

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR OKSİM BAZI VE Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Oya BAŞKAN

TEMMUZ 2010
TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR OKSİM BAZI VE Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KAREKTERİZASYONU**

Kimyager Oya BAŞKAN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.06.2010
Tezin Savunma Tarihi : 08.07.2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet ARSLAN**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenen ve bu süre içinde benden değerli bilgilerini ve zamanını esirgemeyen, Sayın Hocam Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK'e teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarımıdaki maddi desteklerinden dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine, Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK'e, bugüne kadar aldığım her kararda bana destek olan aileme de teşekkür ederim.

Oya BAŞKAN
Trabzon2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
EK ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Nikel(II) Bileşikleri.....	1
1.3. Kobalt(II) Bileşikleri.....	3
1.4. Bakır(II) Bileşikleri.....	4
1.5. Koordinasyon Bileşiklerinin Biyokimyasal Özellikleri.....	4
1.5.1. Şelat Etkisi.....	5
1.5.2. Redoks Potansiyelleri.....	5
1.5.3. Spektroskopik Özellikleri.....	7
1.6. Oksimler	7
1.6.1. Oksim Kompleksleri	8
1.6.2. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	12
1.7. Mono, Di, Tri- ve Tetranükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) Metal Kompleksleri..	14
1.8. Oksimlerin Kullanım Yerleri.....	22
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	26
2.1. Araç Gereç.....	26
2.1.1. Saflaştırma	26
2.2. Kimyasallar.....	26
2.3. Cihazlar	26
2.4. Deneyler	27
2.4.1. Ligandın, Bakır ve Nikel Komplekslerinin Sentezi.....	27

2.4.1.1.	(2E,2'E)-bütan-2,3-dion 2,2'-{O ² ,O ² '-[1,2- fenilenbis(metilen)]-oksim}.....	27
2.4.1.2.	(2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)] oksim (5) Ligandının Sentezi.	27
2.4.1.3.	(2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2- fenilen(metilen)]-oksim ile Bakır(II) Kompleksinin (6) Sentezi.....	28
2.4.1.4.	(2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2- fenilen(metilen)]-oksim ile Nikel(II) Kompleksinin (7) Sentezi.....	29
2.4.1.5.	(2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2- fenilen(metilen)]-oksim ile Kobalt(II) Kompleksinin (8) Sentezi.....	30
3.	BULGULAR.....	31
4.	TARTIŞMA	35
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	38
6.	KAYNAKLAR	40
7.	EKLER... ..	57

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Yeni tip, (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oksim ligandı ve bunun Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin ¹³C-NMR, ¹H-NMR, IR, UV-Vis, kütle spektroskopisi çalışmaları ve manyetik moment ölçümlerinin kombinasyonları ile yapıları aydınlatıldı.

Metal şelatlarının geometrileri manyetik ve spektroskopik ölçümler yardımı ile tartışıldı. IR spektrumları ligandların dört dişli ligand olarak davrandığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Dinükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri, Oksimler.

SUMMARY

Synthesis and Characterization of a New Oxime Base and its Cu(II), Ni(II), Co(II) Complexes

(2E,2'E)-3-[(2-aminoethyl)imino] butane-2-one O,O'-[1,2-phenylene (methylene)] oxime and its Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes were synthesized and characterized by a combination of ^{13}C -, ^1H -NMR, IR, UV-Vis, mass spectral studies and magnetic moments.

The geometries of the metal chelates were discussed by means of magnetic and spectroscopic measurements. I.R. spectra show that the ligands act in a tetradentate manner and coordinates.

Key Words: Dinuclear copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes, Oximes.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Tripod ligandların tercih ettiği trigonal bipiramidal bileşiğinin gösterimi	2
Şekil 2. Bis(dimetilglioksimato)nikel(II) bileşiğinin gösterimi.....	3
Şekil 3. Şelat oluşturabilen makrosiklik ligandların gösterimi	5
Şekil 4. Değişik donör atomlu Schiff bazı yapılara sahip bakır komplekslerinin gösterimi	7
Şekil 5. Oktahedral dimetilglioksimin gösterimi.....	9
Şekil 6. Kara düzlem diaminoglioksimin gösterimi	9
Şekil 7. Oksimlerin hibrit yapısının gösterimi.....	9
Şekil 8. <i>vic</i> - dioksimlerin <i>anti</i> -formlarının Ni(II) komplekslerinin kara düzlem yapısı	10
Şekil 9. <i>vic</i> - dioksimlerin <i>amphi</i> - formlarının Ni(II) komplekslerinin yapısı	10
Şekil 10. [(Cu(β -H ₂ CPhD)Cl ₂) ₂] kompleksinin yapısı.....	11
Şekil 11. Gül ve Bekaroğlu (1982)'nin sentezlemiş olduğu kompleksin yapısı.....	11
Şekil 12. Hamuryurdan (1994)'in sentezlemiş olduğu Mono ve trinükleer komplekslerin yapısı.....	12
Şekil 13. Bank ve Bekaroğlu (1983) tarafından sentezlenen kompleksin yapısı	12
Şekil 14. Dinükleer Ni(II) kompleksinin yapısı.....	15
Şekil 15. Ligandlarının Nikel komplekslerinin yapısı.....	15
Şekil 16. Bilgin ve Gök (2001) tarafından sentezlenen ligand ve Co(III) kompleksinin yapısı.....	16
Şekil 17. Güler (2009)'in yapmış olduğu çalışmalar.....	16
Şekil 18. Mononükleer Cu(II) (A), homodinükleer Cu(II) (B), homotrinükleer Cu(II) (C), heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) (D) komplekslerinin gösterimi.....	17
Şekil 19. Oksimato grubu içeren homodinükleer(A), trinükleer Cu(II) (B), heterodinükleer Ni(II)-Cu(II) (C) ve homodinükleer nikel(II) (D) kompleksleri.	18
Şekil 20. Kaizer vd. (2005)'in sentezledikleri dimerik yapılar	18
Şekil 21. Brewer vd. (2006)'in sentezlediği ligand.....	19
Şekil 22. Tetranükleer Ni(II) (L ₂ Ni ₄ (N ₃) ₃ (O ₂ CR)](ClO ₄) ₂) kompleksinin yapısı.....	19
Şekil 23. Aril hidrazon ligandı ve Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin yapısı.....	20
Şekil 24. Brown vd. (2005)'in yaptığı çalışmanın şematik gösterilişi.....	20
Şekil 25. Antimikrobiyal etkiye sahip oldukları saptanan kompleksler.....	21
Şekil 26. Karapınar vd. (2006)'in yaptıkları komplekslerin yapısı.....	21

Şekil 27. Dion bileşiğinin yapısı.....	26
Şekil 28. Ligandın yapısı.....	27
Şekil 29. Cu(II) kompleksinin yapısı.....	27
Şekil 30. Ni(II) kompleksinin yapısı.....	29
Şekil 31. Co(II) kompleksinin yapısı.....	29
Şekil 32. Dion (3)'un sentez şeması.....	30
Şekil 33. Dion (3)'dan ligand (5)'in elde edilmiş şeması.....	30
Şekil 34. (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]- oksimin dinükleer Cu(II) kompleksinin (6) önerilen yapısı.....	32
Şekil 35. (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2- fenilen(metilen)]- oksimin dinükleer Ni(II) kompleksinin (7) önerilen yapısı.....	32
Şekil 36. (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]- oksimin dinükleer Co(II) kompleksinin (8) önerilen yapısı	32

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Ek Şekil 1. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon Şeması.....	49
Ek Şekil 2. Dion bileşiğinin (3) ¹ H-NMR spektrumu.....	50
Ek Şekil 3. Dion bileşiğinin (3) ¹³ C-NMR spektrumu	50
Ek Şekil 4. Dion bileşiğinin (3) IR spektrumu.....	51
Ek Şekil 5. Ligandın (5) ¹ H-NMR spektrumu	52
Ek Şekil 6. Ligandın (5) IR spektrumu	52
Ek Şekil 7. Ligandın (5) Kütle spektrumu.....	53
Ek Şekil 8. Cu(II) kompleksinin (6) IR spektrumu	53
Ek Şekil 9. Cu(II) kompleksinin (6) Kütle spektrumu	54
Ek Şekil 10. Ni(II) kompleksinin (7) IR spektrumu	54
Ek Şekil 11. Ni(II) kompleksinin (7) Kütle spektrumu.....	55
Ek Şekil 12. Co(II) kompleksinin (8) IR spektrumu	55
Ek Şekil 13. Co(II) kompleksinin (8) Kütle spektrumu.....	56

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Dimetil formamid de Cu(I)/Cu(II) nin indirgenme potansiyellerine ligandların etkisi.....	6
Tablo 2. Bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	15
Tablo 3. Dion (3) ve (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oksimin (5) ¹ H-NMR spektrum değerleri (TMS /CDCl ₃).....	31
Tablo 4. Dion (3), (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oxime (5) ve onun Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin (6,7,8) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri.....	31
Tablo 5. Dion (3), (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oxime (5) ve onun Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin (6, 7, 8) titreşim (IR) frekansları (cm ⁻¹)	31

SEMBOLLER DİZİNİ

DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etil Alkol
Et ₂ O	: Dietileter
IR	: Infrared
MeOH	: Metil Alkol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
EDTA	: Etilendiamin tetraasetikasit
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans
En	: Etilendiamin
CDCl ₃	: Dötörokloroform
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole Visible
E.n.	: Erime Noktası

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk sistematik bilimsel çalışmalar Alfred Werner ile başlamıştır. Ancak bu çalışmalardan önce de koordinasyon bileşikleri bilinmektedir. Bunlara örnek olarak, Prusya mavisi ($KFe[Fe(CN)_6]$), Aurolin ($K_3[Co(NO_2)_6]6H_2O$, sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinonun kalsiyum ve alüminyum tuzları) verilebilir (Miessler ve Tarr, 1999).

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli çalışmalar Danimarkalı Kimyager S.M. Jorgensen ve İsviçreli Alfred Werner tarafından 19. yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon teorisi konusundaki başarılı çalışmaları nedeniyle Werner, 1913 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

Alfred Werner çalışmalarından sonra koordinasyon alanında hızlı gelişmeler gerçekleşmiştir. Bu çalışmalardan sonra Linus Pauling (1930), "Valans Bağ Teorisi"ni geliştirmiştir. Komplekslerin geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori, metallerin elektronlarının elektriksel alandaki davranışını göz önüne almaz. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan daha gerçekçi bir teori ise "Kristal Alan Teorisi"dir. H.Bethe (1929), Pauling'in Valans Bağ Kuramı'nı geliştirdiği dönemde Kristal Alan Teorisi'ni önermiştir. Daha sonraları bu kuram, bilim adamları tarafından bileşiklerin yapısal ve fiziksel özelliklerini açıklayabilmek için kullanılmıştır. Bu teoriye göre metal-ligand arasındaki bağ iyonik karakterdedir. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili gelişmelere paralel olarak en çok çalışılan ve geniş kullanım alanları bulan bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) bileşikleri göze çarpmaktadır.

1.2. Nikel(II) Bileşikleri

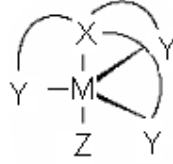
Nikel(II) bileşikleri oktahedral, trigonal bipiramidal, kare piramidal, tetrahedral ve kare düzlem olarak isimlendirilen 4, 5 ve 6 koordinasyonlu geometrilere sahiptir. Yapıyı belirleyen en önemli faktörler sıcaklık ve konsantrasyondur (Cotton ve Wilkinson, 1972; 1976).

Bazı önemli nikel(II) bileşikleri; yeşil NiO, sarı NiCl₂, siyah NiS, yeşil [Ni(H₂O)₆]⁺², dir. NiO, nikel(II)' nin hidroksit, karbonat veya etandioat ile ısıtılması ile hazırlanır. NiS, bazik nikel(II) çözeltisine sülfür iyonları veya hidrojen sülfür eklenmesi sonucu çöktürülerek hazırlanır. NiCl ise elementlerin direkt karıştırılıp ısıtılması ile hazırlanır (Brockigton ve Stamper, 1983; Change, 1988).

Nötral ligandlar özellikle amin ve su molekülleri oktahedral yapıyı tercih ederler. Nikelin su içinde çözünmesiyle oluşan [Ni(H₂O)₆]⁺², NiSO₄.7H₂O ve [Ni(NH₃)₆]⁺² en çok bilinen oktahedral yapılarıdır (Cotton ve Wilkinson, 1972; 1976).

[Ni(H₂O)₆]⁺² bileşiğindeki su molekülleri özellikle aminler ile kolayca yer değiştir ve örneğin trans-[Ni(H₂O)₂(NH₃)₄]⁺² veya [Ni(en)₃]⁺² gibi bileşikler verirler.

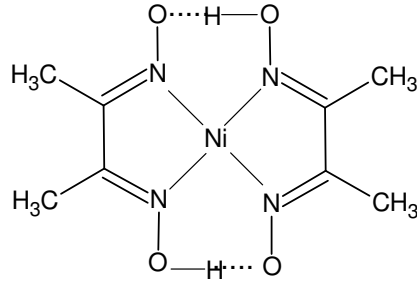
Geçiş metallerinde beş koordinasyonlu yapılar karepiramidal bileşikler içermekle beraber genelde trigonal bipiramidal yapıdadırlar. Birçoğu dört dişli "tripod" adı verilen [N(CH₂CH₂NMe₂)₃] tarzı ligandlar içerirler (Şekil 1) (Cotton ve Wilkinson, 1976).



Şekil 1. Tripod ligandların tercih ettiği trigonal bipiramidal bileşiğinin gösterimi

Bu bileşiklerin çoğu kare düzlemdir. d⁸ konfigürasyonunun sonucu düzlemsel ligand d orbitalerinden d_{x²-y²}'nin yüksek enerjiye sahip olmasına sebep olur ve ligandın 8e⁻'u Jahn-Teller dejenerasyonu sonucunda 10 Dq'nun altında kalan düşük enerjili diğer 4 tane d orbitaline yerleşir. Bu orbitaler düşük enerjili olması nedeniyle bağlayıcı orbital özelliği artar ki bu durumda 10 Dq'nun altında kalan 4 tane d orbitalinin tamamen dolması son derece kararlı kare düzlem bileşiklerin oluşmasını sağlar. Buna karşılık 10 Dq'nun üstünde olan ve yüksek enerjili orbital de (d_{x²-y²}) antibağ orbitali olur. Tetrahedral koordinasyonlarda ise antibağ orbitalinin kullanımı kaçınılmazdır. Yüksek enerjili orbital de antibağ orbitali olur. Tetrahedral koordinasyonlarda ise antibağ orbitalinin kullanımı kaçınılmazdır (Cotton ve Wilkinson, 1976; Tunalı ve Özkar, 1993).

Kare düzlem nikel(II) bileşikleri diamanyetikdir. Yaygın olarak kırmızı, sarı veya kahverengi bileşiklerdir. En iyi bilinen örnek, nikelin gravimetrik tayininde de kullanılan, DMGH₂ ligandının etanol çözeltilsinin, nikel(II)'nin amonyak çözeltilisine eklenmesi ile çöken kırmızı bis(dimetilglioksimato)nikel(II) bileşiğidir (Şekil 2).



Şekil 2. Bis(dimetilglioksimato)nikel(II) bileşiğinin gösterimi

Kare düzlemden daha az tercih edilen tetrahedral yapı bileşikleri paramanyetikdir. Genel türleri NiX⁻², NiX₃L⁻, NiX₂L₂ ve Ni(L-L)₂ (X= halojen, L= nötral ligand, ve L-L= çift dişli şelat) şeklindedir. Hegzametilformamid'in nikel(II) ile verdiği bileşik NiL₄⁺² türüne en iyi örnektir (Cotton ve Wilkinson, 1976).

1.3. Kobalt(II) Bileşikleri

3d⁷4s² elektron konfigürasyonuna sahip bir metaldir. +2, +3 ve +4 değerlikleri ile kararlı bileşikler yapar. Kobaltın +2 değerlikli bileşikleri +3 değerlikli bileşiklerine göre daha karardır. Geçiş metallerinde d elektronlarının sayısının artmasına karşın yüksek değerlikli bileşiklerin kararlılığının genellikle azalması özelliğine uygun olarak kobaltın değerliğinin +4'ten büyük olduğu bileşiklere rastlanılmamaktadır.

Co(II) tetrahedral yapıya da sahiptir. Bunun nedeni Co(II)'nin zayıf olan komplekslerinde oktahedral kararlılık enerjisinin oldukça düşük olmasıdır. Co(II)'nin CN⁻ ve NO⁻ gibi güçlü ligandlarla yaptığı komplekslerde Co(II) kolaylıkla elektron vererek Co(II)'e dönüşür. Co(III) çok daha kolay kompleksler oluşturabildiğinden çok sayıda Co(III) kompleksi vardır (Massoud, 1994). Ayrıca Co(III) iyonunun azot atomlarına olan ilgisinden dolayı azot içeren bileşiklerle, özellikle amonyak ve etilendiamin ile kolaylıkla kompleks oluşturmaktadır.

1.4. Bakır(II) Bileşikleri

Bakır(II) tuzlarının muhtelif ligandlar ile çok değişik geometrilere sahip kompleks oluşturdıkları bilinmektedir. Bunun nedeni yüksek simetrik geometriye sahip yapılarda Jahn-Teller etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin elde yöntemleri bakır(I) bileşiklerine benzer olmakla birlikte elektrokimyasal yöntemlere ihtiyaç duyulmamaktadır. Ancak reaksiyon esnasında Cu(I) bileşiği olduğu takdirde uygun bir yükseltgeyici ile bakır(II) bileşiği elde edilebilmektedir (Willet ve Gatteschi, 1985).

Cu(CN)₂, CuSO₄.5H₂O, CuO, CuS, Cu(NO₃)₂ ve Cu(OH)₂ önemli Cu(I) bileşikleri arasındadır (Kleinberg vd., 1960; Cotton ve Wilkinson, 1972; 1976; Change, 1988; Moody, 1991).

Geçiş elementlerinin ortak özelliklerinden bir tanesi de kendilerinin veya bileşiklerinin katalitik etki göstermesidir. Çok sayıda metal içeren türler modern inorganik kimyada önemli bir yer tutar. Doğal olarak çeşitli metaloenzimlerin aktif bölgelerinde bulunmaları yanında endüstriyel kimyasal kataliz işlemlerinde yaygın bir rol oynarlar. Dolayısı ile birçok biyolojik sistemin aktif bölgelerinde metal merkezleri mevcut olması ve bu sistemlerin fonksiyonlarını yerine getirmesi metal merkezine, çevresine ve geometrisine bağlıdır. Bu bileşikler sınıfının önemli bir kısmını metaloproteinler oluşturmaktadır (Karaböcek, 2002).

1.5. Koordinasyon Bileşiklerinin Biyokimyasal Özellikleri

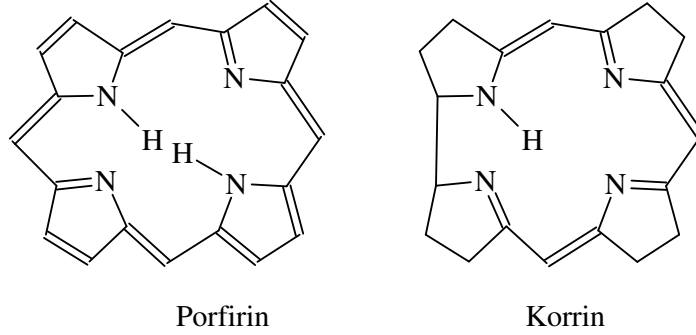
Biyoinorganik kimya alanında çalışan bilim adamları, metal iyonlarının canlılardaki rolünü incelemektedirler. Biyolojik bir ortamda fonksiyonel organik bir grubun çevresinden dolayı metal iyonlarının karakteristik özellikleri farklılıklar gösterebilir. Koordinasyon bileşiğinin fonksiyonlarını anlamak için bunların sahip olduğu özellikler araştırılmaktadır. Bu fonksiyonların araştırılması için metal iyonlarının elektronik, yapısal ve kimyasal reaksiyonları hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen birçok faktör vardır. Bu bileşiklerin kararlılığı ise fonksiyonlar üzerinde etkilidir.

1.5.1. Şelat Etkisi

Şelatlaşma tek bir ligandın iki veya daha fazla donör atomun metal merkezine bağlanmasıyla gerçekleşir. Bu şekilde oluşan metal-şelat kompleksi, şelat oluşturmayan ligandların metal komplekslerine göre beklenmedik kararlılığa sahiptir. Bu olgu aşağıda Ni(II)'nin sulu çözeltisinin, etilendiamintetraasetat ($\text{H}_2\text{edta}^{-2}$) ile reaksiyonunda verilmiştir.



Biyoinorganik kimyada en önemli şelat örneği porfirin ve korrin ligandlarıyla oluşan metal-ligand şelatlarıdır. Dört tane düzlemsel pirrol halkasına sahip, bu makrosiklik moleküller donör azot atomlarıyla doğrudan doğruya metal atomlarına bağlanırlar (Şekil 3).



Şekil 3. Şelat oluşturabilen makrosiklik ligandların gösterimi

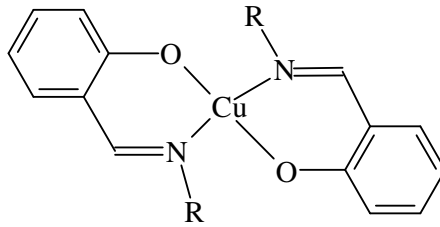
Bu ligandlarla oluşan farklı yükseltgenme basamağına sahip muhtelif metal iyonlarını bağlayabilen metaloporfirin veya korrin birimleri termodinamik olarak son derece kararlıdır. Sitokrom (Fe), klorofil (Mg) ve vitamin B-12 (Co) bu yapılardan birkaçıdır (Halpern, 1985; Frausto da Silva, 1991).

1.5.2. Redoks Potansiyelleri

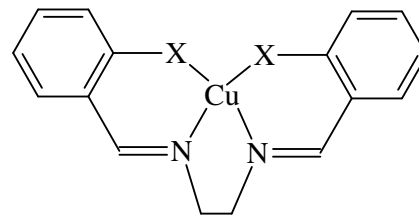
Merkez atomunun sterokimyasında ve ligand donör atomundaki değişiklikler, elektron-transfer reaksiyonlarının gerçekleşmesi esnasında potansiyelerde çok büyük farklılıklara neden olabilmektedir. İnorganik ve biyoinorganik kimyada en çok çalışılan örneklerden bir tanesi olan Cu(I)/Cu(II) redoks potansiyeli değişik ligandlarla farklılaşmaktadır (Tablo 1). Bakır(I), d orbitali dolu d^{10} sistemine sahiptir ve dört koordinasyonlu tetrahedral veya üç koordinasyonlu üçgen düzlem geometrileri tercih etmektedir. Diğer taraftan bakır(II) iyonu ise genellikle bir veya iki tane ilave aksiyal konumlardan zayıfça bağlanan liganlarla kare düzlem geometriye dönüşmektedir. Böylece bir ligandın çevresi değişmeden kararlı olan bakır(I)'den güçlü bir yükseltgen kullanarak ve redoks potansiyelini değiştirerek bakır(II)'ye yükseltmek suretiyle tetrahedral geometriye sahip kompleks elde edilebilmektedir.

Tablo 1. Dimetil formamid de Cu(I)/Cu(II) nin indirgenme potansiyellerine ligandların etkisi

Bileşik	$E_{1/2}$, V
Cu(O-sal) ₂ en	-1.21
Cu(Me-sal) ₂	-0.90
Cu(Et-sal) ₂	-0.86
Cu(S-sal) ₂ en	-0.83
Cu(<i>i</i> -Pr-sal) ₂	-0.74
Cu(<i>t</i> -Bu-sal) ₂	-0.66



Cu(R-sal)₂



Cu(X-sal)₂en

X= O veya S

Şekil 4. Değişik donör atomlu Schiff bazı yapılarına sahip bakır komplekslerinin gösterimi

Şekil 4 incelendiğinde Cu(R-sal)_2 deki R grubunun büyümesi veya potansiyelin artmasıyla bakır indirgenir. Böylece geometri kare düzlem yapıdan tetrahedrale doğru bir bozunma gösterir. Ayrıca bakır(I) yumuşak bir asittir ve yumuşak donör atomlara örneğin, RS^- veya R_2S gibi ligandlara bağlanmayı tercih eder. Aynı zamanda koordinasyon küresinde yer alan yumuşak ligandlar Cu(I)/Cu(II) nin indirgenme potansiyelini artırır. Tablo 1’de bu özellik, Cu(I)/Cu(II) ’nin indirgenme potansiyeline, ligandların donör atom ve sterokimyasal etkileri açıkça görülmemesine rağmen bakır ihtiva eden proteinlerde böyle bir etkinin varlığı tespit edilmiştir (Lippard ve Berg, 1994; Armutçu, 2006).

1.5. 3. Spektroskopik Özellikleri

Metaloproteinler ve sentezlenmiş koordinasyon bileşikleri için oldukça karakteristik bazı spektroskopik ölçümler gerekmektedir. Bu nedenle bu bileşiklerdeki metal merkezleri önemli sayılabilecek manyetik özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Bu nedenle söz konusu yöntemlerden, manyetik momente sahip bir tanecik manyetik alana getirildiği zaman uygulanan farklı alanlarla, farklı yönlenelemelere, farklı enerji ve farklı momentlere sahip olur. Bu haller arasındaki geçişler absorblanan ışığın frekansına bağlıdır. Bu olaya manyetik rezonans denir. Eğer bu tanecikler elektronlar ise, absorblanan ışığın frekansı mikrodalga bölgesindedir. Dolayısıyla kullanılan yöntemle elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi olarak isimlendirilir. Eğer tanecikler çekirdek ise absorblanan ışık frekansı radyo frekansı bölgesine karşılık gelir ve bu yöntem de nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi olarak isimlendirilir.

EPR yöntemi ile yapılarında çiftleşmemiş elektron bulunduran pekçok metaloprotein incelenebilir. Bu yöntemle yapılarında Cu(II) , Co(II) , Fe(II) , Fe(III) , Mn(II) , Mn(III) , Mo(V) gibi metalleri ihtiva eden proteinler ve $\{\text{Fe}_2\text{O}\}^{+3}$ ve $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}^{+1,+3}$ gibi metal klastırlar ideal olarak incelenmektedir.

Tahmin edilen elektronik yapıların EPR değerleri, metal koordinasyon küresinin muhtevası ile ilişkisi ve geometrileri bakırın biyoinorganik kimyasının birkaç şekline uygulanmasıyla tarif edilebilir. Özellikle bakır(II) iyonları EPR çalışmaları için uygundur. Çünkü bakır(II) iyonu tek bir çiftleşmemiş elektrona sahiptir (Lippard ve Berg, 1994).

1.6. Oksimler

Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilamin ile verdikleri kondensasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Genel formülleri $RCH=NOH$ veya $R^1R^2C=NOH$ olarak gösterilirler. Oksim kelimesi *oksi-imin* kelimelerinden gelmektedir. Oksimler türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına, oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi (asetaldoksim, benzofenonoksim), ana grup keton ve aldehit olmak şartıyla *hidroksimino* eki ile de isimlendirilmektedir. Bir molekülde bir tane oksim grubu ($C=N-OH$) olabildiği gibi, birden fazla da olabilir. İki oksim grubu içeren bu bileşiklere dioksimler (glioksimler) denir ve 1,2-, α -, *vic*- ön ekleri ile belirtilir.

Oksimler; genellikle renksiz, orta derece sıcaklıkta eriyen, suda az çözünen ve sadece molekül kütlesi küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin ($C=N$) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir (Chakravorty, 1974).

Oksimler yapılarındaki N ve O atomlarından dolayı iyi hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Oksimler yapılarındaki hidroksil grubu ($-OH$) varlığından ve azot atomundan dolayı hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen alıcısı hem hidrojen donörü olarak davranabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilirler (Kukushkin vd., 1997; Prushan, 2001; Constantinos vd., 2005).

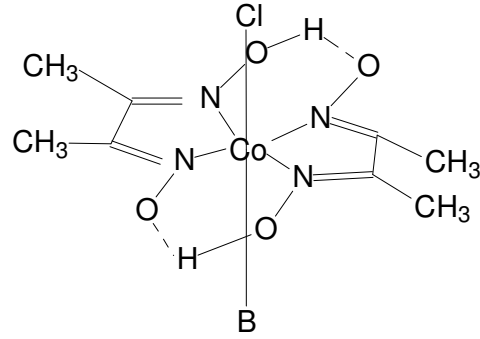
1.6.1. Oksim Kompleksleri

Oksimler, geçiş metallerinin çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri verirler ve bu bileşiklerde metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparlar (Chakravorty, 1974).

1905 yılında L. Tschugaeff dimetil glioksim Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda çığır açmıştır (Esen, 2002).

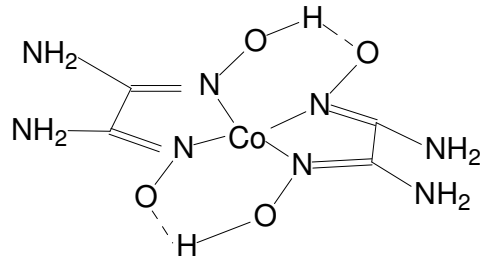
Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verir. Dimetilglioksim ile havada $CoCl_2$ kullanmak suretiyle oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde diaminoglioksim ile ya üç diaminoglioksim ile üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminoglioksim ile kare düzlem bir kompleks meydana gelir. Bu iki tip şelat bileşiği

arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil, stabilite bakımından da ileri gelmektedir (Şekil 5 ve Şekil 6) (Kurtoğlu ve Serin, 2006).



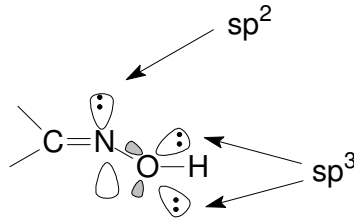
B: Pridin, trifenilfosfin, imidazol.

Şekil 5. Oktahedral dimetilglioksimin gösterimi



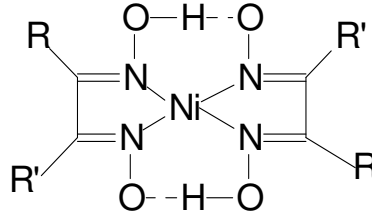
Şekil 6. Kara düzlem diaminoglioksimin gösterimi

Oksimlerin yapısında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri incelendiği zaman iki tane sp^3 hibrit orbitaline iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun ve sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir. Geçiş metalleri (Lewis asitleri) bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks oluşumunu sağlarlar (Şekil 7).

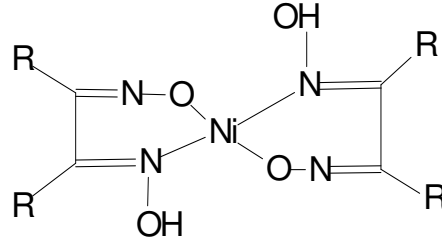


Şekil 7. Oksimlerin hibrit yapısının gösterimi

Genellikle *vic*-dioksinlerin *anti*-formlarının Ni(II) ile kırmızımsı-turuncu (Şekil 8), *amfi*- formları (Şekil 9) ise yeşilimsi-sarı kompleksler meydana getirir. Fakat kompleksler, bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilir. Düşük enerjili olan *anti*- formuna dönüşüm, genellikle mümkün ise de bunun istinaları vardır. *Syn*- konfigürasyonundaki dioksimlerin kompleks bileşik vermediği kabul edilmektedir. Angelici ve arkadaşları tarafından kamforkinondioksim ligandının *anti*-, *amfi*- ve *syn*- formları sentezlenerek, bu ligandların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri incelenmiştir (Şekil 8) (Angelici, 1980).

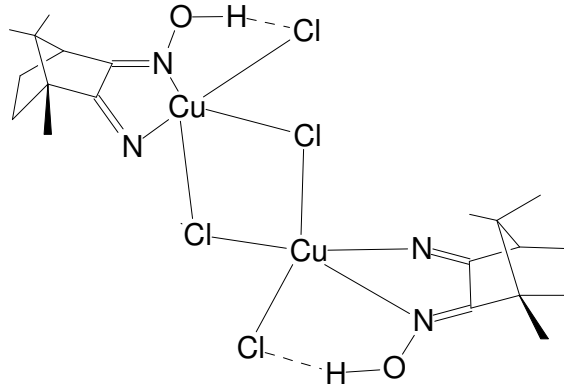


Şekil 8. *vic*- dioksimlerin *anti*-formlarının Ni(II) komplekslerinin kara düzlem yapısı



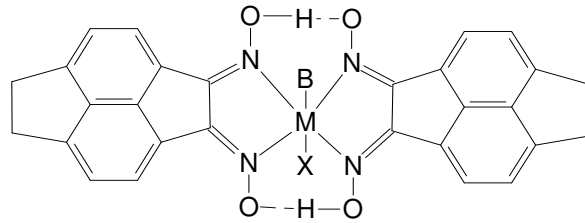
Şekil 9. *vic*- dioksimlerin *amphi*- formlarının Ni(II) komplekslerinin yapısı

Angelici (1980) *anti*-konfigürasyonundaki H₂CPhD ligandı ile Cu(II), dimerik yapıda [(Cu(β-H₂CPhD)Cl₂)₂] kompleksinin verdiğini gözlemlemiş ve bu kompleksin yapısını aydınlatmıştır (Şekil 10).



Şekil 10. $[(\text{Cu}(\beta\text{-H}_2\text{CPhD})\text{Cl}_2)_2]$ kompleksinin yapısı

Gül ve Bekaroğlu (1982), asenaftalin ile okzalil klorür bileşiklerini kullanarak alüminyum bromür katalizörlüğünde 5, 6-dihidrosiklopent (f, g) asenaftalin-1,2-dion bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu α -diketon'un dioksim türevleriyle 5,6-dihidrosiklopent (f, g) asenaftalin-1,2-dion dioksim yapısını sentezlemişlerdir (Şekil 11). Bu ligandın Co(III), Ni(II), Cd(II), Pd(II) ve Pt(II) geçiş metalleri ile komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır.

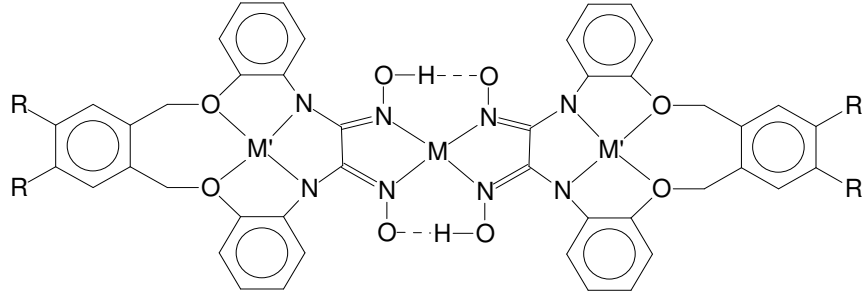


X: Cl, CN, CH₃, H₂O, C₆H₅N

B: C₅H₅N, H₂O, (C₆H₅)₃P

Şekil 11. Gül ve Bekaroğlu (1982)'nin sentezlemiş olduğu kompleksin yapısı

Hamuryurdan (1994) yeni bir ligand ve bu ligant ile mononükleer Ni(II), metanolde trinükleer Cu(II), Co(II), Pd(II) komplekslerini sentezlemiş ve komplekslerin yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemler sonucunda aydınlatmıştır (Şekil 12).



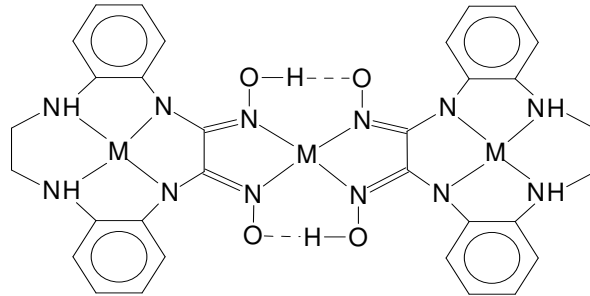
M= Ni(II) M' = 2H mononükleer,

M= M' =Cu (II) trinükleer,

M = M' =Pd(II) trinükleer

Şekil 12. Hamuryurdan (1994)'ın sentezlemiş olduğu Mono ve trinükleer komplekslerin yapısı

Bank ve Bekaroğlu (1983), etanol içerisinde 1,2-bis(o-aminofenilamino)etan, sodyum bikarbonat ve anti-dikloroglioksimden, dibenzo[e,k]-2,3-bis(hidroksimino) 1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin ligandını hazırlayarak $^1\text{H-NMR}$ ve IR spektral verileri ile bu dioksim ligandının yapısını tayin etmişlerdir. Bu ligandın, Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ ile $(\text{LH})_2\text{M}_3$ formülünde trinükleer komplekslerini (Şekil 13), Zn(II) iyonu ile $(\text{LH}_3)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}$ şeklinde altı üyeli şelat halkalı kompleksin sentezini gerçekleştirmişler ve bu komplekslerin $^1\text{H-NMR}$, IR ve UV-Vis. sonuçları ile yapısını aydınlatmışlardır.



Şekil 13. Bank ve Bekaroğlu (1983) tarafından sentezlenen kompleksin yapısı

1.6.2. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerin yapısını aydınlatmada IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları geniş ölçüde yardımcı olurlar.

Aldoksim ve ketoksimler için, C=N bağına ait gerilim titreşim bantları 1600–1660 cm^{-1} 'de, N-O gerilim titreşimleri 930–1000 cm^{-1} 'de ve O-H gerilme titreşim bantları ise 3000-3130 cm^{-1} 'de görülür. Seyreltik çözeltilerinde ve gaz halinde O-H grubunun serbest olmasından ötürü IR spektrumu alındığında O-H grubuna ait gerilme titreşimleri 3500–3600 cm^{-1} 'de çıkar.

vic-dioksimlerde O-H grubunun birbirine göre farklı pozisyonda bulunmasından ötürü farklı frekanslarda çıkmaları söz konusudur. *Anti*-dioksimlerde O-H grupları birbirini zıt doğrultuda yöneldiklerinde *amfi*- formuna göre daha yüksek frekansta gözlemlenebilir (Avram ve Mateescu, 1972; Serin ve Bekaroğlu, 1983).

C=N bandı doymuş konjuge olmayan oksimlerde 1685-1650 cm^{-1} 'de görülürse de *vic*-dioksimler de söz konusu bant 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. *anti*-glioksimler de C=N titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir bant olarak gözlenmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. *anti*-kloroglioksim de *cis* yapısını doğrulayacak şekilde orta şiddette bir dublet 1626 ve 1592 cm^{-1} halindedir. Konjuge C=N grubuna sahip bileşiklerde ise C=N bandı daha düşük frekanslara kayar.

Oksimlerde bir çift bağına komşu N-O bandı, 970-925 cm^{-1} arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir (Brown, 2005). Oksimlerde bir çift bağına komşu N-O titreşimine ait bandın 925-970 cm^{-1} arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterdiği, N-O frekansının konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermediği, ancak oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin özelliğe göre değiştiği, dimetilglioksimde 952 cm^{-1} , *anti*-glioksimlerde 978 cm^{-1} , *anti*-dikloroglioksimlerde ise 1000 cm^{-1} 'de görüldüğü belirtilmiştir (İrez ve Bekaroğlu 1983; Karataş vd., 1991).

Aldoksimler de *syn*- ve *anti*- olarak adlandırılan iki farklı yapının bulunduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna C-H ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır (Patai, 1970). İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi *syn*- ve *anti*- izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir. *Syn*- formundaki aldehit

protonun daha zayıf alandaki multipletin *syn*- yapısına ait olması gerektiği kanaatine varılmıştır.

Ar-CH= N - OH yapısındaki mono oksimlerin ¹H-NMR spektrumlarında fenil halkası protonları 7-7,5 ppm, O-H protonları 10-12 ppm ve C-H protonları 8-8,5 ppm civarlarında görülmektedir (Kleinspehn vd., 1967; Silverstein vd., 1974).

anti-Dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amfi*-dioksimlerde O-H-N hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf bir alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece iki tane singlet görülmektedir (Pedersen ve Larsen, 1973).

Kleinspehn ve arkadaşları (1967), 60 oksim bileşiğinin DMSO-d₆ çözeltisinde hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalarını incelemişler. Alifatik ve alisiklik ketonlar ile aldehytlerden oluşan oksimlerin OH kimyasal kaymaları 11,0-10,0 ppm arasında aromatik ve heteroaromatik oksimlerde ise 12,5-11,0 ppm arasında kaymaların olduğunu gözlemlemişler (Kleinspehn vd., 1967; Silverstein vd., 1974).

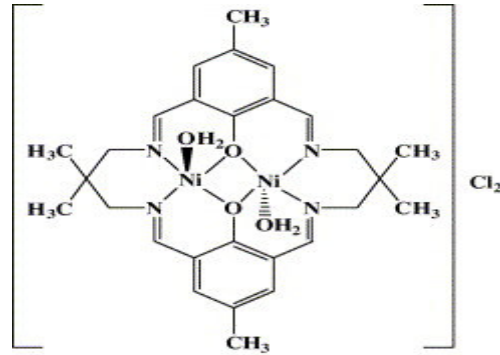
Oksimlerin yapıları X-ışınları kristalografi yöntemiyle de incelenmiştir. Kovalent yarıçap ve elektronegativite değerleri göz önüne alınarak hesaplanan bağ uzunlukları C=N için ortalama 127 pm, N=O için ise ortalama 140 pm'dir. C=N bağı için ölçülebilen değerler genellikle hesaplanan değer ile ± 2 pm'lik bir sapma gösterirler. N-O bağında ise saptanan uzunluklar, hesaplanan değerden % 2-5 oranında daha kısadır. C-N-O açısı da 110-140 arasındadır (Tablo 2) (İlkimen, 2007).

Tablo 2. Bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Madde	C=N	N-O	C-N-O
	(pm)	(pm)	(°)
Asetoksim	129,0	136,0	111
Glioksim	128,4	139,7	111
Dimetilglioksim	127,0	138,0	114
Formamidoksim	128,8	141,5	110
Sikloheksan-1, 4-diondioksim	127,6	141,1	112
Diaminoglioksim	127,6	140,8	110.25

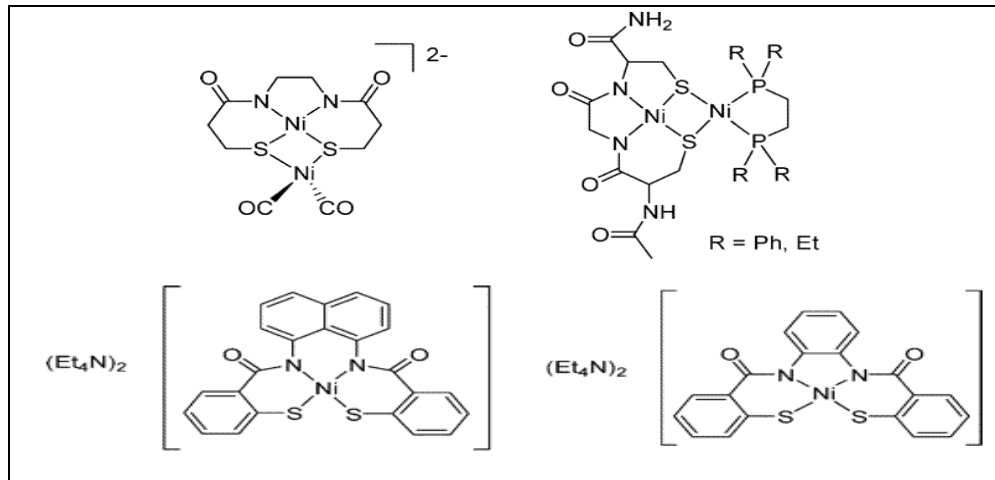
1.7. Mono, Di-, Tri- ve Tetranükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) Metal Kompleksleri

Byun ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışmada diol ligandı ile dinükleer Ni(II) kompleksi elde edilmiştir (Şekil 14). Elde edilen bu kompleksin X ışınları ile yapısı aydınlatılmış ve nikelin oksa-azamakrosiklik komplekslerle yaptığı köprülerin yapısı ortaya konulmuştur.



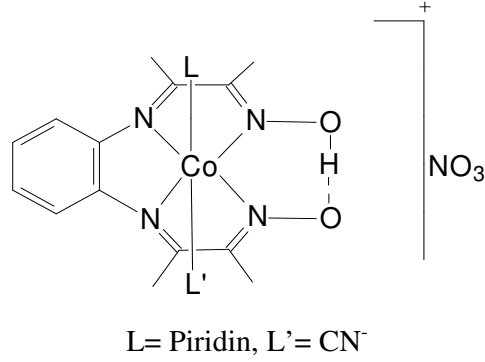
Şekil 14. Dinükleer Ni(II) kompleksinin yapısı

Karboksiamido-N ve tiyolat-S içeren ligandları, Harrop ve arkadaşları (2006) tarafından sentezlenmiş ve bu ligandların nikel metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 15)



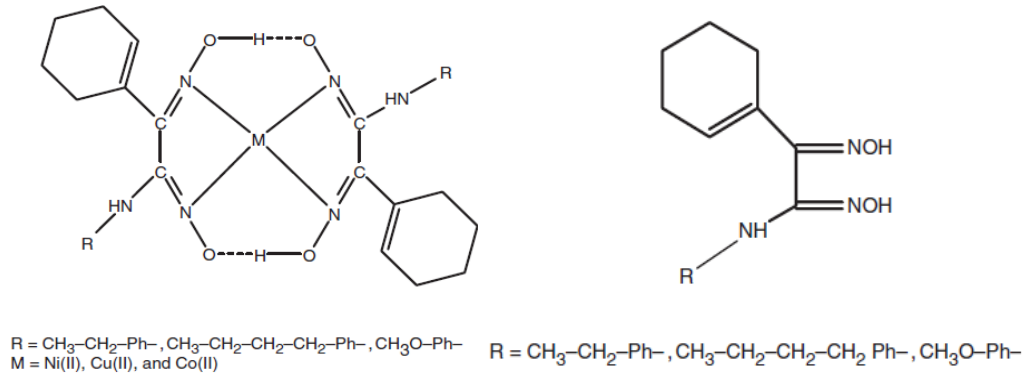
Şekil 15. Ligandlarının Nikel komplekslerinin yapısı

Bilgin ve Gök (2001), sentezlemiş oldukları ligand ile kobalt(II) ve kobalt(III) tuzları ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Oktahedral kobalt(III) kompleksleri benzil klorür ve pridin ya da benzil klorür ve sübstitüe pridin'in reaksiyonundan hazırlanmış benzil grubu içeren ligandlardan oluşturulmuştur. Ligand ve metal kompleksin yapıları, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ve IR ile aydınlatılmıştır (Şekil 16) (Bilgin ve Gök, 2001).

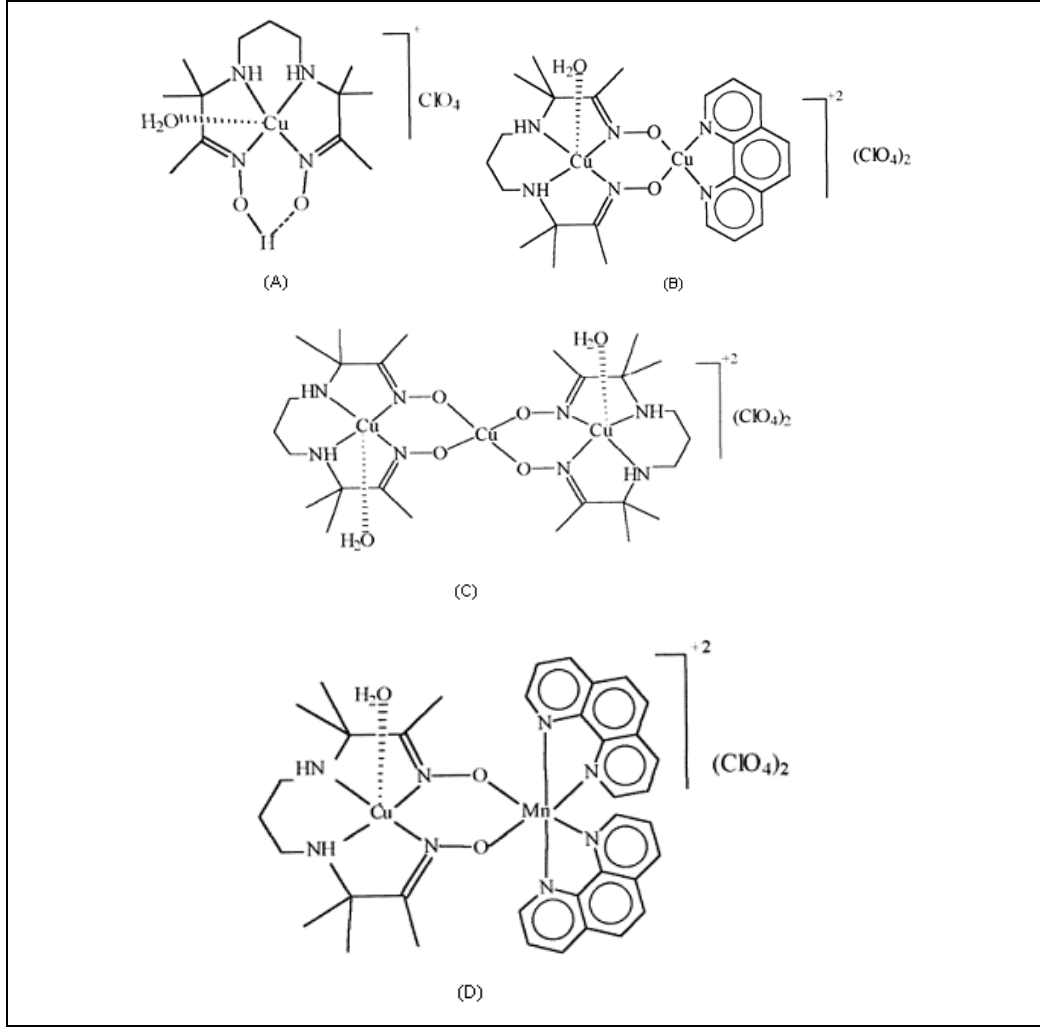


Şekil 16. Bilgin ve Gök (2001) tarafından sentezlenen ligand ve Co(III) kompleksinin yapısı

Güler (2009) yaptığı çalışmada üç yeni *vic*-dioksim ligandı ve onların mononükleer Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemiş, yapılarını aydınlatmıştır (Şekil 17).



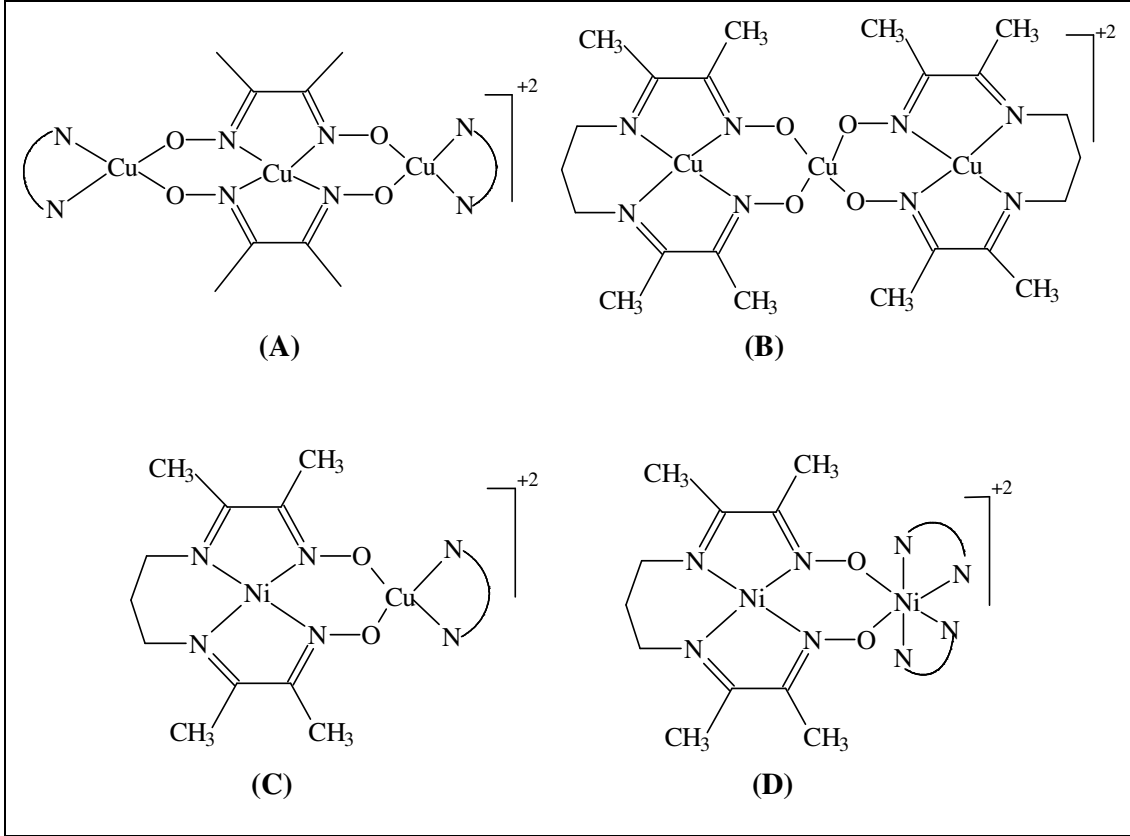
Şekil 17. Güler (2009)'in yapmış olduğu çalışmalar



Şekil 18. Mononükleer Cu(II) (A), homodinükleer Cu(II) (B), homotrinerikler Cu(II) (C), heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) (D) komplekslerinin gösterimi

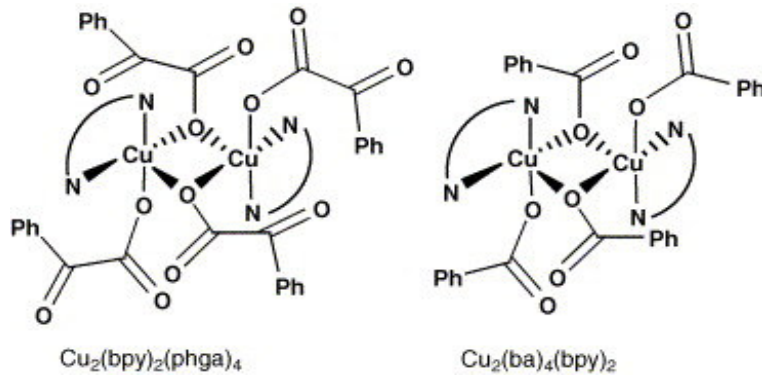
Serbest ve arkadaşlarının (2001) yaptığı çalışmada, 3,3'-(1,3-propandiyldiimine)bis-(3-metil-2-bütanon)dioksim ligandı ile bakır ve mangan komplekslerini hazırlamışlar ve yapılarını aydınlatılmıştır (Şekil 18).

Oksimato grupları ihtiva eden homo- ve heterodinükleer metal kompleksleri, Luneau ve arkadaşları (1990) tarafından sentezlenmiş, manyetizmaları ve karakteristikleri ortaya konmuştur. Bu çalışma sonucunda da kuvvetli moleküller arası antiferromanyetik spin etkileşiminin olduğu gözlenmiştir (Şekil 19).

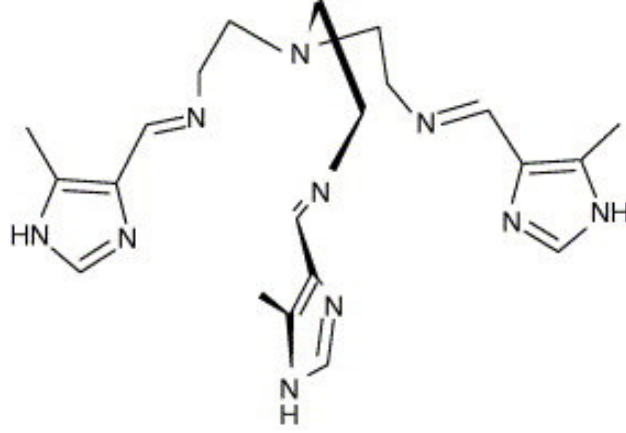


Şekil 19. Oksimato grubu içeren homodinükleer(A), trinükleer Cu(II) (B), heterodinükleer Ni(II)-Cu(II) (C) ve homodinükleer nikel(II) (D) kompleksleri

Kaizer ve arkadaşlarının (2005), dimerik $\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{phga})_4$ (bpy: 2,2'-bipiridine; phgaH: fenilglioksilik asid) ve $\text{Cu}_2(\text{ba})_4(\text{bpy})_2$ (baH: benzoik asid) (Şekil 20) komplekslerini sentezlemiş ve karakteristik yapılarını incelemişlerdir. Bu çalışma ile komplekslerin birer katalizör gibi davrandıkları bulunmuştur.



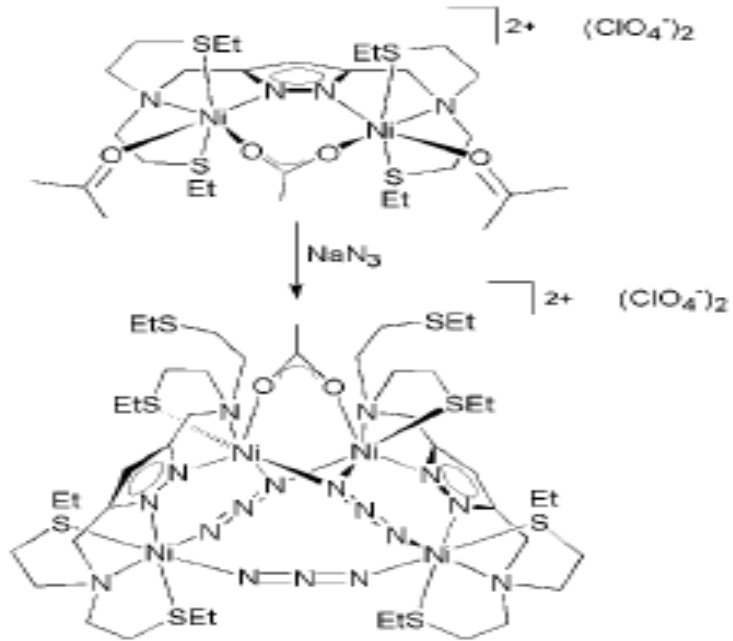
Şekil 20. Kaizer vd. (2005)'in sentezledikleri dimerik yapılar



Şekil 21. Brewer vd. (2006)'in sentezlediği ligandın yapısı

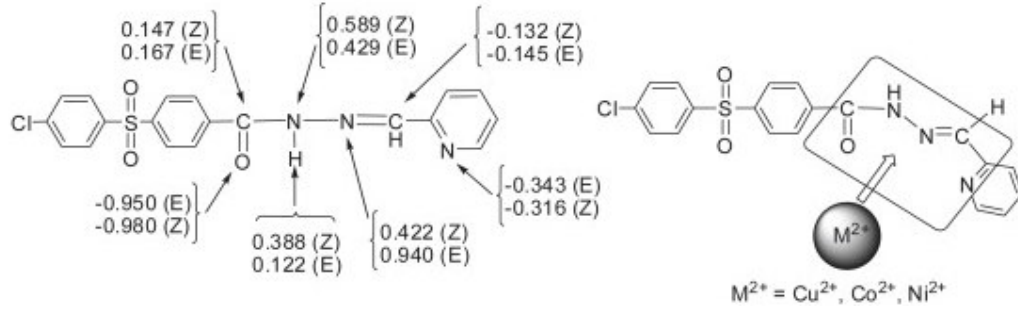
Brewer ve arkadaşları Şekil 21'de gösterilen ligandan bakır ve nikel kompleksleri sentezlemiş ve bu ligand ile bakır ve nikel arasındaki ilişkiyi incelemiştir.

Üç azido körüsü ve bir karboksilat içeren tetranükleer nikel(II) kompleksini $L_2Ni_4(N_3)_3(O_2CR)](ClO_4)_2$ ($R = Me, Ph$), Meyer ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş, yapısı ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Şekil 22).



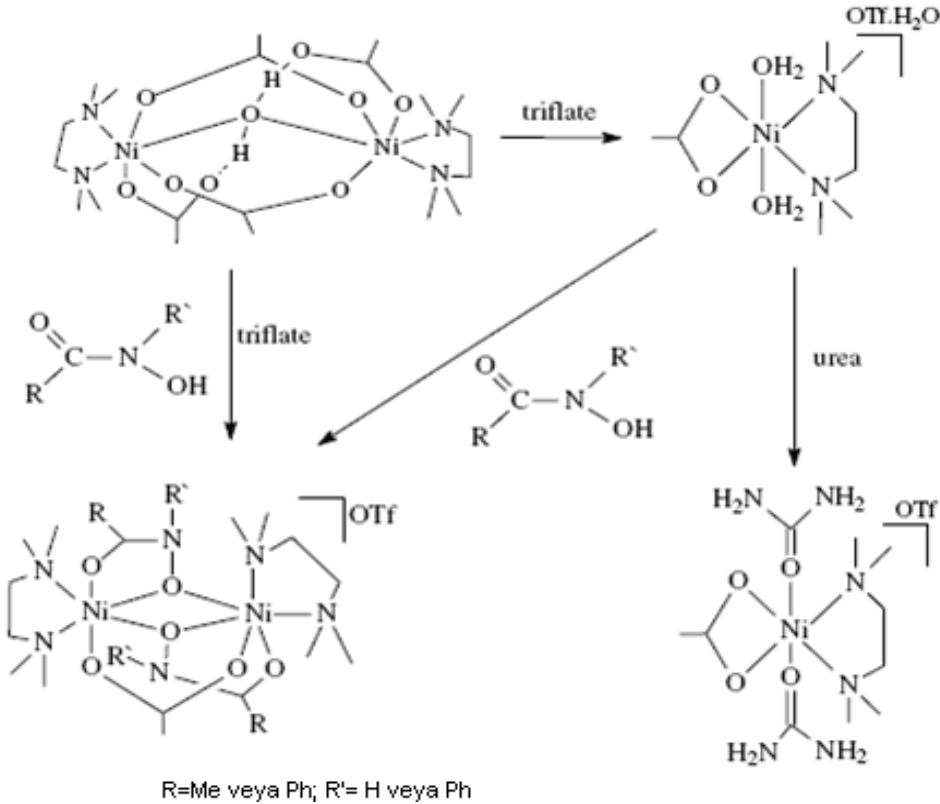
Şekil 22. Tetranükleer Ni(II) $[(L_2Ni_4(N_3)_3(O_2CR)](ClO_4)_2$ kompleksinin yapısı

Angelusiu ve Barbuceanu (2010) tarafından aril hidrazon temelli ligand sentezlenmiş ve bu ligandın Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri hazırlanmış, spektroskopik olarak yapılar incelenmiş ve antibakteriyal özellikler araştırılmıştır (Şekil 23.).

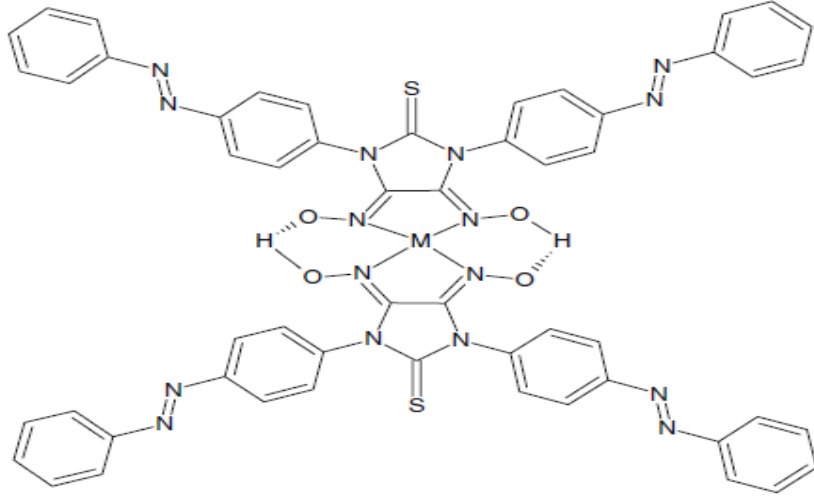


Şekil 23. Aril hidrazon ligandı ve Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin yapısı

Bazı nikel kompleksinin reaksiyonları, Brown ve arkadaşları (2005) tarafından incelenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 24).



Şekil 24. Brown vd. (2005)'in yaptığı çalışmanın şematik gösterimi

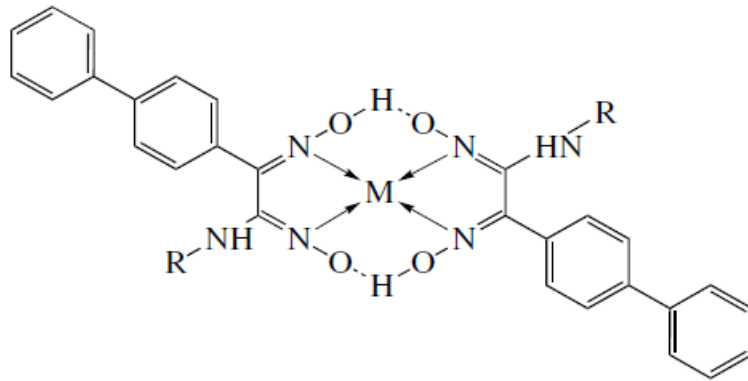


M= Ni(II), Cu(II) ve Co(II)

Şekil 25. Antimikrobiyal etkiye sahip oldukları saptanan kompleksler

Kurtoğlu ve arkadaşlarının (2008), sentezlemiş oldukları Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerini spektroskopik yöntemler ile yapılarını aydınlatmış ve biyolojik çalışmalar sonucu bu komplekslerin antimikrobiyal etkiye sahip olduklarını ortaya konmuştur (Şekil 25).

Karapınar ve arkadaşları (2006)'da yaptıkları çalışmada aminobifenilgliksim ligandları ve onların komplekslerini hazırlamışlardır, spektroskopik olarak yapılarını incelemişlerdir(Şekil 26).



M= Ni(II), Cu(II) ve Co(II)

Şekil 26. Karapınar vd. (2006)'nin yaptıkları komplekslerin yapısı

1.8. Oksimlerin Kullanım Yerleri

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim türevlerinin fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları bilinmektedir (Esen, 2002).

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında motor yağlarında korozyonu önleyici madde olarak amidoksimler (Kara, 1995), boyaların, epoksit reçinelerinin yapışma özelliğini artırmak (Carlos ve David, 1972), lastik gibi maddelerin bazı özelliklerini iyileştirme amacı ile katkı maddesi olarak, anti-oksidan ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak (Koraiem vd., 2006), değerli metallerin geri kazanılmasında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için, hormonlarda, UV-stabilizatörlerinde, bazı reaksiyonda katalizör olarak (Carlos ve David, 1972; Zhang vd., 2006) kullanılmaktadır. Ayrıca herbisit olarak bilinen zirai ilaçlarda (Searle vd., 1971), fungusit olarak (Haken vd., 1980; Massolini vd., 1989), suni tatlandırıcı (Unterhalt ve Ghorri, 1980), deri koruyucu olarak (Mathias, 1965), organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı (Sikder vd., 1992), fotoğrafçılıkta katkı maddesi olarak (Fuji Photo Film, 1965), parfüm sanayinde (Ochsner, 1984; Toyoda vd., 1993), karbon kağıtlarında kullanılan oksimler (Moore Business Forms, 1978), deterjan sanayinde kullanılan oksimler (Küçükdumlu, 2010).

2-Propilbenzaldehyd oksim tarımda böcek öldürücü (insektisid) olarak kullanılmaktadır (Yu vd., 2004). Oksim ve oksim-eter bileşikleri ve siyazofamid adlı oksim türevi tarımda mantar öldürücü olarak kullanılmaktadır (Gutman, 1971; Ohshima vd., 2004). Tetraetil pirofosfat oksim kompleksi ve bispiridinyum mono oksimlerin Kuaterner tuzları tarımda pestisit olarak kullanılmaktadır (Kuca vd., 2006). Ticari adı aldricab olan [2-metil-2-(metiltiyo)propiyonaldehydo-(metilkarbamoil) oksim] pestisit olarak kullanılan bir diğer tarım kimyasalıdır (Yarsan vd., 1999). Oksamil oksimler ile piridin içeren oksim türevleri (Park vd., 2006) ve tetrahidro-furilmetil içeren oksim türevleri pestisit olarak kullanılmaktadır (Wakita vd., 2004).

Benzamidoksimin ve süksinik diamidoksimin gümüş tuzları fototermografik özelliklere sahiptir. Bazı diamidoksimler termoplastik maddeler için uygun yayıcılar olarak kullanılır. Amidoksim grubu içeren bir başka katyonik nişastanın, kâğıt kuvvetlendirici

olarak kullanılması önerilmiştir. Kısmen amidoksimlenmiş poliakrilonitril liflerinin boya tutma kapasitesi artar (Kara, 1995).

Oksim bileşiklerinin metalleri bağlama özelliği sebebiyle, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılmıştır. Birçok hidroksioksim (Akiba ve Freisher, 1982; Keeney ve Asare, 1984) ve dioksim bileşiği (Kuse vd., 1974; Radi ve Qamhieh, 1988) bu amaçlarla kullanılmıştır.

Tıpta kalp, beyin ve böbrek sintigrafisi görüntülemelerinde radyofarmasötik olarak oksim ve *vic*-dioksim kompleksleri kullanılmaktadır. Saha (1992), yaptığı çalışmalar sonucunda ^{99m}Tc -HMP-AO (Hekzametil propilen-aminoksim)'in beyin sintigrafisinde, Johnson ve Seldin (1990) ise ^{99m}Tc -Teboroksim'in kalp sintigrafisinde kullanılabilirliğini belirtmiştir.

Karbonil oksimler, oksim asetat gibi oksim ve oksim asetat türevleri ağrı kesici (analjezik) ve iyileştirici (anti-inflamatuvar) olarak kullanılmaktadır. Li ve arkadaşlarının (2002) sentezlediği 2,3-difenilsikloprop-2-en-oksime asetat bu tür oksimlere örnek olarak verilebilir.

Obidoksim ve Pralidoksim gibi kas gevşetici ve merkezi sinir sistemini etkileyen piridin-oksimler, özellikle organofosfor zehirlenmelerine karşı kullanılmaktadır. Organofosfor bileşikler oldukça zehirli olup tarımda pestisit olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında bu bileşiklerin askeri amaçlı da kullanımları vardır (Aurbek vd., 2006). Bazı oksim-eter türevleri epilepsi tedavisinde, sakinleştirici olarak (antikonvulsant) ve antibiyotik olarak kullanılmaktadır (Karakurt vd., 2001). Hunoor ve arkadaşları (2010) 2,3-Disubstituted 1,2-Dihydroquinazolin-4(3H)-one ligandının komplekslerinin antieflamatur ve analjezik etkiye sahip olduğunu saptamışlardır. Ayrıca antidepresan etkilerinin yüksek olması nedeniyle psikiyatri alanında da kullanılmaya başlanmıştır (Yakuphanoglu ve Şekerci, 2005). Bununla birlikte oksim türevlerinin HIV-1 Protease inhibisyonu için yapılan denemelerden de olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Komai vd., 1997). Yapılan çalışmalar sonucu antimikrobiyal etkiye sahip oldukları da saptanmıştır (Kurtoğlu vd., 2008; El-Sherif, 2009).

Reinhardt ve arkadaşlarının (2002) yaptığı bir çalışmada oksimlerin deterjanlarda ve tekstilde ağartıcı olarak kullanıldığını ortaya koymuştur (Reinhardt vd., 2002). Sikloheksanon oksimin bazı türevleri deterjan sanayinde katalizör olarak da kullanılmaktadır (Toyoda vd., 1993).

Aza-siyanin, boyar azot maddelerinin, sentezlerinde oksimler önemli rol oynamaktadırlar. Aza-siyanin boyaları lineer-optik malzemelerde, optik sensörlerde, fizyoloji ve biyokimya alanlarında kullanılmaktadır (Koraiem vd., 2006).

N-(1,1-Dimetil-3-oksobutil)akrilamid oksim'in polimerleştirilmesiyle yüksek ısıya dayanıklı ve mekanik özellikleri olan polimer elde edilmiştir (Michaud ve Camberliny, 1987). *p*-kinon dioksim içeren polimerik maddenin vulkanizasyonu ile mukavemeti yüksek butil lastiği elde edilmektedir (Gan ve Chew, 1979).

Oksimler, H_2SO_4 katalizörlüğünde amidlere dönüşümü ile sentetik fiber monomerlerinin elde edilmesi mümkündür. Bu yöntemle Nylon-6.6'nın monomeri olan sikloheksanon oksim ϵ -kaprolaktam'a dönüştürülür (Guo vd., 2006).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Araç Gereç

2.1.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde Oskay (1979)'un açıkladığı şekilde yapıldı.

2.2. Kimyasallar

Bakır(II) perklorat, Ni(II) perklorat, Co(II) perklorat Fluka Chemie AG(Buchs, Switzerland), 1,2- bis(brommetil)benzen, 2,3-bütadion monoksim, EtOH, MeOH ve dötörodimteilsülfoksit, dötörökloroform Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir.

2.3. Cihazlar

NMR Spektrofotometresi :KTÜ Kimya Bölümü, Varian XL-200 NMR Spectrophotometer

Infrared Spektrofotometresi : KTÜ Kimya Bölümü, ATI Unicam Matson 1000 Model FT spektrophotometer

UV-VIS Spektrofotometresi : KTÜ Kimya Bölümü, ATI Unicam UV2 Model UV/Vis spektrophotometer

Kütle Spektrofotometresi : KTÜ Kimya Bölümü, Micromass Quattro LC-MS/MS

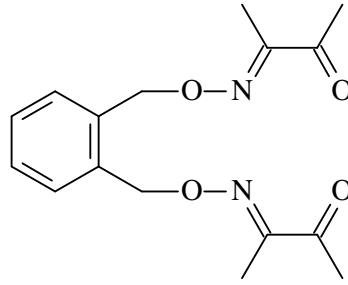
Manyetik Suseptibilite : Rize Üniversitesinde yapıldı.

2.4. Deneyleler

2.4.1. Ligand ve Bakır, Nikel ve Kobalt Komplekslerinin Sentezi

2.4.1.1. (2E,2'E)-bütan-2,3-dion 2,2'-{O²,O^{2'}-[1,2- fenilenbis(metilen)]-oksim} (3)

1:1 MeOH/H₂O (25 mL) da, 2,3-butadion monoksim(2.1 g, 20 mmol) ve 1,2-bis(brommetil)benzen (2.5 g, 10 mmol) karıştırılırken üzerine 10 ml MeOH deki KOH (1.12 g, 20 mmol) (0°C de) çözeltisi ilave edildi. Bu işlemden sonra 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Bundan sonra ortamda çöken beyaz madde süzüldü. Süzülen hammadde metanol ile yıkandı kurutuldu ve tekrar etanolde kristallendirildi. Beyaz mikro kristal maddenin E.n. 60 °C. Ürün: 3.0 g 96% verim ile madde elde edildi (Şekil 27).



(3)

Şekil 27. Dion bileşiğinin yapısı

Kütle: (ESI) m/z = 327 [M+Na]⁺

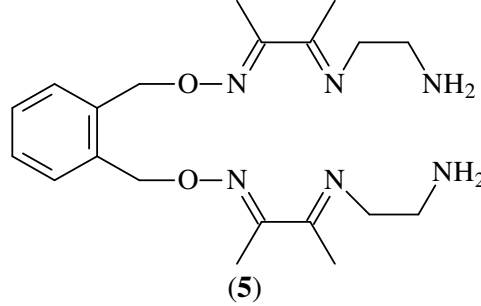
Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 63.14; H, 6.62; N, 9.20

Bulunan: (%) C, 63.10; H, 6.50; N, 9.30.

2.4.1.2. (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2- fenilen(metilen)]-oksim (5) Ligandının Sentezi

(2E,2'E)-bütan-2,3-dion 2,2'-{O²,O^{2'}-[1,2- fenilenbis(metilen)]-oksim}(3) (3 g, 10 mmol) ve etilen diamin (1.2 g 20 mmol) 20 ml etanolde oda sıcaklığında 24 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Bir gün sonunda çözücü buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Kalan sarımsı renkte katı madde

etanolda kristallendirildi. Sarımsı maddenin E.n. 120-121 °C. Ürün: 3.5 g % 90 verim ile madde elde edildi (Şekil 28).



Şekil 28. Ligandın yapısı

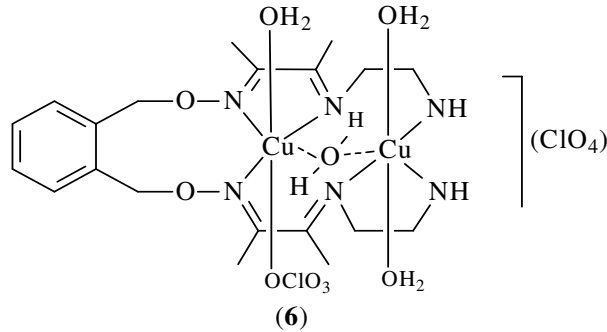
Kütle: (ESI) $m/z = 388 [M+0.5H_2O]^+$

Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 61.83; H, 8.30; N, 21.63

Bulunan: (%) C, 61.76; H, 8.25; N, 21.60.

2.4.1.3. (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2- fenilen(metilen)]-oksim ile Bakır(II) Kompleksinin (6) Sentezi

0.38 g (1 mmol) ligand (5) 25 ml asetonda çözüldü. Üzerine 10 ml asetonda çözünen 0.75 g (2 mmol) $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi damla damla ilave edildi. Bundan sonra 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Sonra karışım süzüldü ve oluşan mavi renkli çözelti oda sıcaklığında kristalene maye bırakıldı. Sonra oluşan soluk yeşil renkli kristaller süzüldü. Elde edilen bu kristaller önce EtOH ile sonra H_2O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün: 0.5 g % 73 verim ile madde elde edildi (Şekil 29).



Şekil 29. Cu(II) kompleksinin yapısı

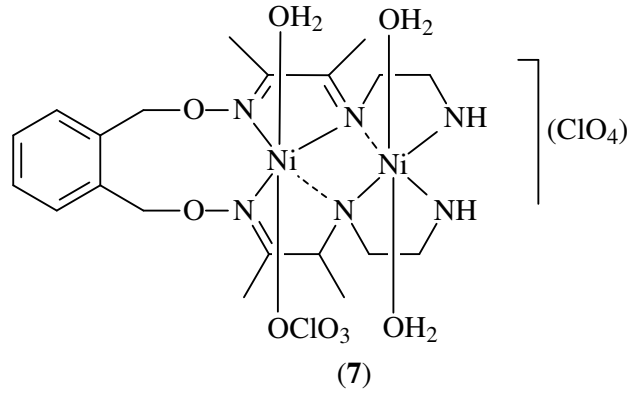
Kütle: (ESI) $m/z = 683 [M+2]^+$

Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 35.06; H, 5.59; N, 12.27; Cu, 18.55

Bulunan: (%) C, 35.10; H, 5.50; N, 12.30; Cu, 18.50.

2.4.1.4. (2*E*,2'*E*)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on *O,O'*-[1,2- fenilen(metilen)]-oksim ile Nikel(II) Kompleksinin (7) Sentezi

0.38 g (1 mmol) ligand (5) 25 ml asetonunda çözüldü. Üzerine 10 ml asetonunda çözünen 0.73 g (2 mmol) $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi damla damla ilave edildi. Bundan sonra 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Bundan sonra oluşan koyu kahve renkli çökelek süzüldü. Etanolde kristallendirildi. Sonra oluşan soluk kahve renkli kristaller süzüldü. Elde edilen bu kristaller önce EtOH ile sonra H_2O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün: 0.55 g % 84 verim ile madde elde edildi (Şekil 30).



Şekil 30. Ni(II) kompleksinin yapısı

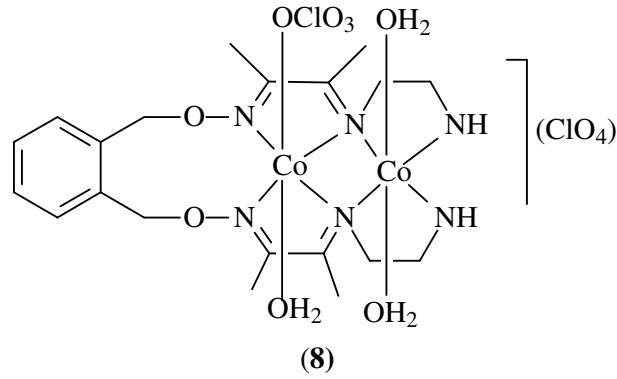
Kütle: (ESI) $m/z = 657 M^+$

Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 36.54; H, 5.52; N, 12.78; Ni, 17.86

Bulunan: (%) C, 36.60; H, 5.45; N, 12.70; Ni, 17.80.

2.4.1.5. (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2- fenilen(metilen)]-oksim ile Kobalt(II) Kompleksinin (8) Sentezi

0.38 g (1 mmol) ligand (5) 25 ml asetonda çözüldü. Üzerine 10 ml asetonda çözünen 0.73 g (2 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edildi. Bundan sonra 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Bundan sonra çöken kiremit renkli çökelek süzüldü. Daha sonra oluşan katı kompleks etanolden kristallendirildi. Oluşan amorf şeklinde katı madde süzüldü ve önce EtOH ile sonra Et_2O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün: 0.45 g % 70 verim ile madde elde edildi (Şekil 31).



Şekil 31. Co(II) kompleksinin yapısı

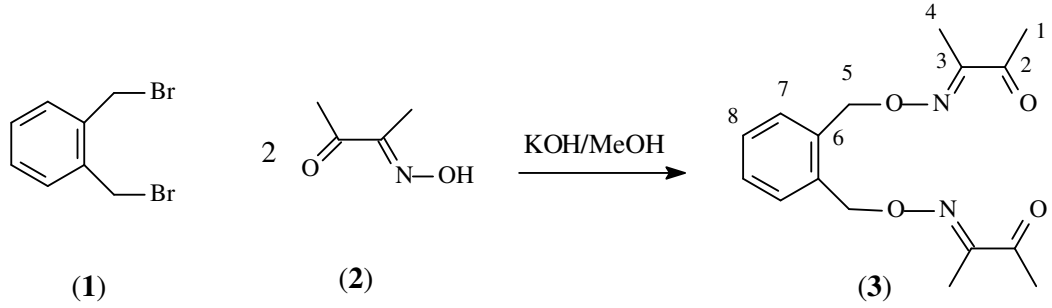
Kütle: (ESI) $m/z = 641 [\text{M}+2]^+$

Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 37.54; H, 5.36; N, 13.13; Co, 18.42

Bulunan C, 37.60; H, 5.40; N, 13.13; Co, 18.42

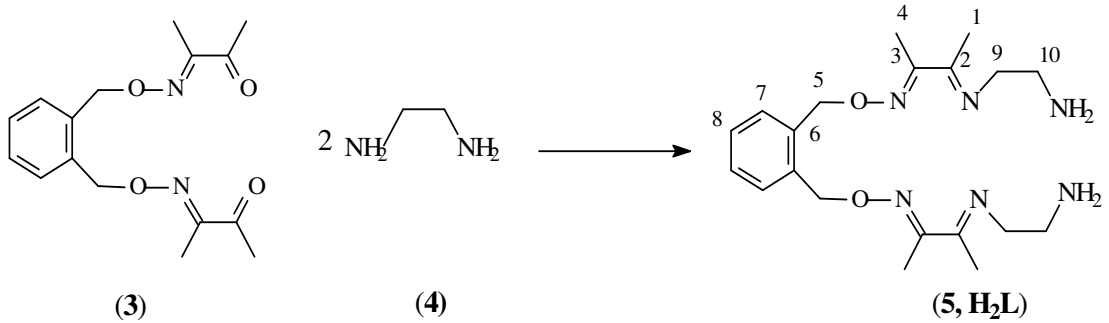
3. BULGULAR

(2E,2'E)-bütan-2,3-dion 2,2'-{O²,O²'-[1,2-fenilenbis(metilen)]-oksim} (3), 2,3-butadionmonoksim ve 1,2-bis(brommetil)benzenin 1/1 oranda su/metanol karışımında oda sıcaklığındaki reaksiyonu ile elde edildi (Şekil 32). Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 32. Dion (3)'un sentez şeması

(2E,2'E)-bütan-2,3-dion 2,2'-{O²,O²'-[1,2-fenilenbis(metilen)]-oksim}, (3) ve etilen daiminin etanoldeki reaksiyonu ile de (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oksim (5) elde edildi (Şekil 33). Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 33. Dion (3)'dan ligand (5)'in elde edilmiş şeması

(2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oksimin (5) ligandı, bakır(II) ve nikel(II) ve kobalt(II) kompleksleri (6, 7, 8) hazırlandı. Bu bileşiklerin ve komplekslerinin spektroskopik verileri Tablo 3, 4 ve 5' de verilmiştir.

Tablo 3. Dion (**3**) ve (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen (metilen)] - oksimin (**5**) ¹H-NMR spektrum değerleri (ppm) (TMS /CDCl₃)

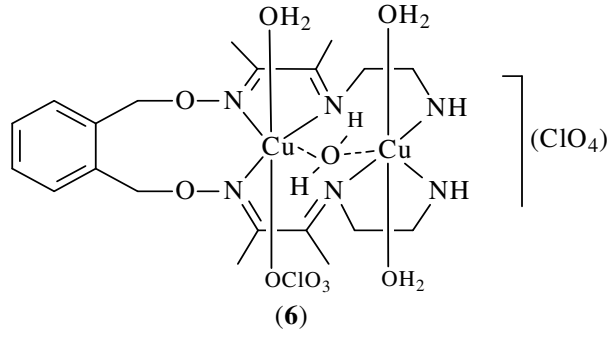
Bileş.	CH ₃ -1	CH ₃ -4	-CH ₂ -5	-CH ₂ -9	-CH ₂ -10	Ar-H	-NH ₂
(3)	2.40(s,6H)	1.95 (s,6H)	5.40(s,4H)	-	-	7.20-7.60(m,4H)	-
H ₂ L (5)	1.98(s,6H)	1.85(s,6H)	5.38(s,4H)	3.80(t,4H)	3.40(t,4H)	7.20-7.60(m,4H)	4.40(y.s,4H)

Tablo 4. Dion (**3**), (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oxime (**5**) ve onun Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin (**6,7,8**) manyetik moment (B.M.) ve Uv-Vis spektrum değerleri

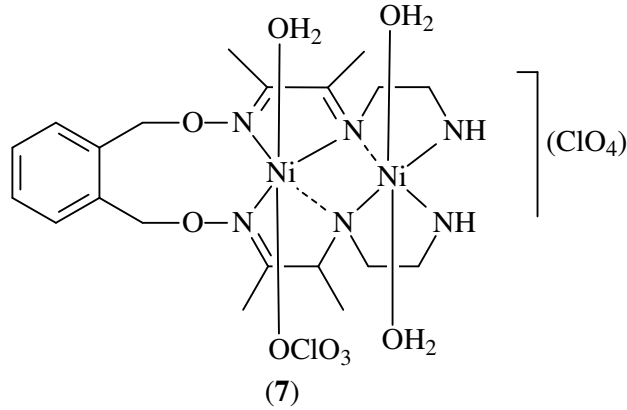
Bileşik	Renk	μ_{eff} (BM)(teorik)	μ_{eff} (BM)(Deneysel)	Sol. λ_{maks} nm
3	Beyaz	-	-	265, 340
5	Sarımsı -beyaz	-	-	245, 267, 374
6	Soluk yeşil	1.73	1.78	235, 277, 330, 462, 573
7	Açık kahve	2.82	2.95	234, 243, 254, 342, 450, 580
8	Kahve	3.87	3.9	273, 300, 335, 347, 430, 550

Tablo 5. Dion (**3**), (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oxime (**5**) ve onun Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin (**6,7,8**) titreşim (IR) frekansları (cm⁻¹)

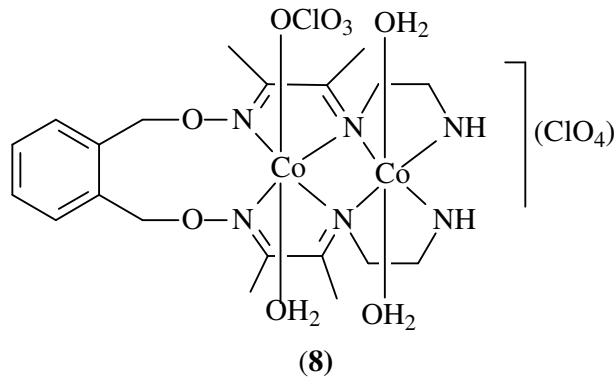
Bileşik	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{ClO}_4)$	$\nu(\text{M-L})$
3	-	-	1694	1630	1233	-	-
5	-	3374-3300	-	1626	1214	-	-
6	3480 (y)	3366	-	1608	1209	1043, 1021, 614	466
7	3450 (y)	3345-3294	-	1605	1215	1090-1023, 623	499
8	3413 (y)	3214	-	1607	1215	1021-993, 614	499



Şekil 34. (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oksimin dinükleer Cu(II) kompleksinin **(6)** önerilen yapısı



Şekil 35. (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oksimin dinükleer Ni(II) kompleksinin **(7)** önerilen yapısı



Şekil 36. (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oksimin dinükleer Co(II) kompleksinin **(8)** önerilen yapısı

4. TARTIŞMA

(2E,2'E)-bütan-2,3-dion 2,2'-{O²,O^{2'}-[1,2-fenilenbis(metilen)]-oksim} (**3**), 2,3-butadion monoksim ve 1,2-bis(brommetil)benzenin 1/1 oranında su/metanol karışımında oda sıcaklığında reaksiyonu ile elde edildi. (2E,2'E)-bütan-2,3-dion 2,2'-{O²,O^{2'}-[1,2-fenilenbis(metilen)]-oksim}, (**3**) ve etilen daiminin etanoldeki reaksiyonu ile de (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oksim (**5**) elde edildi (Ek Şekil 1). Dion (**3**) ve ligand (**5**) bileşiklerinin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, Uv-Vis ve kütle spektroskopik verileri ile aydınlatıldı.

Bileşiğin önerilen yapısındaki N₆ atomları metal iyonları ile kompleks oluşturmak için uygundur. Bu koordinasyon bileşikleri, ligandın asetondeki çözeltisi ile metal perklorat tuzlarının asetondeki çözeltilerini karıştırılıp geri soğutucu altında (1/2 ligand/metal tuzu)reaksiyonu ile hazırlandı. Komplekslerin genel olarak oktahedral geometrilere sahip olduğu gözlemlendi.

Ligandın ve dion (**3**) bileşiğinin CDCl₃'da hazırlanan çözeltisi ile alınan ¹H-NMR spektrumunun sinyalleri Tablo 3'de gösterildi. Dion (**3**) spektrumdaki 1.95 ppm (6H)' deki singlet CH₃-4 protonlarına, 2.40 ppm (6H)' deki singlet CH₃-1 protonlarına, 5.40 ppm (4H)' deki singlet -CH₂-5 protonlarına, 7.20-7.60 ppm (4H)' deki AA'BB' sistemi ise C-6, C-7 deki aromatik protonlarının varlığını açıkça göstermektedir (Ek Şekil 2). Ayrıca dion (**3**) bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumunda beklenen rezonanslarda 8 sinyal gözlenmiştir ve yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Ek Şekil 3). Ligandın (**5**) spektrumdaki 1.85 ppm (6H)' deki singlet CH₃-4 protonlarına, 1.98 ppm (6H)' deki singlet CH₃-1 protonlarına, 5.38 ppm (4H)' deki singlet -CH₂-5 protonlarına, 3.80 ppm (4H)' deki triplet -CH₂-9 protonlarına, 3.40 ppm (4H)' deki triplet -CH₂-10 protonlarına, 4.40 ppm (4H)' deki yayvan sinyal -NH₂ protonlarına ve 7.20-7.60 ppm (4H)' deki AA'BB' sistemi ise C-6, C-7 deki aromatik protonlarının varlığını açıkça göstermektedir (Ek Şekil 5). Bu NMR spektrumları birinci dereceden olması ve yapıdaki hidrojenler ile bire bir uyuşması çok açık bir şekilde önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Ayrıca 4.40 ppm'deki sinyal numuneye D₂O ilave edildikten sonra gözlenemedi. Bu durum ise döteryum ile yer değiştirebilen -NH₂ protonlarının varlığını doğrulamaktadır. ¹H-NMR spektrumlarındaki sinyallerin integral değerleri de incelendiğinde beklenen proton dağılımları gözlemlendi.

Kütle spektrumunda $m/z = 327 [M+Na]^+$ sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal değeri de dion bileşiğinin (3) oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ligandın (5) spektrumunda $m/z=388 [M+0.5H_2O]^+$ sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal değerleri de dion bileşiğinin (3) ve ligandın (5) oluştuğunu göstermektedir. Komplekslerin kütle spektrumlarında, (m/z, ESI) 683 $[M+2]^+$ sinyali dinükleer Cu(II) (6), 657 $[M]^+$ deki sinyal dinükleer Ni(II) (7), 641 $[M+2]^+$ deki sinyal dinükleer Co(II) (8)' in oluştuğunu göstermektedir. Cu(II) kompleksinin (6), moleküler iyon piki komplekste bir mol ligand molekülünün, iki mol bakırın ve bir mol perklorat iyonunu ve dört mol su molekülü bağlamış olduğunu göstermektedir. Ni(II) kompleksinin (7), moleküler iyon piki komplekste bir mol ligand molekülünün, iki mol nikelin bir mol perklorat iyonunu ve üç mol su molekülü bağlamış olduğunu göstermektedir. Co(II) kompleksinin (8), moleküler iyon piki komplekste bir mol ligand molekülünün, iki mol kobalt, bir mol perklorat iyonunu ve iki mol su molekülü bağlamış olduğunu göstermektedir.

IR spektrumlarındaki piklerde önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir. Dionun (3) IR spektrumunda, 1694 cm^{-1} deki titreşim frekansı $\nu(C=O)$ ve 1630 cm^{-1} deki titreşim frekansı $\nu(C=N)$ gruplarını doğrulamaktadır. Ligandın (5) IR spektrumunda, $3374-3300 \text{ cm}^{-1}$ deki titreşim frekansı $\nu(NH_2)$ ve 1626 cm^{-1} deki titreşim frekansı $\nu(C=N)$ gruplarını doğrulamaktadır. Komplekslerin IR spektrumunda 1043, 1021; 1090, 1023; 1021, 993 cm^{-1} deki bandlar sırası ile bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinde gözlenmiş olup, bu bantlar bağlı perkloratların varlığını göstermektedir (Sharma vd.,1994). 614, 623 ve 614 cm^{-1} deki bandlar ise ayrıca iyonik perkloratların varlığını göstermektedir (Bonomo vd., 1994; Karaböcek, 2006).

Ligandın metal iyonları ile koordinasyonundan sonra titreşim frekanslarında düşük frekanslara doğru kaymalar gözlenmiştir. Serbest liganda $-C=O$ gerilme titreşim bandı 1626 cm^{-1} iken, komplekslerde yaklaşık olarak 20 cm^{-1} daha düşük frekanslara kaymıştır. Bütün bu veriler Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının, ligandın donör atomları olan N_6 sistemi ile koordinasyona girdiğinin bir delili olarak gösterilebilir ve IR verileri ile önerilen yapılar uyumaktadır denilebilir (Blinç ve Hadzi, 1958).

Oda sıcaklığında bulunan bütün kompleksler için manyetik momentler normal değerler olarak gözlenmiştir. Cu(II) kompleksi için deneysel olarak bulunan manyetik duyarlılık 1.78 B.M., teorik olarak bulunan ise 1.73 B.M. olduğundan bu değere oldukça yakın olup ve çiftleşmemiş bir elektrona karşılık gelmektedir. Yine, oda sıcaklığında Ni(II) kompleksi için deneysel olarak bulunan manyetik duyarlılık 2.95 B.M., teorik olarak

bulunan ise 2.82 B.M. olduğundan, bu değerde normal değere oldukça yakın olup ve çiftleşmemiş iki elektrona karşılık gelmektedir. Benzer şekilde oda sıcaklığında Co(II) kompleksi için deneysel olarak bulunan manyetik duyarlılık 3.9 B.M., teorik olarak bulunan ise 3.87 B.M. olduğundan, bu değerde normal değere oldukça yakın olup ve çiftleşmemiş üç elektrona karşılık gelmektedir. Elde edilen değerler Tablo 4 de verilmiştir. Bu veriler önerilen yapıları doğrulamaktadır (Ismaiel vd., 2001).

Ligand ve kompleksler Uv-Vis spektrum için DMSO' de çözüldü. Absorbsiyon bandları Tablo 4'de verildi. Ligandın (5) ve komplekslerinin yaklaşık 250 nm civarlarındaki sinyalleri $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 300-350 nm civarlarındaki sinyaller $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine 420-450 nm deki sinyaller yük transferi(CT) geçişlerine ve ayrıca 550-580 nm deki geçişler ise komplekslerde $d \rightarrow d$ geçişlerine bağlı olarak yorumlandı ve bu geçişler de önerilen yapıları ve komplekslerin oluştuğunu doğrulamaktadır (Ruiz vd.,1993; Karaböcek ve Karaböcek, 1997; Serbest vd., 2001).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen (2E,2'E)-3-[(2-aminoetil)imino]bütan-2-on O,O'-[1,2-fenilen(metilen)]-oksim (**5**) ligandı ve bu ligandın dinükleer Cu(II), nikel(II) ve kobalt(II)kompleksleri hazırlanmış ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Son yıllarda aktif bölgelerinde metal iyonları içeren proteinler biyosistemlerdeki fonksiyonları açısından oldukça ilgi çekmişlerdir. En detaylı incelenmiş bakır proteinleri olan hemosiyanin ve tirozinaz sırasıyla oksijen taşınmasında ve tirozinin oksidasyonu için O₂ 'i aktive etmede rol oynamaktadırlar. Bu nedenle oksijen taşıyan proteinlere model olabilecek veya yerine geçebilecek (moleküler mimik) bakır komplekslerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Lineer ligandlarla hazırlanan birçok dinükleer kompleksin oksijen taşınması gibi fonksiyonları araştırılmıştır. Homodinükleer bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonuna da özel bir ilgi gösterilmektedir (Chand vd., 2000). Bu kompleksler sadece bir enzim mimiği değil aynı zamanda moleküler mıknaş özelliğine de sahiptirler. Ayrıca metal komplekslerinin antibakteriyel ve antibiyotik aktiviteleri de yaygın olarak araştırılmaktadır. Yapılan bu araştırmalarının bir çoğunda da önemli sayılabilecek derecede aktiflik gösteren kompleks bileşiklerde bilinmektedir (Kurtoglu vd., 2008).

Bakır komplekslerinin nükleik asitler üzerine etkileri de bilinmektedir. Bu nükleaz mimikleri fizyolojik pH ve sıcaklık altında metalin de görev aldığı bir işlem ile DNA'nın kesilmesine sebep olur ve bu komplekslerin aktiviteleri DNA ile zayıf veya kuvvetli etkileşimlerine bağlıdır. Özellikle Bis-(1,10-fenantrolin)-bakır iyon kompleksleri DNA sarmalında gevşemeyi sağlayan ilk koordinasyon kompleksidir ve takiben demir-EDTA türevlerinin, çeşitli metaloporfirinlerin, cis-diaminodikloro platin kompleksleri ve 4,7-difenil-1,10-fenantrolin'in rutenyum kompleksleri de bu tür özellik göstermektedirler (McGhee ve Von Hippel, 2000). Bunların dışında bu konuda yapılan birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca bu konudaki çalışmalar yoğun bir şekilde artarak devam etmektedir(Sağlam vd., 2004; Babua, vd., 2009).

Ayrıca kanser tedavisinde etkin bir şekilde kullanımı anti kanser özellik gösteren yeni metal komplekslerinin dizaynı ve nükleik asitlerle etkileşimlerinin incelenmesine olan ilgiyi daha da artırmıştır (Gerasimchuk, 2007). Bu yüzden nükleik asitlerle etkileşen ve zincirleri kesen yeni metal komplekslerinin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim

mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen terapisi gibi farklı amaçlar için kullanımı söz konusudur (McGhee ve Von Hippel, 2000; Gajewska vd., 2009).

Proteinlerle etkileşimlerinin bir sonucu olarak nükleik asitler üzerinde gerçekleşen yapısal değişimlerin belirlenmesi protein-DNA komplekslerinin biyolojik fonksiyonlarının ve mekanizmalarının aydınlatılması açısından oldukça önemlidir. Bu moleküler yapıların ve değişikliklerin ortaya konması kristalografik ve/veya NMR analizlerini gerektirmektedir (Goodisman vd., 1997).

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler ve spektroskopik yöntemlerle yapısı belirlenen dinükleer Co(II), Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri çeşitli proteinlerde mevcut olan Tip 2 ve Tip 3 türden yapılara örnek teşkil etmektedir. Ancak sentezlenen bu bileşiklerin herhangi bir biyokimyasal fonksiyona sahip olup olmadığı detaylı biyokimyasal çalışmalar sonucunda ortaya konulabilir. Yapılar ile ilgili elde edilen bilgiler spekülatif model olabileceklerini desteklemektedir. Bu bileşiklerin aktivite çalışmaları daha sonraki çalışmalarda araştırılacaktır. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar söz konusudur.

6. KAYNAKLAR

- Akiba, K. ve Freisher, H., 1982. The Role of the Solvent in Equilibrium and Kinetic Aspect of Metal Chelate Extractions, Analytica Chimica Acta, 136, 329.
- Angelici, R., 1980. Novel Transition Metal Complexes of Comphorquinone Dioksime Ligands., Am. Chem. Soc., 19, 2, 363-370.
- Angelusiu, M.V. ve Barbuceanu, S.F., 2010. Constantin Draghici and Gabriela Laura Almajan, European Journal of Medicinal Chemistry, 45,5, 2055-2062.
- Armutçu, A., 2006. (2e,15e)-3,14-dimethyl-4,7,10,13-tetraazahexadeca-3,13-diene-2,15-dione dioxime ve Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Aurbek, N., Thierman, H., Szinicz, L., Eyer, P. ve Worek F., 2006. Application of Kinetic-Based Computer Modelling to Evaluate The Efficacy of HI 6 in Percutaneous VX Poisoning, Toxicology, 224, 74-80.
- Avram, M. ve Mateescu, G., 1972. Infrared Spectroscopy, New York, Wiley Interscience.
- Babua, M.S.S., Krishna, P.G., Reddy, K.H. ve Philip G.H., 2009. Synthesis, characterization, electrochemical studies, DNA binding, and cleavage activity of mixed copper(II)oxime DMSO complexes, Main Group Chemistry 8,2, 101-114.
- Bank, C. ve Bekaroğlu, Ö., 1983. The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo [e,k]-2,3- bis(hydroxyimino) 1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9- tetrahydrocyclododecine, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13,8, 1047-1058.
- Bilgin, A. ve Gök,Y., 2001. The synthesis and characterization of a new dioxime and its Cobalt(III) complexes as vitamin B12 models, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 3,9 1717-30.
- Blinç, R. ve Hadzi, D., 1958. Infrared Spectra and Hydrogen Bonding in the Nickel-Dimethylglyoxime and Related Complexes, J. Chem. Soc. A, 4536-4540.
- Bonomo, RP., Conte, E., Marchelli, R., Santoro, AM. ve Tabi G., 1994. O-2(-) Scavenger Properties of Copper(II) Complexes with Diamino-Diamide-Type Ligands, Journal of Inorganic Biochemistry, 53, 2, 127-138.
- Brewer, G., Butcher R.J. ve Carpenter, E.E., 2006. Synthesis and Characterization of Cu(II) and Ni(II) Complexes of a Tripodal Ligand Containing Imidazoles, Inorganica Chimica Acta, 359, 1263-1268.
- Brockigton, J. ve Stamper, P.J., 1983. Inorganic Chemistry for higher education, 1, Longman Inc., New York.

- Brown, D.A., Glass W.K., Fitzpatrick, N.J., Kemp, T.J., Errington, W., Muller-Bunz, H., Hussein A.J. ve Nimir, H., 2005. Mononuclear and dinuclear model hydrolases of nickel and cobalt, Inorganica Chimica Acta, 358, 2755–2762.
- Byun, J.C., Han, C.H. ve Kim, K.J., 2006. Synthesis and crystal structure of a new polymer built from a cyano nickel(II) oxa-azamacrocyclic complex, Inorganic Chemistry Communications, 9, 171–174.
- Carlos, D.D. ve David, A., 1972. Oximes as Accelerators for the Amine Curing of Epoxy Resins, Amer.Pat.N:370 34 97 (Chem.Abs.78,30843e,1973).
- Change, R., 1988. Chemistry, 3, Random House, USA.
- Chand, D. K., Schneider, H.-J., Aguilar, J. A., Escarti, F., Garcia-Espana, E. ve Luis, S. V., 2000. Copper Complexes of Polyaza[n]cyclophanes and Their Interaction with DNA and RNA, Inorg. Chim. Acta, 316, 71-78.
- Chakravorty, A., 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chemistry Reviews, 13, 1–46.
- Constantinos, J.M., Stamatatos, T.C. ve Perlepes, S.P., 2005. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes, Polyhedron, 25, 134–194.
- Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., 1972. Advanced Inorganic Chemistry, 3, Inter Science Publishers, USA.
- Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., 1976. Basic Inorganic Chemistry, 1, John Wiley and Sons USA.
- El-Sherif, A.A., 2009. Synthesis, Spectroscopic Characterization and Biological Activity on Newly Synthesized Copper(II) and Nickel(II) Complexes Incorporating Bidentate Oxygen–Nitrogen Hydrazone Ligands Inorganica Chimica Acta 362, 14, 4991-5000.
- Esen, R.E., 2002. Bazı vic-dioksimlerin Sentezi ve Bunların Mangan(II) Metal Komplekslerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- Frausto da Silva, J. J. R. ve Williams, R. J., 1991. The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life, Oxford University Press, Oxford.
- Fuji Photo Film Co.Ltd., 1965. C.A. 65, 1661, 662, 962.
- Gajewska, M., Luzyanin, K.V., Guedes da Silva, M.F.C., Li, Q., Cui, J. ve Pombeiro A.J.L., 2009. Cyclic Trinuclear Diorganotin (IV) Complexes-The First Tin Compounds Bearing Oximehydroxamate Ligands: Synthesis, Structural Characterization and High In Vitro Cytotoxicity, European J. of Inorg. Chem., 25, 3765-3769.

- Gan, L.M. ve Chew C.H., 1979. V ulcanization of Butyl Rubber by Para-Quinone Dioxime Dibenzoate, Journal of Applied Polymer Science, 24,2 371-383.
- Gerasimchuk, N., Maher, T., Durham, P., Konstantin, V., Janet, D. ve Mokhir, W.A., 2007. Tin(IV) Cyanoximates: Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity, Inorganic Chemistry, 46,18, 7268-7284.
- Goodisman, J., Kirk, C. ve Dabrowiak, J. C., 1997. Kinetic Analysis of Drug Cleavage of Closed-Circular DNA, Biophysical Chem., 69 , 249-268.
- Gül A. ve Bekaroglu, Ö., 1982. The Synthesis and Complex Formation of 5,6-dihydrocyclopent [f, g] acenaphthylene-1,2-dione dioxime., Synt. React. Inorg. Met-Org.Chem., 12,7, 889-97.
- Güler E., 2009. The synthesis and characterization of three new vic-dioximes and their nickel(II), copper(II) and cobalt(II) complexes, Journal of Coordination Chemistry, 62,7, 1143–1150.
- Guo S., Du Z., Zhang S., Li D. ve Deng Y., 2006. Clean Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime in Caprolactam-Based Brønsted Acidic Ionic Liquids, Green Chemistry, 8,296-300.
- Gutman A.D., 1971. C.A. (Vol: 76, 25422w, 1972) Ger.Offen., 2, 116, 369.
- Halpern, J., 1985. Mechanism of Coenzym B12-Dependent Rearrangements, Science, 227, 869-875.
- Haken, P., Appleton, R.F. ve Armitage, B.P., 1980. C.A. Eur.Pat., 6, 93, 254.
- Hamuryurdu, E., 1994. Diaza-dioksa Substitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Harrop, T.C., Olmstead M.M. ve Mascharak, P.K., 2006.Reactions with CO, Inorganic Chemistry, 45, 8, 3424-3436.
- Hunoor, R.S., Patil, B.R., Badiger, D.S., Vadavi, R.S., Gudası, K.B., Magannavar, C.V. ve Muchandı I.S., 2010. A Study of Anti-inflammatory and Analgesic Activity of New 2,3-Disubstituted 1,2-Dihydroquinazolin-4(3H)-one Derivative and Its Transition Metal Complexes, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 58,5, 712-716.
- Ismail, A.A.A., Baraka, R.M., ve Namsan S.M., 2001. Template Synthesis and Characterization of Mono, and Homobi-nucleating Mixed Dithiatetraazamacrocyclic Complexes , Polyhedron, 20, 455-459.
- İlkimen H., 2007. *p*-Toluidin Esaslı Oksim Bileşikleri ile Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

- İrez, G., Bekaroglu, Ö., 1983. The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino Diaminoglyoximes, Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13,6, 781-797.
- Johnson L.L. ve Seldin W.D., 1990. Clinical-Experience With Tc-^{99m} Teboroxime, A Neutral, Lipophilic Myocardial Perfusion Imaging Agent, American Journal Of Cardiology, 66,13, 63-67.
- Kaizer, J., Csonka R., Speier, G., Giorgi M. ve R'eglier M., 2005. Synthesis, Structure and Catalase-Like Activity of New Dicopper(II) Complexes with Henylglyoxylate and Benzoate Ligands, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 236, 12-17.
- Kara, A., 1995. Çeşitli Oksimlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Karaböcek, N., 2002. Di- Ve Tetranükleer Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Karaböcek, N., 2006. Synthesis and Structural Studies Of Tetraaldehyde Phenylhydrazone And Its Complex With Copper(II), Transition Met. Chem., 31, 1, 118-122.
- Karaböcek, S. ve Karaböcek, N., 1997. Mono- and Dinuclear Copper(II) Complexes of a Schiff Base Ligand, 4',5'-bis(salicylideneimino)benzo-15-crown-5, Polyhedron, 16, 11, 1771-1774.
- Karapınar E., Karapınar, N. ve Özcan E., 2006. Synthesis and Characterization of Substituted Aminobiphenylglyoximes and Their Complexes with Some Transition Metals Russian Journal of Coordination Chemistry, 32,12, 885-890.
- Karakurt, A., Dalkara, S., Özalp, M., Özbey, S., Kendi, E. ve Stables J.P., 2001. Synthesis of some 1-(2-Naphthyl)-2-(İmidazole-1-Yl)Ethanone Oxime and Oxime Ether Derivatives and Their Anticonvulsant and Antimicrobial Activities, European Journal of Medicinal Chemistry, 5, 421- 433.
- Karataş, I., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.I. ve Beduk, A.D., 1991. The Synthesis of Some New bis(1,2-dioximes) and Their Polymeric Metal-Complexes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 21, 6-7, 1031-1040
- Keeney, M.E. ve Asare, K.O., 1984. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 59, 141-201.
- Kleinberg, J., Argersinger, W.J. ve Griswold, E., 1960. Inorganic Chemistry, 1, Heath and Company, USA.
- Kleinspehn, G.G., Jung, J.A. ve Studniaez, S.A., 1967. The Chemical Shift of the Hydroxyl Proton of Oxime in Dimethyl Sulfoxide, J. Org. Chem., 32, 460.

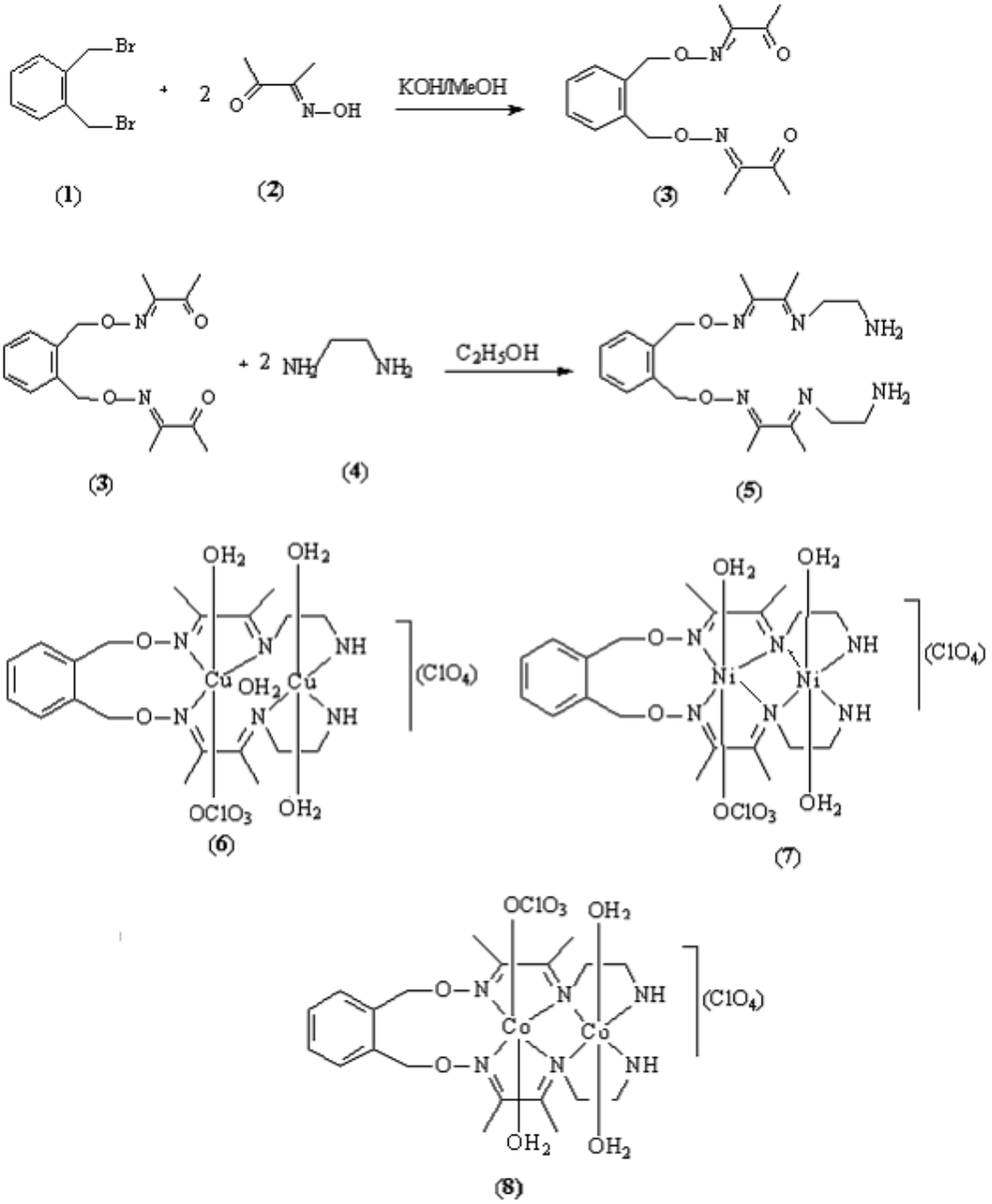
- Komai, T., Yagi, R., Sunagawa, H.S., Ishikawa, Y. ve Kasuya, A., 1997. Inhibition of HIV-1 Protease by Oxime Derivatives, Biochemical and Biophysical Research Communication, 230, 557-561.
- Koraiem, A.I.M., Abd El-Aal, R.M. ve Deen, N.M.S., 2006. The Use of N-Bridgehead Heterocyclic İndolizinium Ylide in The Synthesis Of Aza-Cyanine Dyes, Dyes and Pigments, 68, 235-242.
- Kuca, K., Cabal, J., Jun, D. ve Hrabınova M., 2006. In Vitro Evaluation of Acetylcholinesterase Reactivators as Potential Antidotes Against Tabun Nerve Agent Poisonings, Drug And Chemical Toxicology, 4, 29, 443-449.
- Kukushkin, V.Y., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K. ve Kinoshita, I., 1997. Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximato Platinum(II) Species Providing the Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks and Cages, Inorganic Chemistry, 36, 27, 6157-6165.
- Kurtoğlu, M. ve Serin, S. 2006. Oksimler; Sentezi, Reaksiyonları ve Metal Kompleksleri, K.S.Ü., Fen ve Mühendislik Dergisi, 9,2.
- Kurtoğlu M., Purtas F. ve Toroğlu S., 2008. A new vic-dioxime Ligand Containing Two Azo Substituents and its Mononuclear Nickel(II), Cobalt(II), and Copper(II) Complexes; Synthesis, Characterization, Spectroscopic and Biological Studies, Transition Met Chem 33, 705–710.
- Kuse, S., Motomizu, S. ve Töe, K., 1974. O-Diketonedioxime Compounds as Analytical Reagents for the Spectrophotometric Determination of Nickel, Analytica Chimica Acta, 70, 65.
- Küçükdumlu A., 2010. Bazı Oksim ve Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Li, H., Rao, P.N.P., Habeeb, A.G. ve Knaus, E.E., 2002. Design, Syntheses, and Evaluation of 2,3-Diphenylcycloprop-2-En-1-Ones and Oxime Derivatives as Potential Cyclooxygenase-2 (COX²) Inhibitors with Analgesic-Antiinflammatory Activity, Drug Development Research, 57, 6-17.
- Lippard, S.J. ve Berg, J.M., 1994. Principles of Bioinorganic Chemistry, Kelly, A., University Science Books, USA.
- Luneau, D., Oshio, H., Okawa, H., Koikowa, M. ve Kida, S., 1990. Synthesis, Structure, and Magnetism of Binuclear Cu(II)Cu(II), Cu(II)Ni(II), and Ni(II)Ni(II) Complexes Doubly Bridged By Oxymate Groups, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 2212-2217.
- Massolini, G., Kitsos, M., Gandini, C. ve Coccialanza, G., 1989. C.A, Pestic.Sci., 26, 2, 111, 209-214.

- Massoud, S.S., 1994. Spectroscopic characterization for the geometrical-isomers of azido amine cobalt(III) complexes, Polyhedron, 13,22, 3127-3134.
- Mathias G., 1965. Double Liaison., 113, 47-51.
- Meyer, F., Demeshko, S., Leibeling, G., Kersting, B., Kaifer, E. ve Pritzkow, H., 2005. Structures and Magnetic Properties of Tetranuclear Nickel(II) Complexes with Unusual m³-1,1,3 Azido Bridges, Chem. Eur. J. 11, 1518 – 1526.
- McGhee, J.D. ve Von Hippel, P.H., 2000. Theoretical Aspects of DNA-Protein Interaction: Co-operative and Non-co-operative Binding of Large Ligands to a One-Dimensional Homogeneous Lattice, J. Mol. Biol., 86, 469-489.
- Michaud, P. ve Camberlin, Y., 1987. Polymerization and Copolymerization of an Isocyanate Blocking Agent. N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl) Acrylamide Oxime. Mechanical and Thermal Properties, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 7, 25 1717-1728.
- Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., 1999. Inorganic Chemistry, 5, Prentice Hall, New Jersey.
- Moody, B., 1991. Comparative Inorganic Chemistry; 3, Chapman and Hall, USA.
- Moore Business Forms, Inc., 1978. C.A. (Vol:89, 207316r) Fr.Demande., 2, 353, 525.
- Ochsner P.A., 1983. C.A., (Vol:100, 5857c, 1984) Eur.Pat., 85, 352.
- Ohshima, T., Komyoji, T., Mitani, S., Matsuo, N. ve Nakajima T., 2004. Development of a Novel Fungicide, Cyazofamid, Journal of Pesticide Science, 29, 147-152.
- Oskay, E., 1979. Denel Organik Kimya, Hacettepe Üni., Ankara, Pergamon Press Ltd., Purification of Laboratory Chemicals, New York, USA.
- Ölmez, H. ve Yılmaz V.T., 2004. Anorganik Kimya Temel Kavramlar, 3, Furkan Kitabevi.
- Park, N.J., Jung, S.Y., Musilek, K., Jun, D. ve Kuca K., 2006. Potency of Several Structurally Different Acetylcholinesterase Reactivators to Reactivate House Fly and Bovine Acetylcholinesterases Inhibited by Paraoxon and DFP, Bulletin of the Korean Chemical Society, 9, 27, 1401-1404.
- Patai, S., 1970 . The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Interscience Publishers, London, New York.
- Pedersen, S.B. ve Larsen, E., 1973. *anti-amphi* and *cis-trans* Isomerisms in Some bis(dioximato) Nickel (II) Complexes, Acta Chem. Scand., 27, 3291.
- Prushan, M.J., 2001. Thioether-oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II), Doktora Tezi, Drexel University, Philadelphia, London.

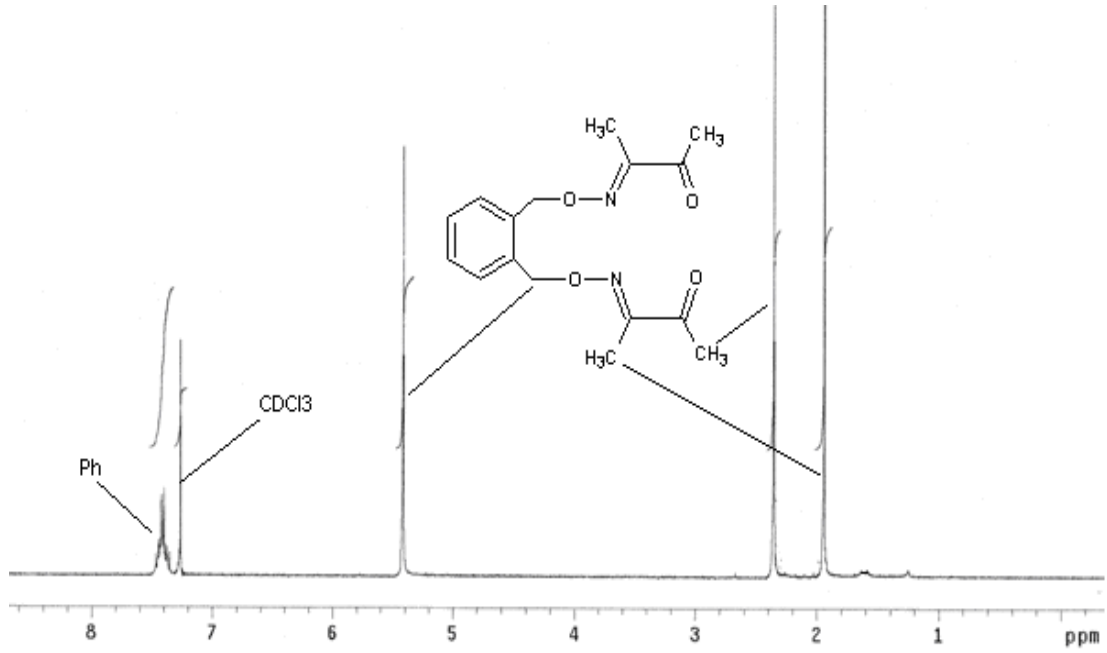
- Radi, R.S. ve Qamhieh, A., 1988. 5,5-Dimethyl-1,2,3-Cyclohexanetrion-1,2-Dioxime-3-Thiosemicarbazone as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nickel and Copper, Spectroscopy Letters, 21, 7, 541.
- Reinhardt G., Seebach M., Simandi L. ve Basenyey G., 2002. Unt. Stat. Patt. Appl. Publ., 0165110.
- Ruiz, R., Lloret, F., Julve, M., Faus, J., Munoz, M.C. ve Solans, X., 1993. Inorg. Chem. Acta, 213, 261.
- Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Karaböcek, S. ve Güner, S., 2004. DNA Hydrolysis by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Ni(II) Complexes of Two Diester Ligands, Monatsh. Für Chem., 135, 1023-1031.
- Saha B.G., 1992. Fundamentals of Nuclear Pharmacy, 4, Springer Verlag.
- Sharma, Y.S., Pandey, H.N. ve Mathur, P., 1994. Monomeric and Dimeric Copper(II) Complexes of a Redox Active Schiff Base Ligand bis(2,5-dihydroxyacetophenone) ethylenediamine, Polyhedron, 22, 13, 3111.
- Searle, R.J.G., Haddock, E. ve Hopwood, W.J., 1971. C.A., (Vol.74, 42185X), British Patent., 1, 207,788.
- Serbest, K., Çolak, A., Güner, S., Karaböcek, S. ve Kormalı, F., 2001. Copper(II)-Manganese(II)Complexes of 3,3'-(1,3-propanediylimine)bis-3-methyl-2-butanone dioxime with Superoxide Dismutase-Like Activity, Transition Met. Chem., 26, 625-629.
- Serbest, K., Karaböcek, S., Değirmencioglu, İ. ve Güner, S., 2001. Mono-, di- and Trinuclear Copper(II) Dioxime Complexes; 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino)ethylamino]ethylimino}butan-2-one Oxime, Transition Met. Chem., 26, 4-5, 375-379.
- Serin, S. ve Bekaroğlu, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-thioxa-4,5-bis (hidroxyimino) İmidozoline, Z. Anorg. Allg. Chem., 496, 197-204.
- Sikder, A.K., Pandey, K.S., Jaiswal, D.K., Dube, S.N., Kumar, D., Husain, K., Bhattacharya, R. ve Das Gupta, S., 1992. The 3,3'-bis-pyridinium Mono-oximes as Antidotes Against Organophosphorous Intoxication, Journal of Pharmacy and Pharmacology, 44, 12, 1038-1040.
- Silverstein, R.M., Bassler, C.G. ve Morrill, T.C., 1974. Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley, 159-229.
- Toyoda, T., Nohara, I., Miyasaka, M. ve Dezuki, H., 1993. C.A., Jpn. Tokkyo. Koho., 118, 05, 09,493.

- Tunalı, N.K. ve Özkar S., 1993. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara.
- Unterhalt, B. ve Ghori, M.Z., 1980. Oximes as Artificial Sweeteners, Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung, 170, 1, 34-35.
- Wakita, T., Kinoshita, K., Kodaka, K., Yasui, N., Naoi, A. ve Banba S., 2004. Synthesis and Structure-Activity Relationships of Dinotefuran Derivatives: Modification in the Tetrahydro-3-furylmethyl Part, Journal of Pesticide Science, 4, 29, 356-363.
- Willet, R.D. ve Gatteschi, D., 1985. Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems, Kahn, O., Eds, NATO ASI Series, 140, Reidel, Dordrecht.
- Yakuphanoglu, F. ve Şekerci, M., 2005. Determination of The Optical Constants of Co(II) Complex of Schiff Base Obtained from 1,8-Diaminonaphthalene Thin Film by Infrared Spectra, Journal of Molecular Structure, 751, 200-203.
- Yarsan, E., Tanyüksel, M., Çelik, S. ve Aydın A., 1999. Effects of Aldicarb and Malathion on Lipid Peroxidation, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 63, 575-581.
- Yu, H., Cheng, J., Cui, Y., Shang, H., Ding, Z. ve Jin, H., 2004. Application of Toxicity Identification Evaluation Procedures on Wastewaters and Sludge from a Municipal Sewage Treatment Works with Industrial Inputs, Ecotoxicology and Environmental Safety, 57, 3, 426-430.
- Zhang, X., Wang, Y. ve Xin, F., 2006. Coke Deposition and Characterization on Titanium Silicalite-1 Catalyst in Cyclohexanone Ammoximation, Applied Catalysis A: General, 307, 222-230.

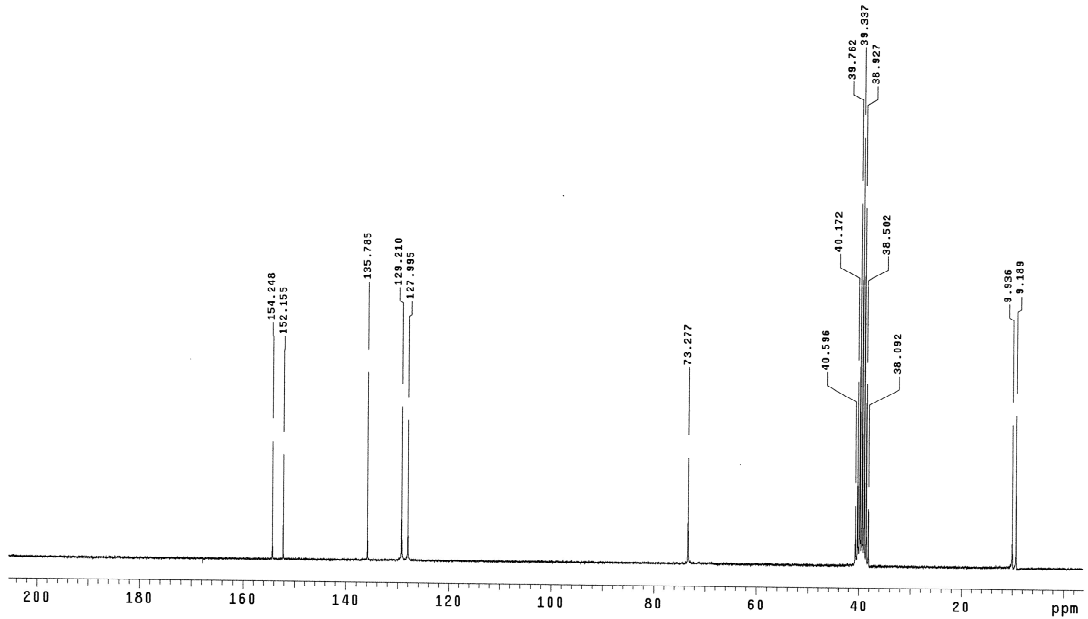
7. EKLER



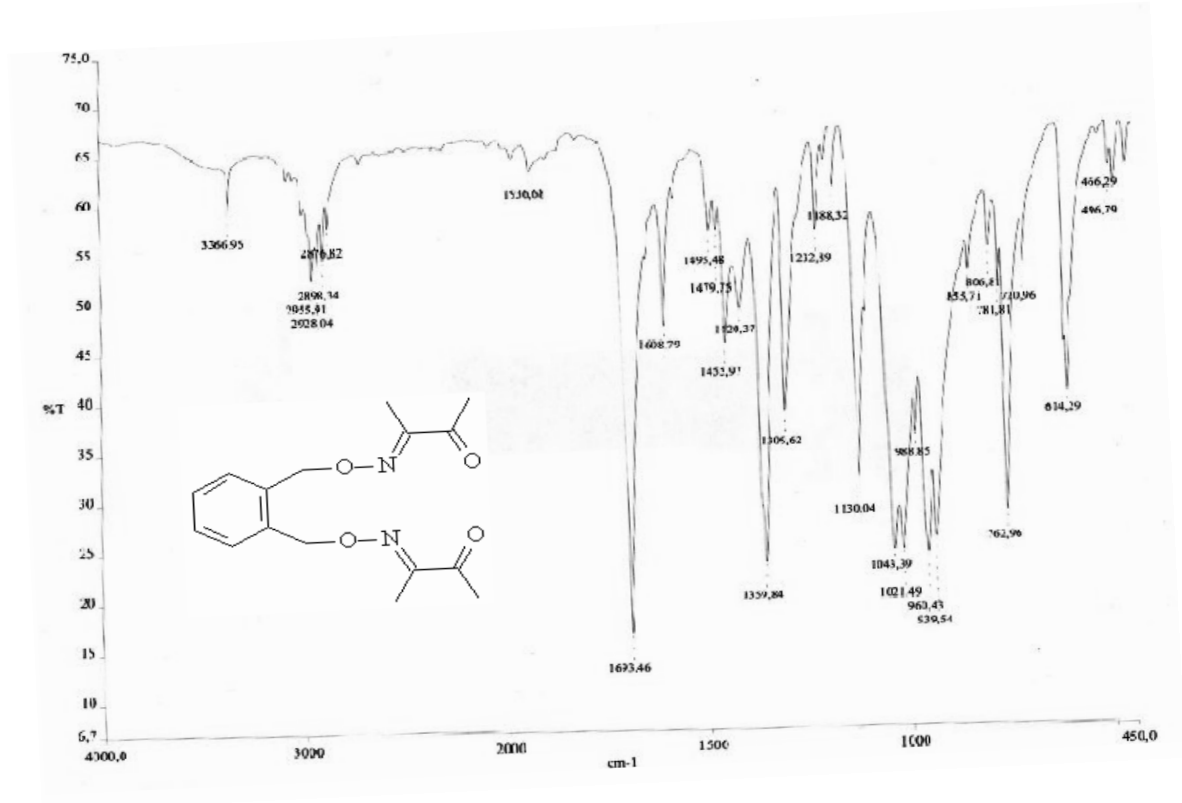
Ek Şekil 1. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon şeması



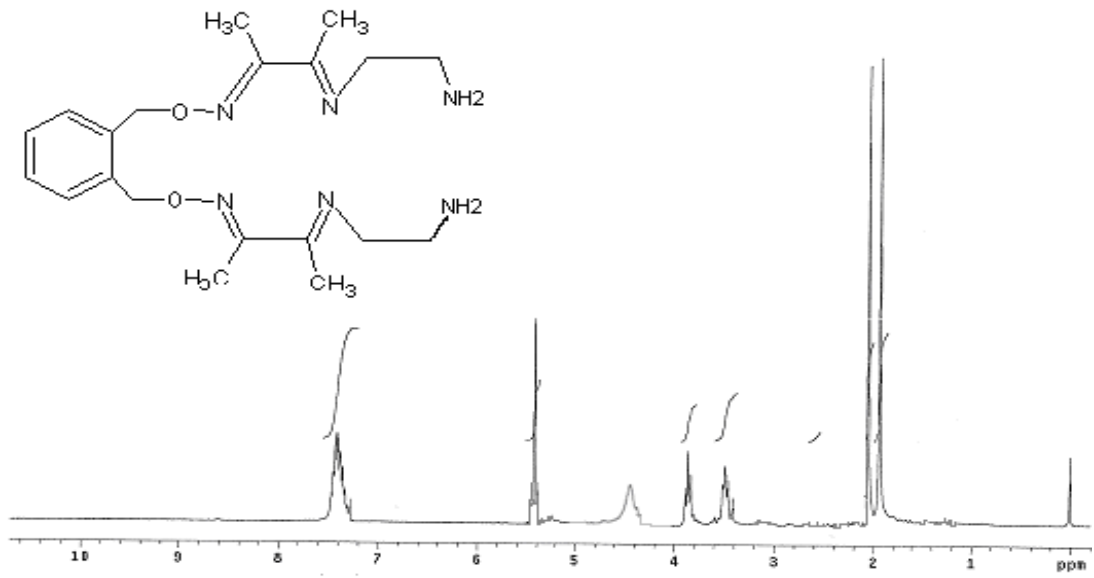
Ek Şekil 2. Dion bileşiğinin (3) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



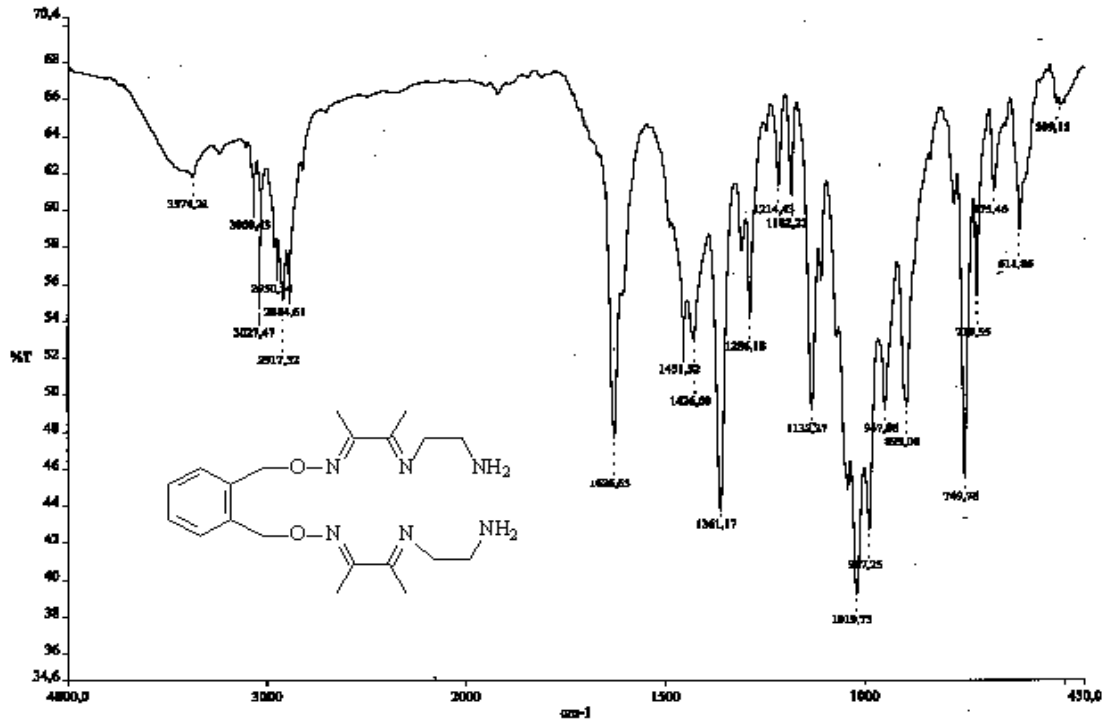
Ek Şekil 3. Dion bileşiğinin (3) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



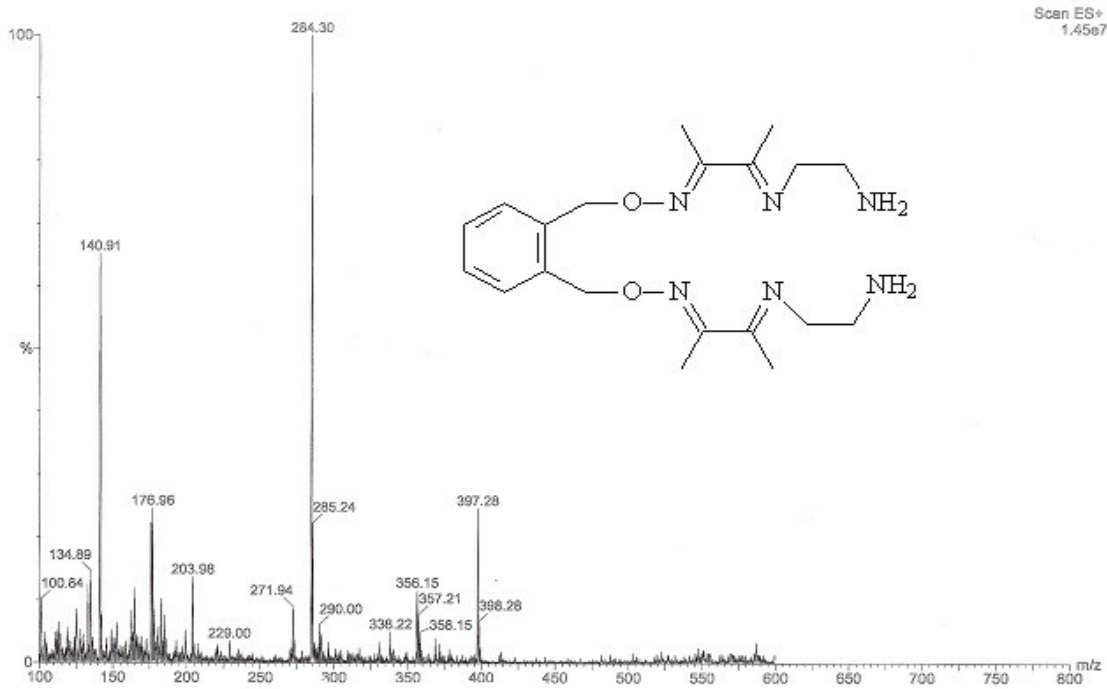
Ek Şekil 4. Dion bileşiğinin (3) IR spektrumu



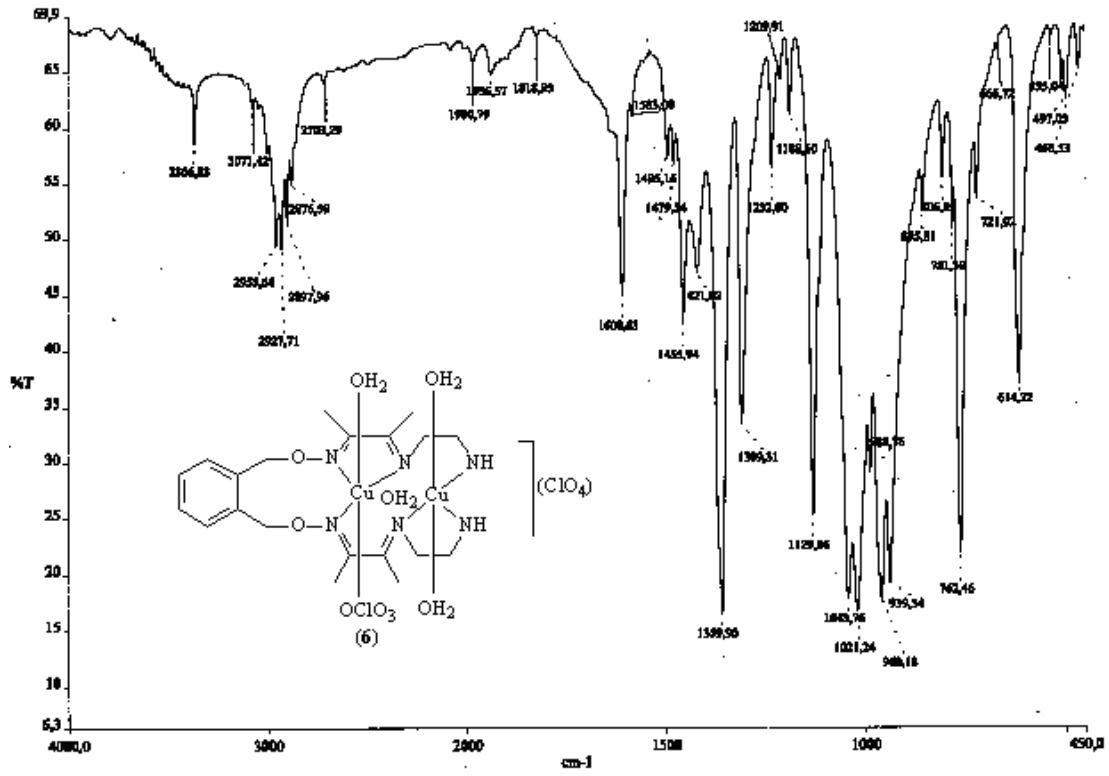
Ek Şekil 5. Ligandın (5) ¹H-NMR spektrumu



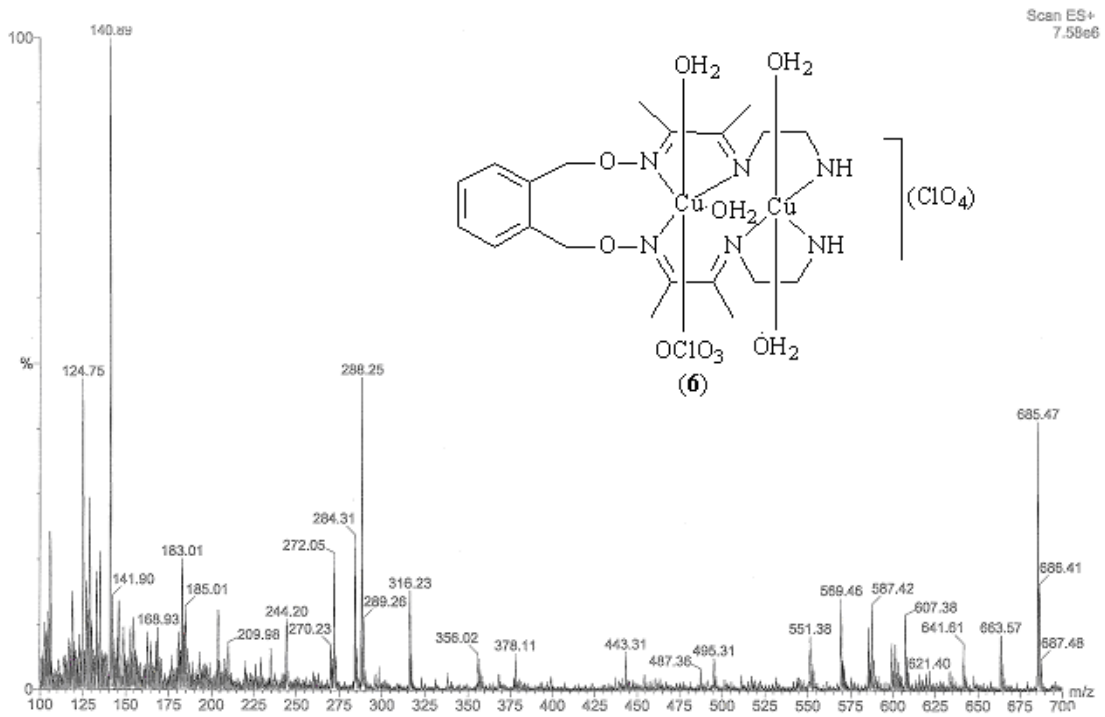
Ek Şekil 6. Ligandın (5) IR spektrumu



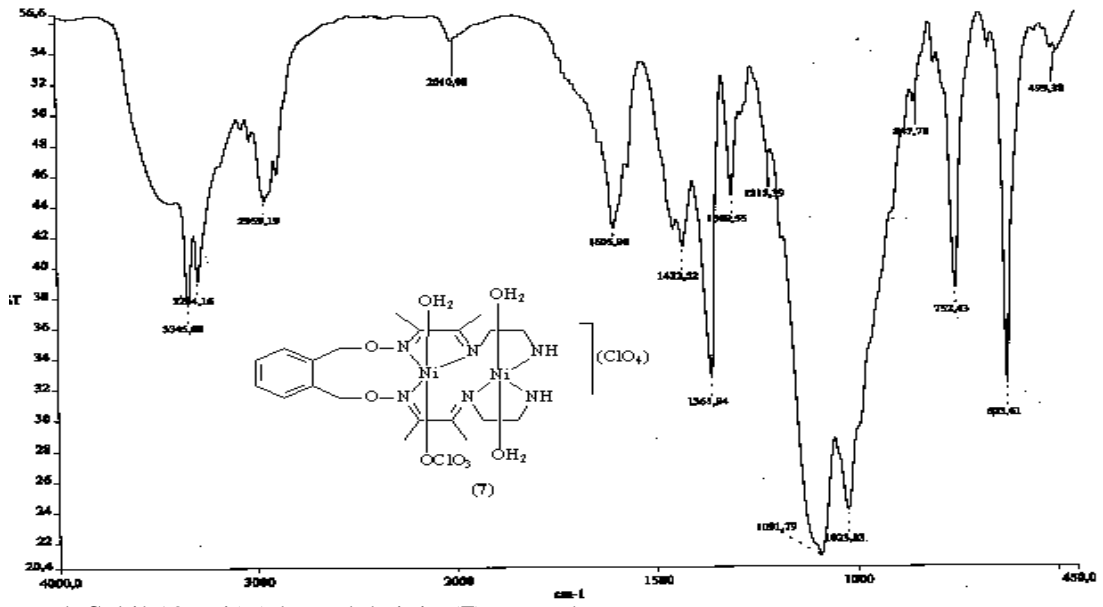
Ek Şekil 7. Ligandın (5) Kütle spektrumu



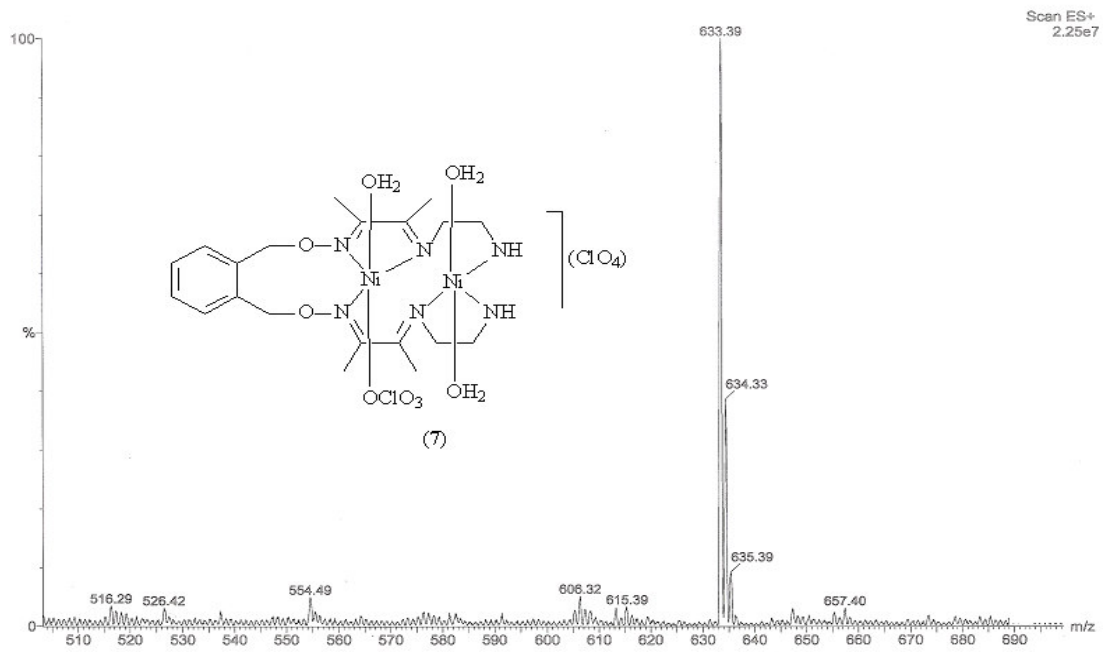
Ek Şekil 8. Cu(II) kompleksinin (6) IR spektrumu



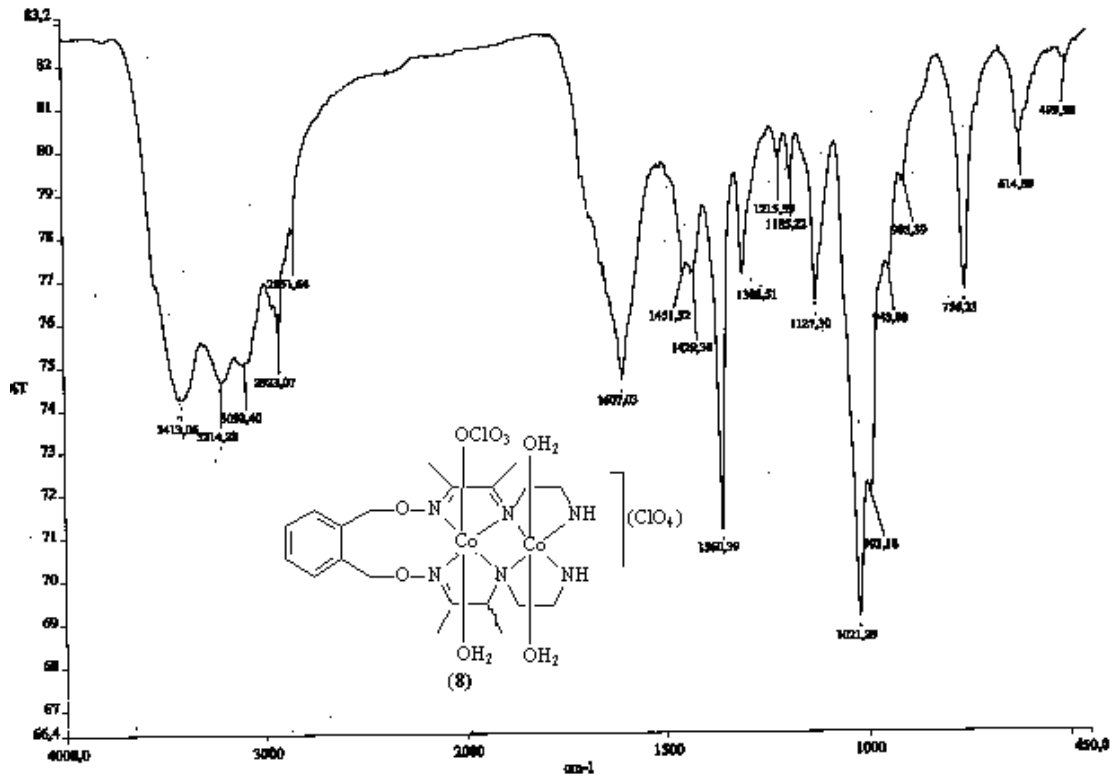
Ek Şekil 9. Cu(II) kompleksinin (6) Kütle spektrumu



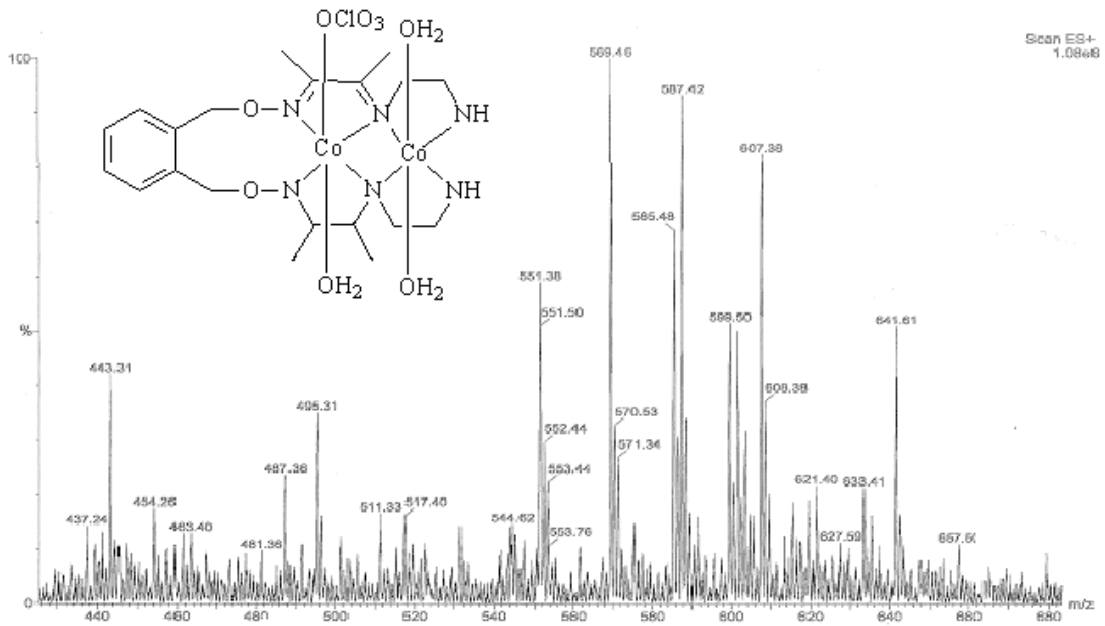
Ek Şekil 10. Ni(II) kompleksinin (7) IR spektrumu



Ek Şekil 11. Ni(II) kompleksinin (7) Kütle spektrumu



Ek Şekil 12. Co(II) kompleksinin (8) IR spektrumu



Ek Şekil 13. Co(II) kompleksinin (8) Kütle spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Yalova'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Yalova'da tamamladı. 2009'da Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2009 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalında Yüksek Lisansa başladı. Orta derecede İngilizce bilmektedir.