı.

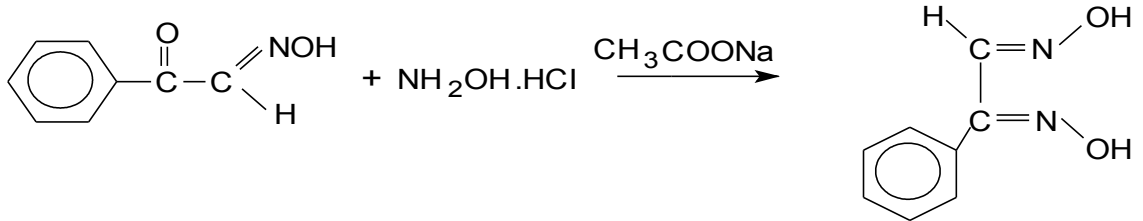
İzonitrozoasetofenon, çıkış maddesi olarak asetofenon kullanılarak, bazik ortamda butilnitrit ile sentezlendi. 88 mmol (2.03 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine temperatur $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (8.24 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edildi. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (9.24 g) asetofenon 20-30 dakikada damlatıldı. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzüldü, eterle birkaç defa yıkandı, asgari miktarda suda çözüldü. Çözelti çökme tamamlanana kadar asetik asitle asitlendirildi, oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su(1/1) karışımından kristallendirildi.



Şekil 3.2.1.1. İzonitrozoasetofenon Sentezi

Sentezlenen izonitrozoasetofenon, *anti*-fenilgliksime dönüştürüldü. 4 g izonitrozoasetofenon, stokiyometrik oranlarından % 20 fazla $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ve sodyum asetat alınıp 2/1 oranında 50 mL etanol-su çözeltisine ilave edilerek 4.5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcak karışım bir behere dökülerek bekletildi. Oluşan kristaller süzülerek su ile yıkandı.

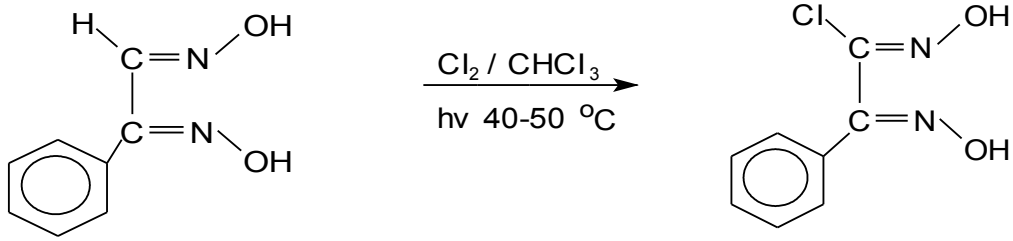
Verim: 3.3 g (%75), E.N: 166-168 $^{\circ}\text{C}$ (bozunma).



Şekil 3.2.1.2. *anti*- Fenilgliksim Sentezi

Elde edilen *anti*-fenilgliksim klorlandı. 4 g *anti*-fenilgliksim , kloroform içinde süspanسیون haline getirilerek yarım saat güneş ışığı altında kuru Cl₂ gazı geçirildi. Yavaş yavaş fenilgliksim kirli beyaz renge döndü, sonar (254 nm) UV ışığı verilerek Cl₂ gazı geçirilmeye 1 saat daha devam edildi. Karışımın sıcaklığı 40-50 °C civarına geldi ve karışım tamamen beyazlaşarak çökelti halinde kabın dibinde toplandı. Klorlama tamamlanınca karışım soğutuldu, çeker ocakta 1 saat bekletilerek klorun fazlası uzaklaştırıldı. Çökelti süzülüp birkaç defa kloroform ve su ile yıkandı ve etanol-su karışımından kristallendirildi.

Verim: 3.63 g (%75), E.N: 195-196 °C (bozunma).



Şekil 3.2.1.3. *anti*- Klorofenilgliksim Sentezi

3.2. Ligandların Sentezi

3.2.1. Poly(1,2-di(hydroxyimino)ethyl)prop-2-enylamine (H₂L¹) Sentezi

1.225 g (0.01 mol) *anti*-Klorogliksim 25 mL abs. etanolde çözüldü. Üzerine 1.373 mL (0.01 mol) trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye, sıcaklık -15 °C'yi geçmeyecek şekilde abs. etanolla 5 mL'ye seyreltilen 0.76 mL (0.01 mol) allilamin damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Çözeltinin pH'ının 6.9 olduğu gözlemlendi. Oda sıcaklığına alınan çözelti çözücünün tamamı uzaklaşana kadar bekletildi. Elde edilen Poly(1,2-di(hydroxyimino)ethyl)prop-2-enylamine (H₂L¹)'nin yapısı Şekil 4.1.1.1'de verilmiştir.

Katılma Sıcaklığı: 15 °C.

Çözünürlük: su, etanol, n-bütül alkol, dietiler, thf, aseton, 1,4- dioksan, dms_o, dmf, pridinde çözünmekte, petrol eteri, kloroform, karbontetraklorürde kısmen çözünmekte benzen ve toluende çözünmemektedir.

LC-MS spektrumunda 143 g/mol'de bir pik gözlemlendi, gözlenen bu pikin önerdiğimiz yapıya ait olduğu düşünülmektedir.

¹HNMR değerleri (dms_o₆'da); -OH; 8.396, 12.093 (2H, s), H_{ald.}; 7.975 (1H, s), -NH; 8.302-8.292 (1H, d), CH₂-N; 3.527-3.265 (2H, t), -CH-; 5.823-5.922 (1H, m), -CH₂; 4.891-4.920 (2H, t).

IR değerleri (NaCl); C=N; 1620 cm⁻¹, N-O; 989 cm⁻¹, N-H; 3366 cm⁻¹, -OH; 3260 cm⁻¹, C-CH₂-; 2861 cm⁻¹, H-C=N; 2789 cm⁻¹.

3.2.2. Poly(1,2-di(hydroxyimino)-2-phenylethyl)prop-2-enylamine (H₂L²) Sentezi

1.985 g (0.01 mol) *anti*-Klorofenilglioksim 25 mL abs. etanolde çözüldü. Üzerine 1.373 mL (0.01 mol) trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiliye sıcaklık -15 °C'yi geçmeyecek şekilde abs. etanolla 5 mL'ye seyreltilen 0.76 mL(0.01 mol) allilamin damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Çözeltinin pH'nın 6.6 olduğu gözlemlendi. Oda sıcaklığına alınan çözelti çözücünün tamamı uzaklaşana kadar bekletildi.

Elde edilen Poly(1,2-di(hydroxyimino)-2-phenylethyl)prop-2-enylamine (H₂L²)'nin yapısı Şekil 3.2.2.1'de verilmiştir.

Katılma sıcaklığı: 18 °C.

Çözünürlük: etanol, n-bütül alkol, dietileter, thf, aseton, 1,4- dioksan, dms_o₆, dmf, pridinde çözünmekte, benzen, toluen, petrol eteri, kloroform, karbontetraklorürde kısmen çözünmekte ve suda çözünmemektedir.

LC-MS spektrumunda 219.8 g/mol'de bir pik gözlemlendi, gözlenen bu pik önerdiğimiz yapıya aittir.

¹HNMR değerleri (dms_o₆'da); -OH; 12.116-8.124 (2H, s), H_{aromatik.}; 7.277-7.437 (5H, m), -NH; 8.173-8.113 (1H, t), CH₂-N; 3.603-3.400 (2H, t), -CH-; 5.812-5.912 (1H, m), -CH₂-; 4.936-4.995 (2H, m).

IR değerleri (NaCl); C=N; 1631 cm⁻¹, N-O; 992 cm⁻¹, N-H; 3400 cm⁻¹, -OH; 3140 cm⁻¹, C-CH₂-; 2831 cm⁻¹, H_{aromatik}; 3015 cm⁻¹.

3.3. Ligandların Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezi

3.3.1. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]_n$ Sentezi

1.4314 g (0.01 mol) H_2L^1 15 mL etanolde çözüldü. Üzerine 1.189 g (0.005 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın etanoldeki çözeltisi karıştırarak yavaş yavaş ilave edildi. Metal çözeltisinin ilavesi sonunda 2'ye kadar düşen pH, 0.01 M NaOH ile 5.5'e ayarlandı. Metal çözeltisinin ilavesi ile yeşil renk alan çözelti, kısa sürede kırmızı renge dönüştü ve sıcaklığı 50°C olan su banyosunda 1 saat süreyle bekletildi. Çöken kan kırmızısı renkteki kompleks süzülde, sıcak su ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Elde edilen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]_n$ 'nin yapısı Şekil 3.3.1.1'de verilmiştir.

Verim: 1.3719 g (%80), E.N: $174.5\text{-}175.0^\circ\text{C}$.

Çözünürlük: etanol, aseton, dmsO_6 , dmf 'de çözünmekte, dietiler ve petrol eterinde az çözünmekte, su, benzen, toluen, kloroform ve karbontetraklorürde çözünmemektedir.

Manyetik moment büyüklüğü 0.54 BM olarak tespit edilmiştir.

$^1\text{HNMR}$ değerleri (ppm) (dmsO_6 'da); O...H – O; 13.971-14.137 (1H, s), -OH; 11.943 (1H, s), H_{ald} ; 7.969, 7.253-7.350 (1H, s), -NH; 7.371-7.404 (1H, t), $\text{CH}_2\text{-N}$; 2.900-3.400 (2H, t), -CH-; 4.630-5.800 (1H, m), - CH_2 -; 3.800-4.700 (2H, t).

IR değerleri (KBr); C=N; 1607 cm^{-1} , N-O; 1101 cm^{-1} , O...H – O; 3078 cm^{-1} , N-H; 3358 cm^{-1} , C- CH_2 ; 2838 cm^{-1} , H-C=N; 2920 cm^{-1} .

Elementel analiz sonuçları %Hesaplanan (bulunan): C: 34.98 (35.50), H: 4.66 (4.30), N: 24.49 (25.10).

AAS metal analizi sonuçları: % M Hesaplanan (bulunan): 17.20 (18.31).

3.3.2. $([\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ Sentezi

1.4314 g (0.01 mol) H_2L^1 15 mL etanolde çözüldü. Üzerine 1.190 g (0.005 mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın etanoldeki çözeltisi karıştırarak yavaş yavaş ilave edildi. Metal çözeltisinin ilavesi sonunda 2.5'e kadar düşen pH, 0.01 M NaOH ile 5.5'e ayarlandı, sıcaklığı 50°C olan su banyosunda 1 saat süreyle bekletildi. Çöken kahverengi kompleks

süzüldü, sıcak su ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Elde edilen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın yapısı Şekil 3.3.1.2'de verilmiştir.

Verim: 1.575 g (%70), E.N: 151-152°C.

Çözünürlük: etanol, aseton, dms_o, dmf'de çözünmekte, dietileter ve petrol eterinde az çözünmekte, su, benzen, toluen, kloroform ve karbontetraklorürde çözünmemektedir.

Manyetik moment büyüklüğü 3.83 BM olarak tespit edilmiştir.

IR değerleri (KBr); C=N; 1595 cm⁻¹, N-O; 1110 cm⁻¹, O – H; 3280 cm⁻¹, N-H; 3340 cm⁻¹, C-CH₂; 2854 cm⁻¹, H-C=N 2914 cm⁻¹.

Elementel analiz sonuçları %Hesaplanan (bulunan): C: 26.54 (25.90), H: 4.86 (4.80), N: 18.58 (19.00).

AAS metal analizi sonuçları: % M Hesaplanan (bulunan): 13.05 (14.00).

3.3.3. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]_n$ Sentezi

1.4314 g (0.01 mol) H₂L¹ 15 mL etanolde çözüldü. Üzerine 2.425 g (0.01 mol) CuCl₂·6H₂O'nun etanoldeki çözeltisi karıştırılarak yavaş yavaş ilave edildi. Metal çözeltisinin ilavesi sonunda 2.25'e kadar düşen pH, 0.01 M NaOH ile 5.5'e ayarlandı, sıcaklığı 50°C olan su banyosunda 1 saat süreyle bekletildi. Çöken koyu yeşil kompleks süzüldü, sıcak su ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Elde edilen $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]_n$ 'ın yapısı Şekil 3.3.1.3'de verilmiştir.

Verim: 2.082 g (%75), E.N: 172°C(bozunma).

Çözünürlük: etanol, aseton, dms_o, dmf'de çözünmekte, dietileter ve petrol eterinde az çözünmekte, su, benzen, toluen, kloroform ve karbontetraklorürde çözünmemektedir.

Manyetik moment büyüklüğü 1.18 BM olarak tespit edilmiştir.

IR değerleri (KBr); C=N; 1595 cm⁻¹, N-O; 1104 cm⁻¹, O-H; 3263 cm⁻¹, N-H; 3306 cm⁻¹, C-CH₂ 2818 cm⁻¹, H-C=N 2906 cm⁻¹.

Elementel analiz sonuçları %Hesaplanan (bulunan): C: 21.61 (21.60), H: 3.24 (2.90), N: 15.24 (15.40).

AAS metal analizi sonuçları: % M Hesaplanan (bulunan): 22.88 (24.30).

3.3.4. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Sentezi

2.1925 g (0.01 mol) H_2L^2 15 mL etanolde çözüldü. Üzerine 1.189 g (0.005 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın etanoldeki çözeltisi karıştırarak yavaş yavaş ilave edildi. Metal çözeltisinin ilavesi sonunda 2.35'e kadar düşen pH, 0.01 M NaOH ile 5.5'e ayarlandı, sıcaklığı 50°C olan su banyosunda 1 saat süreyle bekletildi. Çöken kan kırmızısı renkteki kompleks süzülde, sıcak su ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu.

Elde edilen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın yapısı Şekil 3.3.2.1'de verilmiştir.

Verim: 2.0709g (%78), E.N: 225°C (bozunma).

Çözünürlük: etanol, aseton, dmsO_6 , dmf 'de çözünmekte, dietileter ve petrol eterinde az çözünmekte, su, benzen, toluen, kloroform ve karbontetraklorürde çözünmemektedir.

Manyetik moment büyüklüğü 0.86 BM olarak tespit edilmiştir.

$^1\text{HNMR}$ değerleri dmsO_6 'da; O...H – O; 14.964-15.141 (1H, s), $\text{H}_{\text{aromatik}}$.; 7.300-7.455 (5H, m), -NH; 6.658-6.739 (1H, t), -CH-; 5.594-5.687 (1H, m), - CH_2 -; 4.884-5.036 (2H, d), $\text{CH}_2\text{-N}$; 3.580-3.596 (2H, t), H_2O ; 3.400 (4H, s).

IR değerleri (KBr); C=N; 1615 cm^{-1} , N-O; 1070 cm^{-1} , O...H – O; 3047 cm^{-1} , N-H; 3314 cm^{-1} , $\text{H}_{\text{aromatik}}$.; 3010 cm^{-1} , -CH-; 1572 cm^{-1} , C- CH_2 ; 2849 cm^{-1} .

Elementel analiz sonuçları %Hesaplanan (bulunan): C: 49.71 (50.60), H: 5.27 (4.60), N: 15.81 (15.20).

AAS metal analizi sonuçları: % M Hesaplanan(bulunan): 11.11 (10.75).

3.3.5. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]_n$ Sentezi

2.1925 g (0.01 mol) H_2L^2 15 mL etanolde çözüldü. Üzerine 2.38 g (0.01 mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın etanoldeki çözeltisi karıştırarak yavaş yavaş ilave edildi. Metal çözeltisinin ilavesi sonunda 2.25'e kadar düşen pH, 0.01 M NaOH ile 5.5'e ayarlandı, sıcaklığı 50°C olan su banyosunda 1 saat süreyle bekletildi. Çöken koyu yeşil kompleks süzülde, sıcak su ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Elde edilen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]_n$ 'ın yapısı Şekil 3.3.2.2'de verilmiştir.

Verim: 2.695 g (%70), E.N: $158\text{-}159^\circ\text{C}$.

Çözünürlük: etanol, aseton, dms_o, dmf'de çözünmekte, dietileter ve petrol eterinde az çözünmekte, su, benzen, toluen, kloroform ve karbontetraklorürde çözünmemektedir.

Manyetik moment büyüklüğü 4.09 BM olarak tespit edilmiştir.

IR değerleri (KBr); C=N; 1578 cm⁻¹, N-O; 1109 cm⁻¹, O-H; 3054 cm⁻¹, N-H; 3311 cm⁻¹, H_{aromatik}.; 3017 cm⁻¹, -CH-; 2921 cm⁻¹, C-CH₂; 2838 cm⁻¹.

Elementel analiz sonuçları %Hesaplanan (bulunan): C: 34.28 (34.60), H: 4.41 (3.90), N: 10.91 (10.60).

AAS metal analizi sonuçları: % M Hesaplanan (bulunan): 15.32 (16.20).

3.3.6. [Cu(H₂L²)Cl₂]_n Sentezi

2.1925 g (0.01 mol) H₂L² 15 mL etanolde çözüldü. Üzerine 2.425 g (0.01 mol) CuCl₂.6H₂O'nun etanoldeki çözeltisi karıştırarak yavaş yavaş ilave edildi. Metal çözeltisinin ilavesi sonunda 2.15'e kadar düşen pH, 0.01 M NaOH ile 5.5'e ayarlandı, sıcaklığı 50°C olan su banyosunda 1 saat süreyle bekletildi. Çöken koyu yeşil kompleks süzüldü, sıcak su ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu.

Elde edilen [Cu(H₂L²)Cl₂]_n'ın yapısı Şekil 3.3.2.3'de verilmiştir.

Verim: 2.4745 g (%70), E.N: 151-151.5°C.

Çözünürlük: etanol, aseton, dms_o, dmf'de çözünmekte, dietileter ve petrol eterinde az çözünmekte, su, benzen, toluen, kloroform ve karbontetraklorürde çözünmemektedir.

Manyetik moment büyüklüğü 1.10 BM olarak tespit edilmiştir.

IR değerleri (KBr); C=N; 1577 cm⁻¹, N-O; 1111 cm⁻¹, OH; 3060 cm⁻¹, N-H; 3319 cm⁻¹, H_{aromatik}.; 3011 cm⁻¹, -CH-; 2911 cm⁻¹, C-CH₂; 2861 cm⁻¹.

Elementel analiz sonuçları %Hesaplanan (bulunan): C: 37.34 (37.80), H: 3.67 (3.70), N: 11.88 (11.10).

AAS metal analizi sonuçları: % M Hesaplanan (bulunan): 17.96 (18.80).

3.4. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

3.4.1. Kullanılan Cihazlar

Agilent 1100 Series LC-MS LC/MSD TrapSL

Costech Instruments E.A Elemental Combustion System

Shimadzu AAG 701 A.A Flame Emission Spectrometer

Sherwood Scientific Cambridge Magnetic Sussebtibility Balance

Ino Lab. PH Ion Level 2 pHmeter

Plus B042708040 Electrode

Varian AS 400 ¹H NMR Spectrometer

Electrothermal 9100 Digital Erime Noktası Tayin Cihazı

3.4.2. Kullanılan Kimyasallar

Hidroksilamin hidroklorür(Merck 8.22334.1000)

Kloralhidrat(Merck 1.02425.1000)

Allilamin(Fluka Chemica 05810)

Trietilamin(Merck 808352)

Etanol(Merck 1.00983.2500)

Etanol(Merck 1.00971.2500)

Dietil eter(Merck 1.00926.5000)

n-Bütanol(Merck 101990)

Petrol eteri(Merck 8.14563.1000)

Benzen(Merck 101.783)

Kloroform(Merck 102445)

Karbontetraklorür(Merck 102222)

N,N Dimetilformamid(Merck 8.22275.1000)

Dimetilsülfoksit(Merck 8.02912.1000)

Toluen(Merck 1.08323.2500)

Hidroklorik asit(Merck 1.13386.2500)

Sülfirik asit(Merck 1.00748.2500)

Sodyumhidroksit(Merck 1.06469.1000)

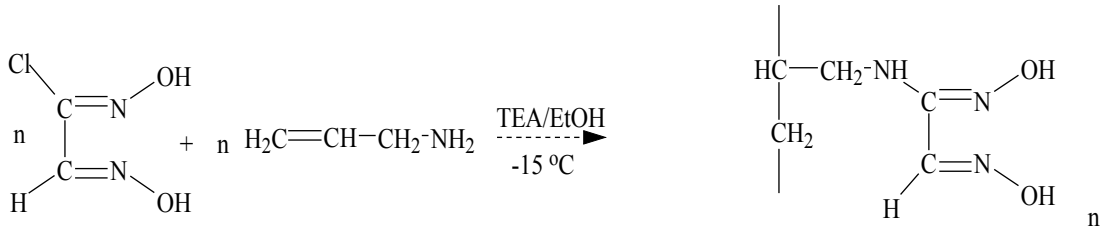
Sodyumkarbonat(Merck A576292.439)

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Ligandların Yapı Analizleri ve Önerilen Yapıların Tartışılması

4.1.1. Poly(1,2-di(hydroxyimino)ethyl)prop-2-enylamine (H₂L¹) Yapısı

Poly(1,2-di(hydroxyimino)ethyl)prop-2-enylamine (H₂L¹) sentezi -15 °C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Fakat; reaksiyon tamamlandıktan daha sonra oda sıcaklığında (15-20 °C), çözücünün uzaklaştırılması için beklenen süre zarfında, çözelti içerisinde bulunan ligandın polimerleştiği gözlemlendi. Ligandın katılışmaya başladığı sıcaklık 15 °C olarak tespit edildi. Bu sıcaklığın üzerine çıktığında, ligand sıvılaşmakta ve viskoz bir sıvı halini almaktadır.



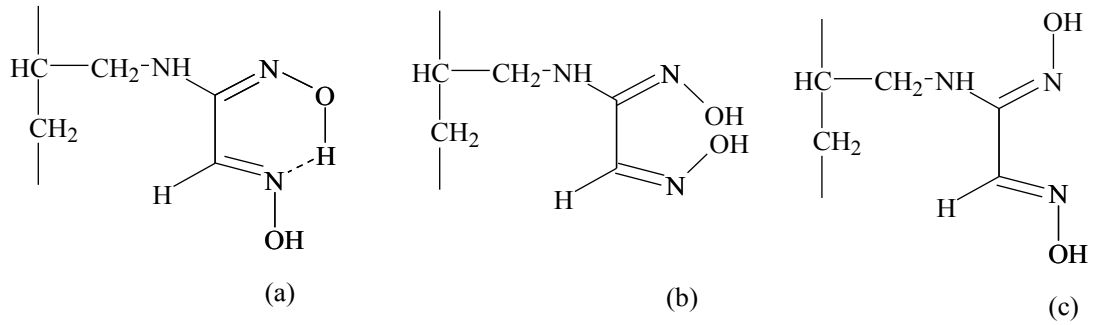
Şekil 4.1.1.1. Poly(1,2-di(hydroxyimino)ethyl)prop-2-enylamine(H₂L¹) Yapısı

Liganda ait ¹HNMR değerleri (ppm) (dms_o'da); -OH; 8.396, 12.093 (2H, s), -NH; 8.302, 8.292 (1H, d), H-C=N; 7.975 (1H, s), CH₂-N; 3.527-3.265 (2H, t), -CH-; 5.823-5.922 (1H, m), -CH₂-; 4.891-4.920 (2H, t) olarak tespit edildi.

Polimer karışımının ¹HNMR spektrumunda, 13.20, 12.093 ve 8.396 (2H, s) olarak gözlenen ve D₂O exchange sonucu kaybolan pikler; gliksim izomerine ait olan serbest -OH'ların varlığının işaretleridir. Bu piklerden biri; 13.20 ppm'de singletler halinde gözlenen ancak konsantrasyonu integrasyonda değerlendirilemeyecek kadar düşük olan Şekil 4.1.1.2 (b) yapısına ait molekül içi hidrojen köprüsünün, 11.80 ppm'de singlet olarak gözlenen ve yine konsantrasyonu integrasyonda değerlendirilemeyecek kadar düşük olan (a) yapısına ait molekül içi hidrojen köprüsünün ve 8.396 ppm'de singlet halinde konsantrasyonu yüksek olan (c) yapısını temsil eden piklerdir. Her üç pik de D₂O değişimi sonucu kaybolmaktadır. 8.302-8.292 (1H, d) olarak gözlenen ve yine D₂O değişimi sonucu kaybolan pikler; -NH grubunun varlığını, 7.975 (1H, d) olarak gözlenen pikin; H-C=N grubunun varlığını, 3.527-3.265 (2H, t)'da gözlenen piklerin; CH₂-N

grubuna ait hidrojenlerin varlığını, 5.823-5.922 (1H, m)'de gözlenen piklerin; -CH- grubunun varlığını ve 4.891-4.920 (2H, t)'de gözlenen pikler; -CH₂- grubunun varlığını kanıtlar (İrez ve Bekaroğlu 1983, Ahsen ve Bekaroğlu 1985, Koçak ve Bekaroğlu 1985, Grundmann ve ark. 1965, Bayır ve Bekaroğlu 1997, Lachman 1943, Smith 1966, Bovey 1967, Deveci ve İrez 1995, Herrebout ve ark. 2003).

Liganda ait ¹H NMR spektrumunda gözlenen diğer piklerin, ligandın çözelti ortamında oluşan diğer safsızlıklara, diğer izomerlerine ve reaksiyona girmeden kalan bir miktar allilamine ait olduğunu literatürlerde rastlanılan değerlere dayanarak söyleyebiliriz (Burakevich ve ark. 1971, Herrebout ve ark. 2003).



Şekil 4.1.1.2. (H₂L¹) İzomerlerinin Yapısı (a) *amphi-* (b) *syn-* (c) *anti-*

Bunların dışındaki piklerden; 7.263-7.517 ppm'de multipler olarak gözlenen ve D₂O değişimi sonucu kaybolan, konsantrasyonu integrasyonda değerlendirilemeyecek kadar düşük olan ligandın diğer izomerlerine ait N-H'ları, 7.937 ppm'de singlet ve 7.263-7.517 ppm arasında ayrı ayrı singletler olarak görünen, D₂O değişimi sonucu kaybolmayan ve konsantrasyonları integrasyonda değerlendirilemeyecek kadar düşük olan ligandın diğer izomerlerine ait H-C=N gruplarını, 2.907-3.091 ppm'de ayrı ayrı tripletler halinde gözlenen, ligandın diğer izomerlerine ait CH₂-N gruplarını gösterebileceği gibi bu bölgede çözelti ortamında bulunan reaksiyona girmemiş allilaminin CH₂-N gruplarını da temsil etmektedir. 3.400 ppm'de integrasyon değeri 6 hidrojene karşılık gelen singlet halinde ve D₂O ilavesi ile 4.000 ppm'e kayan H₂O piki de gözlenmektedir. Bu da çözelti ortamında suyun bulunduğunu ya da ligandımızın su tutma özelliği olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca 1.290 ppm'de allilamine ait ve konsantrasyonu düşük olan -NH₂ piki gözlenmiştir (Burakevich ve ark. 1971, Herrebout ve ark. 2003).

Liganda ait IR değerleri (NaCl); C=N; 1620 cm⁻¹, N-O; 989 cm⁻¹, N-H; 3366 cm⁻¹, -OH; 3260 cm⁻¹, C-CH₂-; 2861 cm⁻¹, H-C=N; 2789 cm⁻¹ olarak tespit edildi.

1620 cm⁻¹'de gözlenen pik C=N grubuna (Deveci ve ark. 1995, Deveci ve İrez 1996, Güp ve Bedük 2002), 989 cm⁻¹'de gözlenen pik N-O grubuna (Gül ve Bekaroğlu 1982, Petersen ve Larsen 1982, Güp ve Bedük 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005), 3366 cm⁻¹'de gözlenen pik N-H grubuna (Herrebout ve ark. 2003), 3260 cm⁻¹'de gözlenen pik -OH grubuna (Smith 1966, Koçak ve Bekaroğlu 1984, Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Koçak ve Bekaroğlu 1985, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Hosseinzadeh ve İrez 1991, Deveci ve İrez 1996), 2861 cm⁻¹'de gözlenen pik C-CH₂- grubuna (Herrebout ve ark. 2003) ve 2789 cm⁻¹'de gözlenen pik ise; H-C=N grubuna aittir (Güp ve Bedük 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005).

Bunların dışında ligandın IR spektrumunda; 1600 ve 1640 cm⁻¹'de ligandın diğer izomerlerine ait olduğu düşünölen 2 adet C=N piki gözlendi (Karataş ve Özler 1998, Karataş ve İrez 1993, Güp ve Bedük 2002).

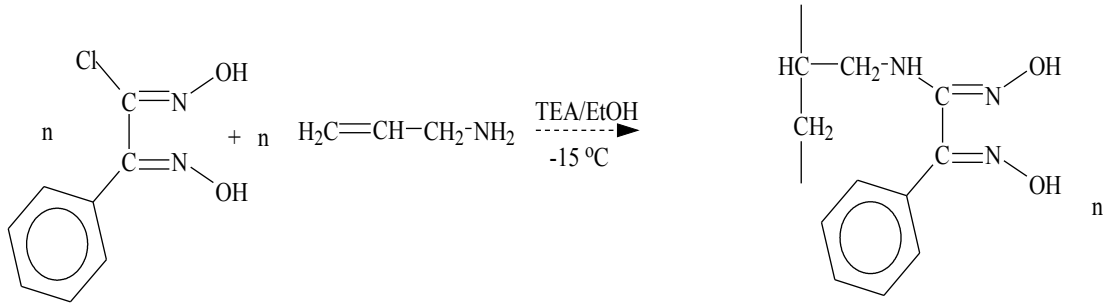
Yine ligandın diğer izomerlerine ait olduğu düşünölen; 1097, 925 ve 866 cm⁻¹'de 3 adet N-O piki gözlendi (Gül ve Bekaroğlu 1982, Karataş ve Özler 2004, Karataş ve ark. 1991, Sarıkavaklı ve İrez 2005).

2384-3366 cm⁻¹ bölgesi genel olarak su piki ile örtölmüş olmasına ragmen, belirgin dirsekler -OH ve -NH pikleri olarak ligand için literatürlerle uyumlu olarak seçildi ve yine bu bölgedeki pik çokluğuna bakılarak birden fazla -NH ve -OH piki bulunduğu söylenebilir (McNaughton ve Evans 1999, Smith 1966, Koçak ve Bekaroğlu 1985, Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Hosseinzadeh ve İrez 1991, Deveci ve İrez 1996). 1478-1200 cm⁻¹ bölgesinde yer alan diğer pikler ise farklı türlerin -CH₂- ve -CH- titreşimlidir (Nakamoto ve McCarty 1968, Nakamoto 1970).

Ligandın doğrudan katı olarak elde edilememesi ve ¹HNMR ile IR spektrumlarının birden fazla türün varlığına işaret etmesi üzerine, elde edilen viskoz sıvı içerisindeki bileşenleri tespit etmek amacıyla, LC-MS tekniği kullanılarak ligandın moleköl ağırlığı tespit edilmeye çalışıldı ve polimer yapıların en küçük birimi olan C₅H₉N₃O₂(H₂L¹) kütlesi, 143 g/mol olarak tespit edildi ancak bunun yanında tanımlanamayan pek çok grubun olduğu gözlendi.

4.1.2. Poly(1,2-di(hydroxyimino)-2-phenylethyl)prop-2-enylamine (H_2L^2) Yapısı

Poly(1,2-di(hydroxyimino)-2-phenylethyl)prop-2-enylamine (H_2L^2) sentezi $-15^\circ C$ sıcaklıkta gerçekleştirildi. Fakat; reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığında ($15-20^\circ C$), çözücünün uzaklaştırılması için beklenen süre zarfında, çözelti içerisinde bulunan ligandın polimerleştiği gözlemlendi. Ligandın katılaşmaya başladığı sıcaklık $18^\circ C$ olarak tespit edildi. Bu sıcaklığın üzerine çıktığında, ligand sıvılaşmakta ve viskoz bir sıvı halini almaktadır.



Şekil 4.1.2.1. Poly(1,2-di(hydroxyimino)-2-phenylethyl)prop-2-enylamine(H_2L^2)

Liganda ait ¹HNMR değerleri (ppm) (dmso₆'da); -OH; 12.116-8.124 (2H, s), H_{aromatik}; 7.277-7.437 (5H, m), -NH; 8.173-8.113 (1H, t), CH₂-N; 3.603-3.400 (2H, t), -CH-; 5.812-5.912 (1H, m), -CH₂-; 4.936-4.995 (2H, m) olarak tespit edildi.

¹HNMR spektrumunda, 12.116-8.124 ppm'de singletler olarak gözlenen ve D₂O değişimi sonucu kaybolan pik serbest -OH'ları (Lachman 1943), 8.173-8.113 (1H, t) olarak gözlenen ve yine D₂O değişimi sonucu kaybolan pikler -NH grubunu (İrez ve Bekaroğlu 1983, Koçak ve Bekaroğlu 1985), 7.277-7.437 (5H, m) olarak gözlenen pikler fenil grubunu (Deveci ve ark. 1995), 3.603-3.400 (2H, t) olarak gözlenen pikler CH₂-N grubunu (Erdik 1993), 5.812-5.912 (1H, m) olarak gözlenen pikler -CH- grubunu (Herrebout ve ark. 2003) ve 4.936-4.995 (2H, m) olarak gözlenen pikler -CH₂- grubunu temsil etmektedir. (Herrebout ve ark. 2003, Deveci ve ark. 1995).

12.116-8.124 ppm aralığında her biri singlet olarak gözlenen çok sayıda -OH hidrojeni piki mevcuttur. Bu piklerin ligandın farklı formlarına ait olduğu düşünülmektedir. Bu piklerin tamamı D₂O değişimi sonucu kaybolmaktadır. -OH protonlarının kimyasal kayma değerlerinin 12.116-8.124 ppm aralığında çok sayıda çıkması, polimer yapıdaki -OH gruplarının çok farklı yönlerde bulunduğunu; *syn*-, *anti*-

ve *amphi*- izomerlerin karışımı olduğunun kanıtıdır ancak, *anti*- ve *amphi*- izomerlerin karışıma hakim olduğunu görmekteyiz. Bu düşüncemizin sebebi olarak 8.124 ppm'de ve *syn*- izomerin -OH'na ait olan pikin çok düşük konsantrasyonda gözlenmesini gösterebiliriz (İrez ve Bekaroğlu 1983, Koçak ve Bekaroğlu 1985, Lachman 1943, Smith 1966). Aynı zamanda 3.400 ppm'de integrasyon değeri 12 hidrojene karşılık gelen singlet halinde bir H₂O piki de gözlenmektedir ve bu da çözelti ortamında suyun bulunduğunu ya da ligandımızın su tutma özelliği olduğunu düşündürmektedir (Herrebout ve ark. 2003) (Şekil 4.1.1.2).

Liganda ait ¹H NMR spektrumunda gözlenen diğer piklerin, ligandın çözelti ortamında oluşan diğer izomerlerine ve reaksiyona girmeden kalan bir miktar allilamine ait olduğunu literatürlerde rastlanılan değerlere dayanarak söyleyebiliriz (Herrebout ve ark. 2003).

Bunun dışında; 8.173 ppm'de singlet olarak gözlenen, D₂O değişimi sonucu kaybolan pik, konsantrasyonu oldukça düşük ligandın diğer izomerlerine ait N-H hidrojenlerini gösterir (Albrecht ve Popke 1974).

7.452-7.491 ppm'de ve 7.497-7.624 ppm'de multipler olarak gözlenen piklerin konsantrasyonu oldukça düşük olup ligandın farklı formlarına ait fenil grubu hidrojenlerini (Deveci ve ark. 1995), 5.623-5.757, 5.245-5.379 ve 5.034-5.149 ppm'de her biri multipler olarak gözlenen piklerin, yine konsantrasyonları oldukça düşük olan diğer türlerin -CH- hidrojenlerini, 4.844-4.917 ve 4.629-4.673 ppm'de, her biri triplet olarak gözlenen piklerin konsantrasyonları oldukça düşük olan diğer türlerin -CH₂- hidrojenlerini (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Deveci ve ark. 1995, Hosseinzadeh ve İrez 1991) ve 2.972-3.328 ppm'de ayrı ayrı tripletler halinde gözlenen piklerin, ligandın diğer izomerlerine ait CH₂-N gruplarını gösterdiğini söyleyebiliriz. Aynı zamanda 2.972-3.328 ppm'de gözlenen piklerin bir kısmının, çözelti ortamında bulunan reaksiyona girmemiş allilaminin CH₂-N hidrojenlerinin bazılarında ait olduğunu da düşünebiliriz (Deveci ve İrez 1995, Herrebout ve ark. 2003).

Liganda ait IR değerleri (NaCl); C=N; 1631 cm⁻¹, N-O; 992 cm⁻¹, N-H; 3400 cm⁻¹, -OH; 3140 cm⁻¹, C-CH₂-; 2831 cm⁻¹, H_{aromatik}; 3015 cm⁻¹ olarak tespit edildi.

1631 cm⁻¹'de gözlenen pik; C=N grubuna aittir (Panja ve ark. 1991, Güp ve Bedük 2002, Kahraman ve İrez). 992 cm⁻¹'de gözlenen pik; N-O grubuna işaret etmektedir (Gül ve Bekaroğlu 1982, Petersen ve Larsen 1982, Sarıkavaklı ve İrez 2005).

3400 cm^{-1} 'de gözlenen pik; N-H grubuna aittir (Herrebout ve ark. 2003). 3140 cm^{-1} 'de gözlenen pik; -OH grubunun varlığını kanıtlamaktadır (Smith 1966, Koçak ve Bekaroğlu 1984, Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Hosseinzadeh ve İrez 1991, Deveci ve İrez 1996). 2831 cm^{-1} 'de gözlenen pik; C-CH_2 - grubuna aittir (Herrebout ve ark. 2003). 3015 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise; fenil grubu hidrojenlerine aittir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Deveci ve İrez 1996).

Bunların dışında ligandın IR spektrumunda; 1572 cm^{-1} 'de ligandın diğer izomerine ait olduğu düşünülen bir C=N piki gözlendi (Güp ve Bedük 2002).

Yine ligandın diğer izomerlerine ait olduğu düşünülen; 1055, 1014 ve 957 cm^{-1} 'de 3 adet N-O piki gözlendi (Gül ve Bekaroğlu 1982, Petersen ve Larsen 1982, Güp ve Bedük 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005).

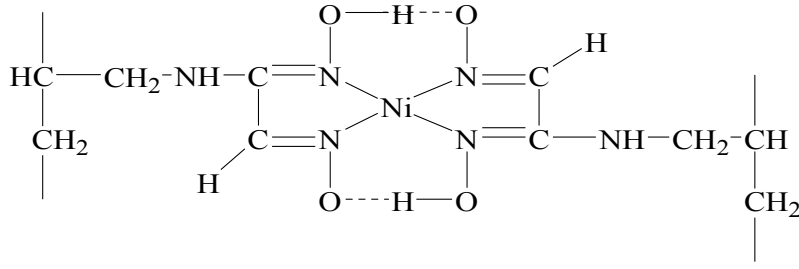
2635-3200 cm^{-1} bölgesinde gözlenen -OH ve -NH pikleri olarak ligand için literatürlerle uyumlu olarak seçildi ve yine bu bölgedeki pik çokluğuna bakılarak birden fazla -NH ve -OH piki bulunduğu söylenebilir (Herrebout ve ark. 2003, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Hosseinzadeh ve İrez 1991; Deveci ve İrez 1996).

Ligandın doğrudan katı olarak elde edilememesi ve ^1H NMR ile IR spektrumlarının birden fazla türün varlığına işaret etmesi üzerine, elde edilen viskoz sıvı içerisindeki bileşenleri tespit etmek amacıyla, LC-MS tekniği kullanılarak yüksek konsantrasyondaki merin $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (H_2L^2) kütlesi, 219.25 g/mol olarak tespit edildi. Elde edilen bu değer önerdiğimiz her bir (mer-) yapı ile uyum içindedir.

4.2. Ligandların Geçiş Metali Komplekslerinin Yapı Analizleri ve Önerilen Yapıların Tartışılması

4.2.1. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]_n$ Yapısı

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]_n$ sentezi sırasında, ligand çözeltisine metal çözeltisi sıcaklığı 50°C olan su banyosunda ilave edildi, 1 saat süreyle su banyosunda bekletilerek polimerik kompleks oluşumu sağlandı. Metal çözeltisinin ilavesi tamamlandığında yeşil renk alan çözeltinin kısa sürede kırmızı renge dönüştüğü gözlendi, çöken kan kırmızısı renkteki kompleks süzüldü, sıcak su ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu.

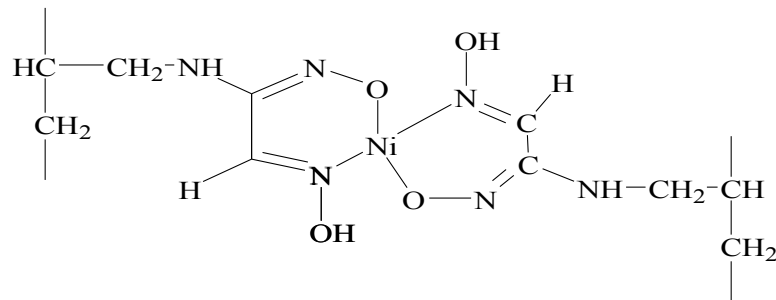


n

Şekil 4.2.1.1. *anti*-[Ni(H₂L¹)₂]_n'nin Yapısı

Komplekse ait ¹HNMR değerleri (ppm) (dms_o'da); O...H – O; 13.971-14.137 (1H, s), -OH; 11.943 (1H, s), H_{ald.}; 7.969, 7.253-7.350 (1H, s), -NH; 7.371-7.404 (1H, t), CH₂-N; 2.900-3.400 (2H, t), -CH-; 4.630-5.800 (1H, m), -CH₂-; 3.800-4.700 (2H, t) olarak gözlemlendi.

Kompleksin ¹HNMR spektrumunda, 13.971-14.137 aralığında birer singlet olarak gözlenen ve D₂O değişimi sonucu kaybolan pikler; O---H – O hidrojen köprülerinin varlığının yani; konsantrasyonu en fazla olan *anti*- kompleksin molekül içi hidrojen köprülerini (Şekil 4.2.1.1), bunların dışında 11.943 ppm'de (1H, s) olarak gözlenen -OH piki ise konsantrasyonu *anti*- komplekse nazaran daha düşük olan *amphi*- kompleksin serbest -OH protonlarını temsil etmektedir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Mercimek ve ark. 1995, Bekaroğlu 1990, Koçak ve Bekaroğlu 1985) (Şekil 4.2.1.2).



n

Şekil 4.2.1.2. *amphi*-[Ni(H₂L¹)₂]_n'nin Yapısı

7.371-7.404 (1H, t) olarak gözlenen ve D₂O değişimi sonucu kaybolan pikler -NH grubunun varlığını, 7.969 ve 7.253-7.350 (1H, s) olarak gözlenen pikler H-C=N grubunun varlığını, 2.900-3.400 (2H, t) olarak gözlenen pikler; CH₂-N grubuna ait

hidrojenlerin varlığını, 4.630-5.800 (1H, m) olarak gözlenen pikler; -CH- grubunun varlığını ve 3.800-4.700 (2H, t) olarak gözlenen pikler -CH₂- grubunun varlığını kanıtlar (İrez ve Bekaroğlu 1983, Sevindir 1994, Koçak ve Bekaroğlu 1985, Lachman 1943, Smith 1966, Deveci ve İrez 1995, Herrebout ve ark. 2003).

Aynı zamanda 3.400 ppm'de D₂O ilavesi ile 3.400 ppm'e kayan ve integrasyon değeri 6 hidrojene karşılık gelen singlet halinde bir H₂O piki de gözlemlendi ve bu da kompleksimizin su tutma özelliği olduğunu düşündürmektedir (Herrebout ve ark. 2003).

Bunların dışında; 5.756-5.824 ppm'de multipler olarak gözlenen piklerin, *amphi*-kompleksin -CH- hidrojenlerini, 2.903-2.961 , 3.105-3.175, 3.225-3.254 ve 3.385-3.422 ppm'de, her biri triplet olarak gözlenen piklerin *amphi*- kompleksin CH₂-N gruplarını gösterdiğini söyleyebiliriz (Deveci ve ark. 1995, Hosseinzadeh ve İrez 1991).

Kompleksimizin hazırlanması esnasında rengin yeşilden kırmızıya dönmesi de, önce *amphi*- izomerin kompleksinin (tetrahedral yapı) oluştuğunun ve ısıtma sonucu kısa bir sürede büyük bölümünün *anti*- komplekse (kare düzlem yapı) dönüştüğünü, komplekste iki izomer yapının denge halindeki karışımlarının bulunduğunu düşündürmektedir. Verilen aralıklar da *amphi*- ve *anti*- yapılarının toplam değerleridir (Lachman 1943, Smith 1966, Deveci ve İrez 1995, Herrebout ve ark. 2003).

Komplekse ait IR değerleri (KBr); C=N; 1607 cm⁻¹, N-O; 1101 cm⁻¹, O...H – O; 3078 cm⁻¹, N-H; 3358 cm⁻¹, C-CH₂; 2838 cm⁻¹, H-C=N; 2920 cm⁻¹ olarak tespit edildi.

1607 cm⁻¹'de gözlenen pik C=N grubuna, 1101 cm⁻¹'de gözlenen pik N-O grubuna, 3358 cm⁻¹'de gözlenen pik N-H grubuna, 3078 cm⁻¹'de gözlenen pik O---H – O hidrojen köprüsüne, 2838 cm⁻¹'de gözlenen pik C-CH₂- grubuna ve 2920 cm⁻¹'de gözlenen pik ise; H-C=N grubuna aittir (Güp ve Bedük 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005 Gül ve Bekaroğlu 1982, Herrebout ve ark. 2003, Koçak ve Bekaroğlu 1984).

Ligandın IR spektrumunda 1620cm⁻¹'de gözlenen C=N pikinin, kompleksin spektrumunda 1607cm⁻¹'e ve 989 cm⁻¹'de gözlenen N-O pikinin, 1101 cm⁻¹'de gözlenmesi metal atomuna koordinasyonun, önerdiğimiz yapıdaki gibi N atomları üzerinden olduğunu, yine 3078 cm⁻¹'de liganda olmayan bir pikin çıkması da O---H – O köprüsünün oluştuğunu göstermektedir (Erdik 1993).

Kompleksin elementel analiz sonuçları %hesaplanan (bulunan): C: 34.98 (35.50), H: 4.66 (4.30), N: 24.49 (25.10), AAS metal analizi sonuçları ise % M hesaplanan (bulunan): 17.20 (18.31) olarak tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar önerdiğimiz yapı ile uyum içindedir. Analizdeki küçük sapmaların izomer karışımlarından dolayı olduğunu düşünmekteyiz.

Kompleksin manyetik moment büyüklüğü 0.54 BM olarak tespit edilmiştir. Bu değer kompleksimizin önerdiğimiz yapıyla uyumlu olarak diamanyetik özellik gösterdiğini söyleyebiliriz. Başka bir deyişle, kompleksin kare düzlem (düşük spinli) ve tetrahedral (yüksek spinli) yapıların karışımı olduğunu düşündüğümüzde, spin manyetik momentin ölçülen 0.54 BM kadar olduğunu anlamış oluruz. Bu değer sıfıra yakın olsaydı kompleksin kare düzlem, 2.8-3.2 BM arasında bir değer olsaydı tetrahedral yapıda olduğu ifade edilecekti (Keeney ve ark. 1984, Khanolkar ve Khanolkar 1979).

4.2.2. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Yapısı

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sentezi sırasında, ligand çözeltisine metal çözeltisi sıcaklığı 50°C olan su banyosunda ilave edildi, 1 saat süreyle su banyosunda bekletilerek polimerik kompleks oluşumu sağlandı.

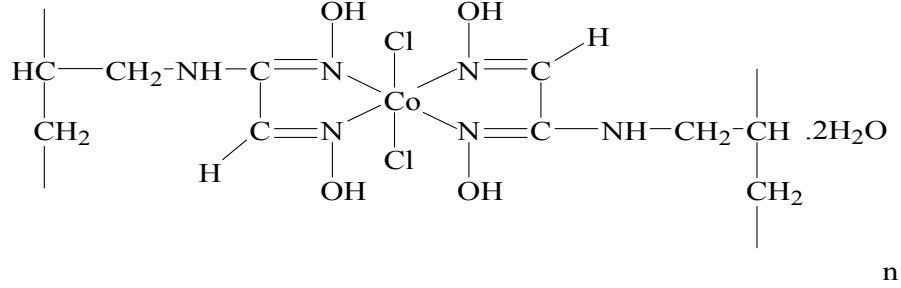
Komplekse ait IR değerleri (KBr); C=N; 1595 cm^{-1} , N-O; 1110 cm^{-1} , O – H; 3280 cm^{-1} , N-H; 3340 cm^{-1} , C-CH₂; 2854 cm^{-1} , H-C=N 2914 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir.

1595 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=N grubuna (Güp ve Bedük 2002), 1110 cm^{-1} 'de gözlenen pik N-O grubuna (Gül ve Bekaroğlu 1982), 3340 cm^{-1} 'de gözlenen pik N-H grubuna (Herrebout ve ark. 2003), 3057 cm^{-1} 'de gözlenen pik O---H-O hidrojen köprüsüne (Hosseinzadeh ve İrez 1991), 2854 cm^{-1} 'de gözlenen pik C-CH₂- grubuna ve 2914 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise; H-C=N grubuna aittir (Sarıkavaklı ve İrez 2005).

Ligandın IR spektrumunda 1620 cm^{-1} 'de gözlenen C=N pikinin, kompleksin spektrumunda 1595 cm^{-1} 'e ve 989 cm^{-1} 'de gözlenen N-O pikinin, 1110 cm^{-1} 'de gözlenmesi metal atomuna koordinasyonun, önerdiğimiz yapıdaki gibi N atomları üzerinden olduğunu, yine 3057 cm^{-1} 'de liganda olmayan bir pikin çıkması da O---H – O köprüsünün oluştuğunu göstermektedir.

Kompleksin elementel analiz sonuçları %hesaplanan (bulunan): C: 26.54 (25.90), H: 4.86 (4.80), N: 18.58 (19.00), AAS metal analizi sonuçları ise % M hesaplanan (bulunan): 13.05(14.00) olarak tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar önerdiğimiz yapı ile uyum içindedir. Yine analizdeki küçük sapmaların izomer karışımlarından dolayı olduğunu düşünmekteyiz.



Şekil 4.2.2.1. $[(Co(H_2L^1)_2Cl_2).2H_2O]_n$

Komplekste 2 mol H_2O 'nun bulunması ve IR'de $3000cm^{-1}$ 'lerde geniş bir pik halinde kendini göstermesi, bu bölgede görünen diğer grupların değerlendirilmesini zorlaştırmıştır. Ayrıca liganda $1600cm^{-1}$ 'in üzerinde birden fazla C=N piki ve $1000cm^{-1}$ civarında yine birden fazla N-O piki görülmesine rağmen basitlik ve anlaşılabilirlik yönünden birer piki değerlendirmenin yeterli olacağını düşündük.

Kompleksin manyetik moment büyüklüğü 3.83 BM olarak tespit edilmiştir. Bu değer kompleksimizin önerdiğimiz yapıyla uyumlu olarak paramanyetik özellik gösterdiğini ve Co(II)'nin yükseltgenmediğini kanıtlamaktadır. Spin manyetik momentin 3.83 BM olması yapıda üç tek elektronun olduğunu, dolayısıyla kompleksin yüksek spinli tetragonal yapı gösterdiğini ifade eder (Keeney ve ark. 1984, Khanolkar ve Khanolkar 1979).

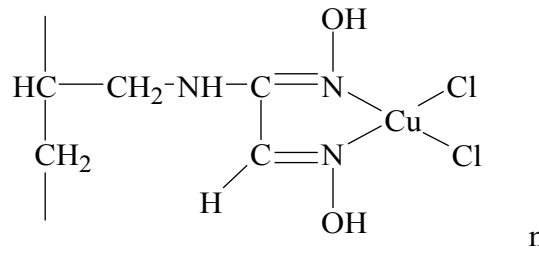
Kompleks yapıda alev denemesi yapıldığında yeşil alev rengi gözlenmiştir. Bu bilgiler bize komplekse doğrudan bağlı klorların varlığını göstermiştir. Buna bağlı olarak kompleks parçalanıp ve arjantometrik klor tayini yapıldığında, yapıda 2 mol Cl'un bulunduğu tespit edilmiştir.

4.2.3. $[Cu(H_2L^1)Cl_2]_n$ Yapısı

$[Cu(H_2L^1)Cl_2]_n$ sentezi sırasında, ligand çözeltisine metal çözeltisi sıcaklığı $50^\circ C$ olan su banyosunda ilave edildi, 1 saat süreyle su banyosunda bekletilerek polimerik kompleks oluşumu sağlandı.

Komplekse ait IR değerleri (KBr); C=N; 1595 cm⁻¹, N-O; 1104 cm⁻¹, O-H; 3263 cm⁻¹, N-H; 3306 cm⁻¹, C-CH₂ 2818 cm⁻¹, H-C=N 2906 cm⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

1595 cm⁻¹'de gözlenen pik C=N grubuna, 1104 cm⁻¹'de gözlenen pik N-O grubuna (Gl ve Bekaroğlu 1982, Petersen ve Larsen 1982, Sarıkavaklı ve İrez 2005), 3306 cm⁻¹'de gözlenen pik N-H grubuna (Herrebout ve ark. 2003), 3263 cm⁻¹'de gözlenen pik -OH grubuna (Smith 1966, Koçak ve Bekaroğlu 1985, Sarıkavaklı ve İrez 2005), 2818 cm⁻¹'de gözlenen pik C-CH₂- grubuna (Herrebout ve ark. 2003) ve 2906 cm⁻¹'de gözlenen pik ise; H-C=N grubuna aittir (Gp ve Bedük 2002).



şekil 4.2.3.1. [Cu(H₂L¹)Cl₂]_n

Ligandın IR spektrumunda 1620cm⁻¹'de gözlenen C=N pikinin, kompleksin spektrumunda 1595 cm⁻¹'e ve 989 cm⁻¹'de gözlenen N-O pikinin, 1104 cm⁻¹'de gözlenmesi metal atomuna koordinasyonun, önerdiğimiz yapıdaki gibi N atomları üzerinden olduğunu göstermektedir. Kompleks yapıda 3260 cm⁻¹'de -OH pikinin gözlenmesi O---H-O köprüsünün oluşmadığını ve -OH gruplarından H'lerin ayrılmadığını göstermektedir.

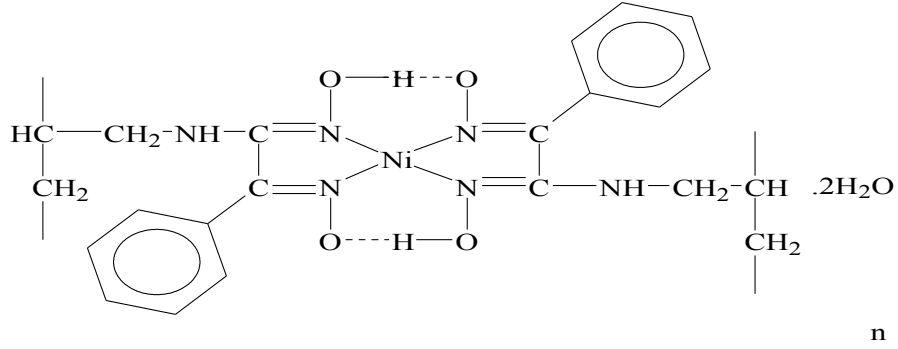
Kompleksin elementel analiz sonuçları %hesaplanan (bulunan): C: 21.61 (21.60), H: 3.24 (2.90), N: 15.24 (15.40), AAS metal analizi sonuçları: % M Hesaplanan (bulunan): 22.88 (24.30). Bu sonuçlar önerdiğimiz yapı ile uyum içindedir.

Kompleksin manyetik moment büyüklüğü 1.18 BM olarak tespit edilmiştir. Bu değer kompleksimizin önerdiğimiz yapıyla uyumlu olarak paramanyetik özellik gösterdiğini ifade edebiliriz (Keeney ve ark. 1984, Khanolkar ve Khanolkar 1979).

Kompleks yapıda alev denemesi yapıldığında yeşil alev rengi gözlenmiştir. Bu bilgiler bize komplekse doğrudan bağlı klorların varlığını göstermiştir. Buna bağlı olarak kompleks parçalanıp ve arjantometrik klor tayini yapıldığında, yapıda 2 mol Cl'un bulunduğu tespit edilmiştir.

4.2.4. $([\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ Yapısı

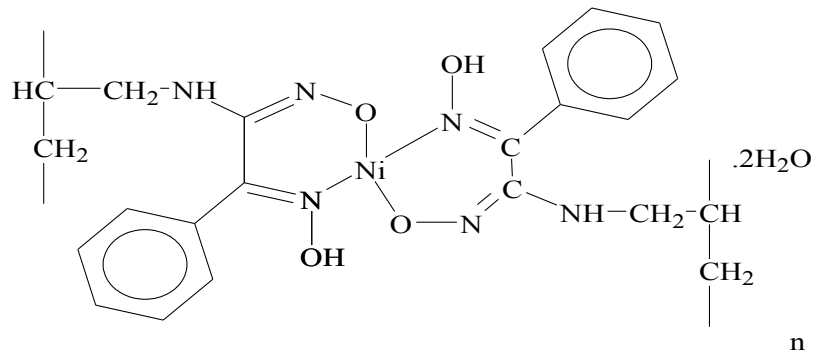
$([\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ sentezi sırasında, ligand çözeltisine metal çözeltisi sıcaklığı 50°C olan su banyosunda ilave edildi, 1 saat süreyle su banyosunda bekletilerek polimerik kompleks oluşumu sağlandı.



Şekil 4.2.4.1. *anti*- $([\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ Yapısı

Komplekse ait $^1\text{HNMR}$ değerleri dmsO_6 'da; $\text{O}\dots\text{H} - \text{O}$; 14.964-15.141 (1H, s), $\text{H}_{\text{aromatik}}$; 7.300-7.455 (5H, m), $-\text{NH}$; 6.658-6.739 (1H, t), $-\text{CH}$; 5.594-5.687 (1H, m), $-\text{CH}_2$; 4.884-5.036 (2H, d), CH_2-N ; 3.580-3.596 (2H, t), H_2O ; 3.400 (4H, s) olarak gözlemlendi.

Kompleksin $^1\text{HNMR}$ spektrumunda, 14.964-15.141 aralığında birer singlet olarak gözlenen ve D_2O değişimi sonucu kaybolan 3 adet pik *anti*- formuna ait $\text{O}\dots\text{H} - \text{O}$ hidrojen köprülerinin varlığının, bunların dışında 11.937 ppm'de gözlenen, konsantrasyonu integrasyonda değerlendirilemeyecek kadar düşük olan $-\text{OH}$ piki ise *amphi*- kompleksin serbest $-\text{OH}$ protonlarının varlığının kanıtıdır. Bu değerler Şekil 4.2.4.1 ve Şekil 4.2.4.2'de önerilen yapıları desteklemektedir (Bekaroğlu 1990).

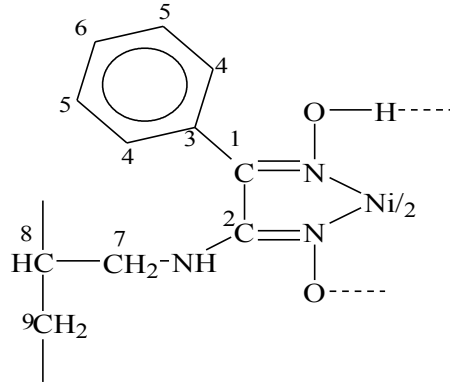


Şekil 4.2.4.2. *amphi*- $([\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ Yapısı

6.658-6.739 (2H, t) olarak gözlenen ve yine D₂O değişimi sonucu kaybolan pikler -NH grubunun, 3.580-3.596 (2H, t) olarak gözlenen pikler CH₂-N grubuna ait hidrojenlerin, 5.594-5.687 (1H, m) olarak gözlenen pikler -CH- grubunun, 4.884-5.036 (2H, d) olarak gözlenen pikler -CH₂- grubunun, 7.300-7.455 (5H, m) olarak gözlenen pikler fenil grubu hidrojenlerinin, 3.400 (4H, s) olarak gözlenen fakat D₂O ilavesi ile 4.200 ppm'e kayan pikler bağlı olan suyun varlığını göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983, Koçak ve Bekaroğlu 1985, Smith 1966, Herrebout ve ark. 2003).

Kompleksin DEPT spektrumunda; CH₃ karbonuna rastlanmamış, 2 adet CH₂ karbonu (-CH₂- ve N-CH₂), 5 adet CH karbonu (-C-H ve C₆H₅ karbonları) ve toplamda 6 adet protonlu C atomu gözlenmiştir (Şekil 4.2.4.3).

Ayrıca kompleksin ¹³CNMR spektrumu alınmış; 154.575 ppm'de N-C=N (2), 147.505 ppm'de H-C=N (1), 140.243 ppm'de -C-H (8), 132.318-133.348 ppm arasındafenil grubu (3-4-5-6), 118.947 ppm'de -CH₂- (9) ve 49.521 ppm'de N-CH₂=C (7) karbonları gözlenmiştir.



Şekil 4.2.4.3. ¹³CNMR Yapı Değerlendirmesi

Kompleksimizin renginin kırmızı olması, kare düzlem yapıdaki *anti*-kompleksinin oluştuğunun bir diğer kanıtıdır (Lachman 1943, Smith 1966, Deveci ve İrez 1995, Herrebout ve ark. 2003).

Komplekse ait IR değerleri (KBr) C=N; 1615 cm⁻¹, N-O; 1070 cm⁻¹, O...H - O; 3047 cm⁻¹, N-H; 3314 cm⁻¹, H_{aromatik}.; 3010 cm⁻¹, -CH-; 1572 cm⁻¹, C-CH₂; 2849 cm⁻¹ olarak tespit edildi.

1615 cm⁻¹'de gözlenen pik C=N grubuna (Şekerci 1999, Güp ve Bedük 2002), 1070 cm⁻¹'de gözlenen pik N-O grubuna (Sarıkavaklı ve İrez 2005), 3314 cm⁻¹'de gözlenen pik N-H grubuna (Herrebout ve ark. 2003), 3047 cm⁻¹'de gözlenen pik O---H -

O hidrojen köprüsüne (Smith 1966, Koçak ve Bekaroğlu 1985, Uçan ve Mirzaoğlu 1990) 2849cm^{-1} 'de gözlenen pik $\underline{\text{C-CH}_2}$ - grubuna (Herrebout ve ark. 2003) ve 3010cm^{-1} 'de gözlenen pik ise; fenil grubu hidrojenlerine aittir (Erdik 1993). Bunların dışında ligandın IR spektrumunda; 1572cm^{-1} 'de *amphi*- komplekse ait olduğu düşünülen bir C=N piki, 1070cm^{-1} 'de bir N-O piki gözlenmiştir (Gül ve Bekaroğlu 1982, Sarıkavaklı ve İrez 2005).

Ligandın IR spektrumunda 1631cm^{-1} 'de gözlenen C=N pikinin, kompleksin spektrumunda 1615cm^{-1} 'e ve 992cm^{-1} 'de gözlenen N-O pikinin, 1070cm^{-1} 'de gözlenmesi metal atomuna koordinasyonun, önerdiğimiz yapıdaki gibi N atomları üzerinden olduğunu göstermektedir.

Kompleksin elementel analiz sonuçları %hesaplanan (bulunan): C: 49.71 (50.60), H: 5.27 (4.60), N: 15.81 (15.20), AAS metal analizi sonuçları ise % M hesaplanan (bulunan): 11.11 (10.75) olarak tespit edilmiştir. Analizdeki küçük sapmaların izomer karışımlarından dolayı olduğunu düşünmekteyiz.

Kompleksin manyetik moment büyüklüğü 0.86 BM olarak tespit edilmiştir. Bu değer kompleksimizin önerdiğimiz yapıyla uyumlu olarak diamanyetik özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır. Başka bir deyişle, kompleksin kare düzlem (düşük spinli) ve tetrahedral (yüksek spinli) yapıların karışımı olduğunu düşündüğümüzde, spin manyetik momentin ölçülen 0.86 BM kadar olduğunu anlamış oluruz. Bu değer sıfıra yakın olsaydı kompleksin kare düzlem, 2.8-3.2 BM arasında bir değer olsaydı tetrahedral yapıda olduğu ifade edilecekti. Bu sonuç ve kompleks renginin kırmızı olması izomer karışımı olduğunu, fakat *anti*- formun baskın olduğunu destekler (Keeney ve ark. 1984).

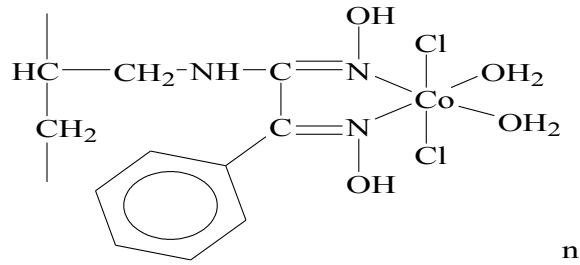
4.2.5. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]_n$ Yapısı

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]_n$ sentezi sırasında, ligand çözeltisine metal çözeltisi sıcaklığı 50°C olan su banyosunda ilave edildi, 1 saat süreyle su banyosunda bekletilerek polimerik kompleks oluşumu sağlandı.

Komplekse ait IR değerleri(KBr); C=N; 1578cm^{-1} , N-O; 1109cm^{-1} , O-H; 3054cm^{-1} , N-H; 3311cm^{-1} , $\text{H}_{\text{aromatik}}$; 3017cm^{-1} , -CH-; 2921cm^{-1} , $\underline{\text{C-CH}_2}$; 2838cm^{-1} olarak tespit edilmiştir.

1578 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=N grubuna (Güp ve Bedük 2002), 1109 cm^{-1} 'de gözlenen pik N-O grubuna (Gül ve Bekaroğlu 1982, Güp ve Bedük 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005), 3331 cm^{-1} 'de gözlenen pik N-H grubuna (Herrebout ve ark. 2003), 3054 cm^{-1} 'de gözlenen pikin -OH grubuna (Hosseinzadeh ve İrez 1991), 2838 cm^{-1} 'de gözlenen pik C-CH_2 - grubuna (Herrebout ve ark. 2003) ve 3017 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise; fenil grubu hidrojenlerine aittir (Güp ve Bedük 2002).

Koordinasyona katılmış olan H_2O pikleri IR'de 3000 cm^{-1} 'lerde geniş bir band halinde kendini göstermesi, bu bölgede görünen diğer grupların değerlendirilmesini zorlaştırmıştır.



Şekil 4.2.2.1. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Yapısı

Ligandın IR spektrumunda 1631 cm^{-1} 'de gözlenen C=N pikinin, kompleksin spektrumunda 1578 cm^{-1} 'e ve 992 cm^{-1} 'de gözlenen N-O pikinin, 1109 cm^{-1} 'de gözlenmesi metal atomuna koordinasyonun, önerdiğimiz yapıdaki gibi N atomları üzerinden olduğunu göstermektedir. Ayrıca liganda 3160 cm^{-1} 'de çıkan -OH pikinin, 3060 cm^{-1} 'lere kayması da kayması da koordinasyonun N atomu üzerinden olduğunu kanıtlar.

Kompleksin elementel analiz sonuçları %hesaplanan (bulunan): C: 34.28 (34.60), H: 4.41 (3.90), N: 10.91 (10.60), AAS metal analizi sonuçları ise % M hesaplanan (bulunan): 15.32 (16.20) olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar önerdiğimiz yapı ile uyum içindedir.

Kompleksin manyetik moment büyüklüğü 4.09 BM olarak tespit edilmiştir. Bu değer kompleksimizin önerdiğimiz yapıyla uyumlu olarak paramanyetik özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır, bu da yüksek spinli tetragonal yapı oluştuğunu gösterir. 4.09 BM değeri Co(II) üzerindeki üç adet eşleşmemiş elektrona karşılık gelmektedir (Keeney ve ark. 1984, Khanolkar ve Khanolkar 1979).

Kompleks yapıda alev denemesi yapıldığında yeşil alev rengi gözlenmiştir. Bu bilgiler bize komplekse doğrudan bağlı klorların varlığını göstermiştir. Buna bağlı olarak kompleks parçalanıp ve arjantometrik klor tayini yapıldığında, yapıda 2 mol Cl'un bulunduğu tespit edilmiştir (Brintzinger ve Titzmann 1952.)

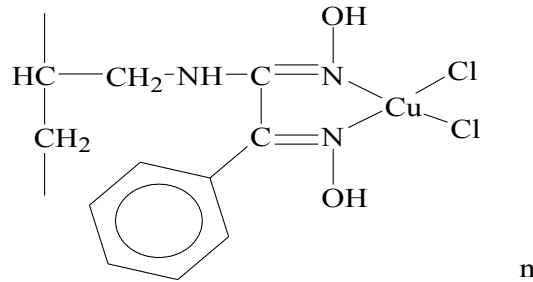
4.2.6. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_2]_n$ Yapısı

$([\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_2]_n)$ sentezi sırasında, ligand çözeltisine metal çözeltisi sıcaklığı 50°C olan su banyosunda ilave edildi, 1 saat süreyle su banyosunda bekletilerek polimerik kompleks oluşumu sağlandı.

Komplekse ait IR değerleri (KBr); C=N; 1577 cm^{-1} , N-O; 1111 cm^{-1} , -OH; 3060 cm^{-1} , -NH; 3319 cm^{-1} , $\text{H}_{\text{aromatik}}$; 3011 cm^{-1} , -CH-; 2911 cm^{-1} , C-CH₂; 2861 cm^{-1} .

1577 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=N grubuna (Güp ve Bedük 2002), 1111 cm^{-1} 'de gözlenen pik N-O grubuna, 3319 cm^{-1} 'de gözlenen pik N-H grubuna (Herrebout ve ark. 2003), 3060 cm^{-1} 'de gözlenen pik -OH grubuna, 2861 cm^{-1} 'de gözlenen pik C-CH₂- grubuna (Herrebout ve ark. 2003) ve 3011 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise; fenil grubu hidrojenlerine aittir (Sarıkavaklı ve İrez 2005).

Ligandın IR spektrumunda 1631 cm^{-1} 'de gözlenen C=N pikinin, kompleksin spektrumunda 1577 cm^{-1} 'e ve 992 cm^{-1} 'de gözlenen N-O pikinin, 1111 cm^{-1} 'de gözlenmesi metal atomuna koordinasyonun, önerdiğimiz yapıdaki gibi N atomları üzerinden olduğunu göstermektedir (Sarıkavaklı ve İrez 2005, Gül ve Bekaroğlu 1982). Ayrıca liganda 3140 cm^{-1} 'de çıkan -OH pikinin, 3060 cm^{-1} 'lere kayması da kayması da koordinasyonun N atomu üzerinden olduğunu kanıtlar.



Şekil 4.2.6.1. $([\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_2]_n)$ Yapısı

Kompleksin elementel analiz sonuçları %hesaplanan (bulunan): C: 37.34 (37.80), H: 3.67 (3.70), N: 11.88 (11.10), AAS metal analizi sonuçları: % M Hesaplanan (bulunan): 17.96 (18.80) olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar önerdiğimiz yapı ile uyum içindedir.

Kompleksin manyetik moment büyüklüğü 1.10 BM olarak tespit edilmiştir. Bu değer kompleksimizin önerdiğimiz yapıyla uyumlu olarak paramanyetik özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır (Keeney ve ark. 1984, Khanolkar ve Khanolkar 1979).

Cu^{2+} durumunda spin manyetik moment değeri 1.7-2.2 BM civarında olması beklenir. Bu değer tek elektrona karşılıktır. 1.10 BM gibi daha küçük değerlerin ölçülmesinin sebebinin izomerler karışımının oluşmuş olması ve polimerik yapıda her bir merin 1/1 oranında kompleks oluşturmaması olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca kompleks parçalanıp ve arjantometrik klor tayini yapıldığında, yapıda 2 mol Cl'un bulunduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra alev denemesi yapıldığında yeşil alev rengi gözlenmiştir. Bu bilgiler bize komplekse doğrudan bağlı klorların varlığını kanıtlamaktadır.

4.3. Sentezlenen Ligandlar ve Bunların Komplekslerinin Adlandırılması

H_2L^1 : Poly(1,2-di(hydroxyimino)ethyl)prop-2-enylamine

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]_n$: Poli[bis(allilaminogliksimato)]nikel(II)

$([\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$: Poli[diklorobis(allilaminogliksimato)]kobalt(III)dihidrat]

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]_n$: Poli[dikloro(allilaminogliksim)]bakır(II)

H_2L^2 : Poly(1,2-di(hydroxyimino)-2-phenylethyl)prop-2-enylamine

$([\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$: Poli[bis(allilaminofenilgliksimato)]nikel(II)dihidrat]

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]_n$: Poli[diklorodiaqua(allilaminofenilgliksim)]kobalt(II)

$([\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_2]_n)$: Poli[dikloro(allilaminofenilgliksim)]bakır(II)

4.4. Araştırma Sonuçları

4.4.1. Poly(1,2-di(hydroxyimino)ethyl)prop-2-enylamine (H_2L^1) ve Komplekslerinin Analiz Sonuçları

Çizelge 4.4.1.1 (H_2L^1) ve Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

MADDE	E.N.(°C)	RENK	VERİM
(H_2L^1)	15(katılaşma)	Turuncu	—
$[Ni(H_2L^1)_2]_n$	174.5-175	Kan kırmızısı	1.371 g %80
$[(Co(H_2L^1)_2Cl_2).2H_2O]_n$	151-152	Kahverengi	1.575 g %70
$[Cu(H_2L^1)Cl_2]_n$	172(bozunma)	Koyu yeşil	2.082 g %75

Çizelge 4.4.1.2 (H_2L^1) Komplekslerinin Analiz Sonuçları

MADDE	Cl	ELEMENTEL ANALİZ %Hesaplanan(bulunan)			AAS %M %Hesaplanan(bulunan)	MANYETİK MOMENT
		C	H	N		
$[Ni(H_2L^1)_2]_n$ 343 g/mol	—	34.98 (35.50)	4.66 (4.30)	24.49 (25.10)	17.20 (18.31)	0.54 BM
$[(Co(H_2L^1)_2Cl_2).2H_2O]_n$ 452g/mol	+	26.54 (25.90)	4.86 (4.80)	18.58 (19.00)	13.05 (14.00)	3.83 BM
$[Cu(H_2L^1)Cl_2]_n$ 277.6 g/mol	+	21.61 (21.60)	3.24 (2.90)	15.24 (15.40)	22.88 (24.30)	1.18 BM

Çizelge 4.4.1.3. (H_2L^1) Ni(II) Kompleksinin 1H NMR Değerleri($dmsO_6$)

MADDE	O---H-O	-OH	H_{ald}	-NH	-CH-	CH_2-N	- CH_2 -
(H_2L^1)	—	8.396, 12.093 (2H, s)	7.975 (1H, s)	8.302-8.292 (1H, d)	5.823-5.922 (1H, m)	3.527-3.265 (2H, t)	4.891-4.920 (2H, t)
$[Ni(H_2L^1)_2]_n$	13.971-14.137 (1H, s)	11.943 (1H, s)	7.969 7.253-7.350 (1H, s)	7.371-7.404 (1H, t)	4.630-5.800 (1H, m)	2.900-3.400 (2H, t)	3.800-4.700 (2H, t)

Çizelge 4.4.1.4. (H_2L^1) ve Kompleksinin IR Değerleri(NaCl/KBr)

MADDE	C=N	N-O	N-H	-OH	$\underline{H-C=N}$	C- $\underline{CH_2}$	O---H-O
(H_2L^1)	1620	989	3366	3260	2789	2861	—
$[Ni(H_2L^1)_2]_n$	1607	1101	3358	—	2920	2838	3078
$[(Co(H_2L^1)_2Cl_2).2H_2O]_n$	1595	1110	3340	3280	2914	2854	—
$[Cu(H_2L^1)Cl_2]_n$	1595	1104	3306	3263	2906	2818	—

4.4.2. Poly(1,2-di(hydroxyimino)-2-phenylethyl)prop-2-enylamine (H_2L^2) ve Komplekslerinin Analiz Sonuçları

Çizelge 4.4.2.1 (H_2L^2) ve Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

MADDE	E.N.(°C)	RENK	VERİM
(H_2L^2)	18(katılaşma)	Turuncu	—
$[Ni(H_2L^2)_2 \cdot 2H_2O]_n$	225(bozunma)	Kan kırmızısı	2.070 g %78
$[Co(H_2L^2) (H_2O)_2 Cl_2]_n$	158-159	Kahverengi	2.695 g %70
$[Cu(H_2L^2)Cl_2]_n$	151-151.5(bozunma)	Koyu yeşil	2.474 g %70

Çizelge 4.4.2.2. (H_2L^2) Komplekslerinin Analiz Sonuçları

MADDE	Cl	ELEMENTEL ANALİZ			AAS %M	MANYETİK
		%Hesaplanan(bulunan)				
		C	H	N		
$[Ni(H_2L^2)_2 \cdot 2H_2O]_n$ 531 g/mol	-	49.71 (50.60)	5.27 (4.60)	15.81 (15.20)	11.11 (10.75)	0.86 BM
$[Co(H_2L^2) (H_2O)_2 Cl_2]_n$ 385 g/mol	+	34.28 (34.60)	4.41 (3.90)	10.91 (10.60)	15.32 (16.20)	4.09 BM
$[Cu(H_2L^2)Cl_2]_n$ 353.5 g/mol	+	37.34 (37.80)	3.67 (3.70)	11.88 (11.10)	17.96 (18.80)	1.10 BM

Çizelge 4.4.2.3 (H_2L^2) Ni(II) Kompleksinin 1H NMR Değerleri($dmsO_6$)

MADDE	O---H-O	-OH	H _{aromatik}	-NH	-CH-	CH ₂ -N	-CH ₂ -
(H_2L^2)	—	12.116 8.124 (2H, s)	7.277-7.437 (5H, m)	8.173-8.113 (1H, t)	5.812-5.912 (1H, m)	3.603-3.400 (2H, t)	4.936-4.995 (2H, m)
$[Ni(H_2L^2)_2 \cdot 2H_2O]_n$	14.964.15.141 (1H, s)	—	7.300-7.455 (5H, m)	6.658-6.739 (1H, t)	5.594-5.687 (1H, m)	3.580-3.596 (2H, t)	4.884-5.036 (2H, d)
* $[Ni(H_2L^2)_2 \cdot 2H_2O]_n$	N-C=N 154.575	H-C=N 147.505	-CH- 140.243	C ₆ H ₅ 132.318-133.348	-CH ₂ - 118.947	N-CH ₂ -C 49.521	* ¹³ CNMR

Çizelge 4.4.2.4. (H_2L^2) ve Kompleksinin IR Değerleri(NaCl/KBr)

MADDE	C=N	N-O	N-H	-OH	H _{aromatik}	C-CH ₂	O---H- O
(H_2L^2)	1631	992	3400	3140	3015	2831	—
$[Ni(H_2L^2)_2 \cdot 2H_2O]_n$	1615	1070	3314	—	3010	2849	3047
$[Co(H_2L^2) (H_2O)_2 Cl_2]_n$	1578	1109	3311	3054	3017	2838	—
$[Cu(H_2L^2)Cl_2]_n$	1577	1111	3319	3060	3011	2861	—

KAYNAKLAR

ABLOV, A.V. ve N.M. SAMUS. 1975. Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions in Cobalt(III) trans-Dioximes. *Coordination Chemistry Reviews.*, 17:253-279.

AHSEN, V. ve Ö. BEKAROĞLU. 1985. Synthesis of 1-3-Diphenyl-4-5-bis(hydroxyimino)imidazolidine and Its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II) and Uranyl(VI). *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 15(1):61-73.

ALBRECHT, H. ve G. POPKE. 1974. Vinylamine-XVIII¹ Steriche Untersuchungen an Enaminen und Iminen mit Hilfe ³J(¹⁵NH)-Kopplung. *Tetrahedron. Vol.30*, 2571-2575p.

BANK, C. ve Ö. BEKAROĞLU. 1983. The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,7,10 tatraaza -2,3,8,9 tatrahydrocyclo-dodecine. *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 13(8):1048-1057.

BEKAROĞLU, Ö. 1990. Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. 19 Mayıs Üniv. Fen Dergisi Özel Sayısı. 2(1): 41-50.

BAYIR, Z.A ve Ö. BEKAROĞLU. 1997. A Convenient New Route to Permidine-2-formaldoxime-2,2'-biperimidine and Its Metal Complexes. *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 27(10): 1483-1490.

BOVEY, F.A. 1967. NMR Data Tables for Organic Compounds. Wiley, New York. Vol:1, 168p.

BRINTZINGER, H. ve R. TITZMANN. 1952. Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime. *Chem. Ber.* 85(4):344-345.

BURAKEVICH, J.V., A.M. LORE ve G.V. VOLPP. 1971. Phenylglyoxime Separation, Characterization and Structure of Three Isomers. *J.Org.Chem. Vol.36(1)*, 5-8p.

CHAKRAVORTY, A. 1974. Structural Chemistry of Transition Metal Complexs of Oximes. *Coordination Chemistry Reviews.*, (13): 1-46.

DEVECİ, M.A., G. İREZ , B. MERCİMEK, D.A. BEDÜK ve N. SARIKAVAKLI. 1995. The Synthesis and Ni(II) , Co(II) and Cu(II) Complexes of Three New Unsymmetrical Vic- Dioxime. *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 25(10):1699-1706.

DEVECİ, M.A. ve G. İREZ. 1996. The Synthesis of Some Imino-oxime Derivatives and Investigation of Their Ni(II), Co(II), Co(III) and Cu(II) Complexes. *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 26(5): 871-881.

ERDİK, E. 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi, 2. baskı, Ankara. 183-367s.

- ERTAŞ, M., A.R. KORAY, V. AHSEN ve Ö. BEKAROĞLU. 1986.** Synthesis and Complex Formation of Diferrocenylglyoxime and Some of Its Transition Metal Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* (317): 301-306.
- ERTAŞ, M., R. KORAY ve Ö. BEKAROĞLU. 1987.** A Novel Dithioferrocenophene With a Vic-Dioxime Moiety in the Bridging Chain of Organometallic Chem., (319):197-199.
- GÖK, Y. ve Ö. BEKAROĞLU. 1981.** The Synthesis and Complex Formation of Some New α -Dioximes. *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 11(7):621-631.
- GÜL, A. ve Ö. BEKAROĞLU. 1982.** The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Ditjhydrocyclopent [f,g] Acenaphtylene-1,2- Dione Dioxime. *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 12(7):889-897.
- GÜP, R. ve D.A. BEDÜK. 2002.** Synthesis and Characterization of Complexes of Ni(II), Co(II) and Cu(II) with Four 4-Aminobenzoate Derivatives of Unsymmetrical vic-Dioximes. *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 32(6):1043-1057.
- HANTZSCH, A. 1908.** Über Stereoizomerie bei Glyoximen der Fettreihe. *Ber.Dtsch.Chem.Ges.*, 105p.
- HERREBOUT, W.A., C. ZHENG, B.J. VAN DER WEKEN ve J.R. DURING. 2003.** Conformational Stability of Allylamine from Temperature Dependent Infrared Spectra of Rare Gas Solutions, ab Initio Calculations, r_0 Structural Parameters, and Vibrational Assignment. *Journal of Molecular Structure.*, (645):109-132.
- HOSSEINZADEH, A. ve G. İREZ. 1991.** Synthesis of Five New Substituted Aryl-diaminoglyoximes and Their Complexes With Copper(II), Nickel(II) and Co(II). *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, (21):301.
- İREZ, G. ve Ö. BEKAROĞLU. 1983.** The Synthesis and Complex Formation of Some New Substitued Amino and Diaminoglyoximes. *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 13(6):781-797.
- KARATAŞ, İ., G. İREZ, M. SEZGİN, H.İ. UÇAN ve A.D. BEDÜK. 1991.** The Synthesis of Some New Bis(1,2-Dioximes) and Their Some Polymeric Metal Complexes. *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*,(6):24-27.
- KARATAŞ, İ. ve G. İREZ. 1993.** Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II) Salts. *Macromolecular Reports*, 30(4):241-249.
- KARATAŞ, İ. ve M.A. ÖZLER. 1998.** Synthesis of Novel Oximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II). *Chimica.Acta.Turcica.* (26):23-27.

KARATAŞ, İ. ve M.A. ÖZLER. 2004. The Synthesis of 1-hydroxyiminoacetyl-4-phenylaminoglyoxime Derivatives and Their Complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II). *Energy Education Science and Technology*, 12(2):67-74.

KEENEY, M.E. ve K. OSSEO-ASARE. 1984. Transition Metal Hydroxime Complexes. *Coordination Chemistry Reviews.*, (59):141-201.

KOÇAK, M. ve Ö. BEKAROĞLU. 1984. Synthesis of Ethane-1,2-bis-(thioglyoxime) and Its Complexes With Nickel(II), Copper(II), Cobalt(III), Cadmium(II) and Uranyl(VI). *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, (14):479.

KOÇAK, M. ve Ö. BEKAROĞLU. 1984. Synthesis of Benzene-1,2-bis(aminoglyoxime) and Its Complexes With Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), Zinc(II) and Uranyl(VI). *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 14(5):753-761.

KOÇAK, M. ve Ö. BEKAROĞLU. 1985. The Synthesis and Complex Formation of N- (2-methylpyridyl)aminoglyoxime. *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 15(4):479-491.

KUKUSHKIN, V.Yu, D. TUDELA ve A.J.L. POMBEIRO. 1996. Metal Ion Assisted Reactions of Some Oximes and Reactivity of Oxime-Containing Metal Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, (156): 333-362.

McNAUGHTON, D. ve C.J. EVANS. 1999. The High-Resolution FTIR Far-Infrared Spectrum of Vinylamine. *Journal of Molecular Spectroscopy.*, (196):274-282.

MERCİMEK, B., E. ÖZCAN ve A.İ. PEKACAR. 1995. Synthesis and Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), and UO₂(VI) Complexes of N,N'-Bis(2-tolyl)diaminoglyoxime and N,N'-Bis(4-tolyl)diaminoglyoxime. *Synth.Recat.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 25(9):1571-1579.

NAKAMOTO, K. ve P.J. McCARTY. 1968. Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds. Wiley., New York., 2.nd Ed., 32p.

NAKAMOTO, K. 1970. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley., New York., 2.nd Ed., 62p.

NESMEYANOV, A.N. ve N.A. NESMEYANOV. 1974. Fundamental of Organic Chemistry. Moscow. Mir Published, Translation English 1967. 166p.

PANJA, P.K., S. BALA, C. POL ve P.N. GHOSH. 1991. Infrared Spectroscopic Studies of Dimethylglyoxime Chelates of Nickel, Copper, Palladium and Platinum. *Journal of Molecular Structure.*, (249):277-283.

PONZIO, G. ve F. BALDROCCO. 1930. Ricerche Sulle Diossime. *Gazz.Chim.Ital.*, (60):415-419.

SARIKAVAKLI, N. ve G. İREZ. 2005. Synthesis and Complex Formation of Some Novel Vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones. Turk.J.Chem. (29):107-115.

SCIANI, B.R.E, N. PAHOR, M. FORCOLIN, L.G. MARZILLI, L. RONDOCCIO, M.F. SUMMERS ve P.J. TOSCANO. 1985. Organocobalt B₁₂ Models: Axial Ligand Effects On The Structural and Coordination Chemistry of Cobaloximes. Coord.Chem.Rev., (63):1125.

SERİN, S. ve Ö. BEKAROĞLU. 1983. Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxa-4,5bis(hydroxyimino)Imidazoline. Z.Anorg.Allg.Chem., (496):192.

SMITH, P.A.S. 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds. Benjamin, New York., (2):29-68.

SEVİNDİR, C.H. 1994. The Synthesis Of Tree New Bis(Amino-R-Glyoximes) and Their Polymeric Metal Complexes. Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 24(9):1461-1469.

SILVERSTEIN, R.M., G.C. BASSLER ve J.C. MORRILL. 1981. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Wiley, New York, 4.th Ed., 3-23p.

ŞEKERCİ, M. 1999. Synthesis of (Z,Z)-1,2-dihydroxyimino-3,6-diamino-8,9-diol and Its Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) and Uanyl(VI). Thesis. Firat University, Faculty of Arts and Science, Chemistry Department, 23119 Elazığ, Turkey.

UÇAN, H.I. ve R. MİRZAOĞLU. 1990. Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical Vic-Dioximes. Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., (20):437-449.

UÇAN, H.I. ve İ. KARATAŞ. 1993. Synthesis of Six New Substituted Aminomethylglyoximes and Some of Their Transition Metal Complexes. Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 23(10):1781-1791.

TEŞEKKÜR

Bu tez B.A.K. tarafından 2003/98 no'lu proje ile desteklenmiştir. B.AK.'na teşekkür ederim.

Bu çalışma esnasında bana yardımlarından ve desteğinden ötürü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Gazi İrez'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam sırasında her konudaki yardımları için Kimya Bölüm Başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Necati Beşirli'ye, analiz aşamasındaki yardımları için Sayın Hocam Prof. Dr. Şeref Güçer'e, Yrd. Doç. Dr. Cevdet Demir'e ve Prof. Dr. Nejdet Coşkun'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca her konuda bana destek olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Hasene Mutlu'ya, Arş. Gör. Mustafa Er'e, Arş. Gör. Meliha Çetin'e, Neslihan Fındıkkaya'ya, Kimya Bölümündeki diğer arkadaşlarıma ve Evren Ergindemir'e teşekkür ederim.

Bu tez esnasında ve daima maddi-manevi desteklerini benden esirgemeyen babama, anneme, kardeşlerime ve rahmetli dedeme teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

01.05.1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokulu İstanbul 12 Eylül İlköğretim Okulu'nda, ortaokul ve lise öğrenimini İstanbul Üsküdar Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başlayıp, 2002 yılında aynı bölümden mezun oldu. Şubat 2003'de Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

