

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Ufuk BAYRAKTAR**

**HAZİRAN 2011**  
**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

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

**Kimyager Ufuk BAYRAKTAR**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**  
**"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"**  
**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.05.2011**  
**Tezin Savunma Tarihi : 23.06.2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK**

**Trabzon 2011**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalında**

**Ufuk BAYRAKTAR tarafından hazırlanan**

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

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 07/06/2011 gün ve 1408 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23/06/2011 tarihinde yapılan sınavda**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK** .....

**Üye : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU** .....

**Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ** .....

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi süresince beni yönlendiren, benden desteğini ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK'e teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarımdaki maddi desteklerinden dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine, Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK'e, Kimya bölümünün değerli hocalarıma, araştırma görevlisi arkadaşlara ve yüksek lisans arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca yanımda olup beni her zaman destekleyen aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

Ufuk BAYRAKTAR  
Trabzon 2011

## TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Yeni Bir Dioksim ve Cu(II), Ni(II), Co(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.  
23/ 06 / 2011

Ufuk BAYRAKTAR

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları.....	3
1.3. Bakır ve Bakır(II) Bileşikleri.....	5
1.4. Kobalt ve Kobalt(II) Bileşikleri.....	6
1.5. Nikel ve Nikel(II) Bileşikleri.....	7
1.6. Koordinasyon Bileşiklerinin Biyokimyasal Özellikleri.....	8
1.6.1. Şelat Etkisi.....	9
1.6.2. Redoks Potansiyelleri.....	10
1.6.3. Spektroskopik Özellikleri.....	11
1.7. Oksimler.....	12
1.7.1. Oksim Adlandırılması.....	12
1.7.2. Oksimlerin Genel Özellikleri.....	14
1.7.3. Oksimlerin Spektrumları.....	17
1.7.4. Oksimlerin Geometrik İzomerleri.....	19
1.7.5. Oksimlerin Eldesi.....	21
1.7.5.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan.....	21
1.7.5.2. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden.....	21
1.7.5.3. Budish Reaksiyonu: Metal Varlığında Oksidatif Nitrolama Yöntemiyle.....	22
1.7.5.4. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla.....	22

1.7.5.5.	Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi.....	23
1.7.5.6.	Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonlarından.....	23
1.7.5.7.	Kloralhidrat ile Hidroksilamin Reaksiyonundan.....	23
1.7.5.8.	Nitrosolama Metodu .....	23
1.7.5.9.	Olefinlere NOCl Katılmasıyla .....	24
1.7.5.10.	Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Eldesi.....	24
1.7.6.	Oksimlerin Reaksiyonları .....	25
1.7.6.1.	Oksimlerin İndirgenmesi .....	25
1.7.6.2.	Oksimlerin Yükseltgenmesi .....	25
1.7.6.3.	Oksimlere Isı ve Işık Etkisi .....	26
1.7.6.4.	Oksimlere Asitlerin Etkisi .....	26
1.7.6.5.	Beckmann Çevrimi Reaksiyonu .....	27
1.7.6.6.	Açılma Reaksiyonları .....	27
1.7.6.7.	Alkilleme Reaksiyonları .....	28
1.7.6.8.	Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları .....	28
1.7.7.	Oksimlerin Kompleksleri .....	29
1.7.7.1.	Monooksimler.....	30
1.7.7.1.1.	Karbonil Oksimler .....	30
1.7.7.1.2.	Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler).....	31
1.7.7.1.3.	İmin Oksimler .....	32
1.7.7.1.4.	Piridin Oksimler .....	32
1.7.7.1.5.	Hidroksi Oksimler .....	32
1.7.7.2.	Diooksimler .....	33
1.7.7.2.1.	Halkalı Diooksimler .....	33
1.7.7.2.2.	Halkalı Olmayan Diooksimler.....	34
1.7.8.	Oksimlerin Kullanım Alanları .....	34
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	38
2.1.	Araç Gereç.....	38
2.1.1.	Saflaştırma .....	38
2.2.	Kimyasallar.....	38
2.3.	Cihazlar.....	38
2.4.	Deneyler.....	39
2.4.1.	Ligant ve Bakır, Nikel ve Kobalt Komplekslerinin Sentezi .....	39

2.4.1.1.	(3E, 10E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion (3) Sentezi.....	39
2.4.1.2.	(2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12 -dion dioksim (4) Sentezi .....	40
2.4.1.3.	(2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12 -dion dioksim ile Bakır(II) Kompleksinin (5) Sentezi .....	40
2.4.1.4.	(2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12 -dion dioksim ile Nikel(II) Kompleksinin (6) Sentezi .....	41
2.4.1.5.	(2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12 -dion dioksim ile Kobalt(II) Kompleksinin (7) Sentezi.....	42
2.4.1.6.	Anti Bakteriyel Aktivite Testi .....	42
2.4.1.7.	X-Ray Kristalografisi .....	43
3.	BULGULAR .....	44
4.	TARTIŞMA .....	50
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER .....	53
6.	KAYNAKLAR.....	55
7.	EKLER .....	64

ÖZGEÇMİŞ



Yüksek Lisans

YENİ BİR DİOKSİM VE Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU

ÖZET

Ufuk BAYRAKTAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK

2011, 63 Sayfa, 5 Sayfa Ek

Yeni tip, (2*E*,3*E*,10*E*,12*E*)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksim ligantı ve bunun bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, kütle spektroskopisi çalışmaları ve manyetik moment ölçümleri ile yapısı aydınlatıldı. Ligant ve metal komplekslerinin antibakteriyel aktivite testleri yapıldı. Co(II) kompleksinin tek kristal yapısı, X-ray dağılıma tekniği ile aydınlatıldı. Metal şelatlarının geometrileri manyetik ve spektroskopik ölçümler yardımı ile tartışıldı. IR spektrumları ligantların dört dişli ligant olarak davrandığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Mononükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri, Oksim, Antibakteriyel aktivite

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW DIOXIME  
AND ITS CU(II), NI(II), CO(II) COMPLEXES

SUMMARY

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK  
2011, 63 Pages, 5 Pages Appendix

(*2E,3E,10E,12E*)-3,11-dimethyl-5,9-dioxa-4,10-diazatrideca-3,10-diene-2,12-dione dioxime and its Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes were synthesized and characterized by a combination of  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -NMR, IR, UV-Vis, mass spectral studies and magnetic moments. Ligand and its metal complexes were performed antimicrobial activity test. The crystal structure of the Co(II) complex was determined by single crystal X-ray diffraction technique. 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:** Mononuclear copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes, Dioxime, Antimicrobial activity.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Tassaert tarafından sentezlenen ilk koordinasyon bileşiği.....	2
Şekil 2. a) Klorofil-a, b) Hemoglobin, c) Vitamin-B <sub>12</sub> , d) Ftalosiyanın .....	4
Şekil 3. Kanser tedavisinde kullanılan bazı Pt(II) bileşikleri .....	5
Şekil 4. Tripod ligantların tercih ettiği trigonal bipiramidal bileşiğinin gösterilişi .....	8
Şekil 5. Şelat oluşturabilen makrosiklik ligantların gösterimi .....	9
Şekil 6. Değişik donör atomlu Schiff bazı yapılara sahip bakır komplekslerinin gösterimi .....	10
Şekil 7. a) Asetaldehit oksim, b) Benzofenonoksim .....	12
Şekil 8. a) Ketoksim, b) Aldoksim .....	12
Şekil 9. 2-Hidroksiimino propiyonik asit .....	13
Şekil 10. <i>Syn</i> -benzaldoksim veya <i>Anti</i> -benzaldoksim.....	13
Şekil 11. Ketoksimlerin adlandırılması .....	13
Şekil 12. <i>Vic</i> -dioksimlerin izomerleri .....	14
Şekil 13. Dimetil glioksimin hidroklorür tuzu .....	15
Şekil 14. Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi .....	16
Şekil 15. Oksimlerde hidrojen bağı yapmış hali .....	16
Şekil 16. E ve Z izomerlerine ait farklı kimyasal kayma değerleri .....	18
Şekil 17. Oksimlerin denge hali .....	19
Şekil 18. Benzildioksimin stereoizomerleri .....	20
Şekil 19. Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi .....	21
Şekil 20. Oksimlerin metal kompleksleri .....	30
Şekil 21. Bir karbonil oksimin tetrahedral ve kara düzlem yapıdaki metal kompleksleri .....	31
Şekil 22. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H,CH <sub>3</sub> ...) .....	31
Şekil 23. Nitrozofenol nikel(II) kompleksi .....	31
Şekil 24. İmin oksim ve metal kompleksi .....	32
Şekil 25. Piridin oksimlerin metal kompleksi .....	32
Şekil 26. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi .....	33
Şekil 27. <i>amphi</i> ve <i>anti</i> Dioksimlerin nikel(II) kompleksleri .....	33

Şekil 28. Siklohegzanondioksimin nikel(II) kompleksi .....	34
Şekil 29. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi .....	34
Şekil 30. <sup>99m</sup> Tc-Hegzametil propilen aminoksim ve <sup>64</sup> Cu-3,3,9,9-tetrametil-4,8 diazaandekan-2,10-diondioksim komplekslerinin yapıları .....	36
Şekil 31. Dion bileşiğinin yapısı .....	39
Şekil 32. Ligantın yapısı.....	40
Şekil 33. Cu(II) kompleksinin yapısı .....	41
Şekil 34. Ni(II) kompleksinin yapısı .....	41
Şekil 35. Co(II) kompleksinin yapısı .....	42
Şekil 36. Dion (3)'un sentez şeması .....	44
Şekil 37. Dion (3)'dan ligant (4)'ın elde edilmiş şeması .....	44
Şekil 38. (2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12- dion dioksimin (4) bakır(II) kompleksinin (5) önerilen yapısı .....	47
Şekil 39. (2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12- dion dioksimin (4) nikel(II) kompleksinin (6) önerilen yapısı .....	48
Şekil 40. (2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12- dion dioksimin (4) kobalt(II) kompleksinin (7) önerilen yapısı .....	48
Şekil 41. Oktahedral Co(II) kompleksi kristal yapısı .....	49
Şekil 42. Oktahedral Co(II) kompleksi moleküler görünümü .....	49

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Dimetil formamid'de Cu(I)/Cu(II)'nin indirgenme potansiyellerine ligantların etkisi .....	10
Tablo 2. Bazı <i>vic</i> -Dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri .....	15
Tablo 3. Bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları .....	19
Tablo 4. Dion (3) <sup>a</sup> ve dioksimin (4) <sup>b</sup> <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri .....	45
Tablo 5. Dion (3), dioksim (4) ve dioksimin bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinin (5, 6, 7) titreşim (IR) frekansları (cm <sup>-1</sup> ) .....	45
Tablo 6. Dion (3), dioksim (4) ve dioksim bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinin (5, 6, 7) fiziksel özellikleri .....	45
Tablo 7. Dioksim ve metal komplekslerinin antibakteriyel özellikleri .....	46
Tablo 8. Oktahedral Co(II) kompleksi için ayrıntılı X-ray yapı analiz verileri .....	46
Tablo 9. Oktahedral Co(II) kompleksi için bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) ....	47
Tablo 10. Oktahedral Co(II) kompleksi için hidrojen bağ uzunlukları .....	47

## SEMBOLLER DİZİNİ

CDCl <sub>3</sub>	: Dötörökloroform
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EDTA	: Etilendiamin tetraasetikasit
E.n.	: Erime Noktası
EtOH	: Etil Alkol
Et <sub>2</sub> O	: Dietileter
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
IR	: Infrared
MeOH	: Metil Alkol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Vic-dioksim	: Visinal Dioksim
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole Visible

## 1. GENEL BİLGİLER

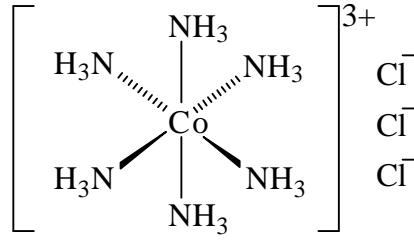
### 1.1. Giriş

17. yüzyılın ikinci yarısında yanma (filojiston) kuramının ortaya çıkmasıyla özellikle kimya alanında büyük gelişmeler gözlenmiştir. Bu kuramla birlikte solunum, demirin paslanması gibi kimyasal olayların nasıl gerçekleştiği açıklanmaya ve ispatlanmaya çalışılmıştır. 19. yüzyılda Mendeleev'in periyodik sistem ve Dalton'un atom kuramı üzerinde ki çalışmalarıyla bugünkü kimyanın temeli atılmıştır (Tekeli vd., 2001).

Kimya ile ilgili çalışmaların gün geçtikçe büyümesi kimyada yeni alt dalların; Organik ve Anorganik Kimyanın oluşmasını sağlamıştır. Organik ve inorganik bileşiklerin birleşmesi ile oluşan koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasında ki sınırı ortadan kaldırmıştır ve koordinasyon kimyası altında yeni bir dalın ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bir metal iyonunun, elektron vericisi ile bağ yapması sonucu meydana gelen yeni maddelerinin yapılarının aydınlatılması bu bilim dalının araştırma kapsamına girer.

Kimya alanındaki stereokimyasal çalışmalar, reaksiyon mekanizmalarının detaylı şekilde araştırılmasında en iyi yöntem olmasına rağmen kesin bilgilere bu yöntemle ulaşmak mümkün değildir. Bu mekanizmalar deneysel olarak ele geçen bulgular yardımıyla tasarlanan teorileri açıklayıcı niteliktedir. İşte bu durumda hızla gelişen ve koordinasyon kimyası adını alan bu yeni dal devreye girerek birçok soruya cevap sağlamıştır (Basolo ve Pearson, 1967).

Koordinasyon kimyasına ait ilk bileşik ( $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ) 1798 yılında Tassaert tarafından sentezlenmiştir. Ancak bilim adamının önerdiği yapı formülleri uzun süre tartışılmıştır. Daha sonraki yıllarda Arrhenius, Blomstrand ve Jörgensen'in çalışmaları, koordinasyon kimyası üzerine birçok yararlı teori gerçekleştirmesine katkıda bulunmuştur. Bununla birlikte 1895 yılında Alfred Werner tarafından başlatılan çalışmalar koordinasyon kimyasının temelini oluşturmakta ve bileşiklerin yapısı hakkındaki birçok soruya yanıt vermektedir (Murman, 1965; Bekaroğlu, 1972).



Şekil 1. Tassaert tarafından sentezlenen ilk koordinasyon bileşiği

Koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılmasındaki en önemli çalışmalar 19. yüzyıl sonlarına doğru S.M. Jorgensen ve Alfred Werner tarafından gerçekleştirilmiştir. Özellikle Werner'in çalışmaları, onun koordinasyon kimyasının babası olarak anılmasını sağlamıştır. Alfred Werner bu çalışmaları nedeniyle, Nobel Kimya Ödülü(1913) kazanan ilk Anorganik kimyacı olmuştur (Murman, 1965; Ölmez ve Yılmaz, 2004).

1916 yılında G.N. Lewis tarafından geliştirilen bağ teorisi, 1927 yılında N.V. Sidgwick tarafından koordinasyon kimyasına adapte edilmiştir. 1939'lu yıllarda, instrümental ve fiziko kimyasal metotların geliştirilmesi ve L. Pauling tarafından Valans Bağ Teorisi'nin açıklanmasıyla koordinasyon kimyası alanında yavaşlayan çalışmalar tekrar hız kazanmış ve günümüzdeki modern çalışmaların temelini oluşturmuştur (Murman, 1965; Huheey, 1978).

Werner teorisini göre bileşikte iki tip bağlanma mevcuttur. İlk tip bağlanma merkezde bulunan metal katyonunun artı yükü ile bileşikte bulunan eksi yükün dengede olduğu bağlanma şeklidir. İkinci tip bağlanma da ise molekül veya iyonlar metal iyonuna doğrudan bağlanır. Merkezde ki bu metal iyonunu kuşatan molekül ya da iyonlara "ligant" ismi verilir. Merkez atomu kuşatan negatif iyonlar ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) veya nötral moleküller ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ) olabilir. Merkez atomuna bağlı ligant sayısına "koordinasyon sayısı" denir (Ölmez ve Yılmaz, 2004). İkinci tip bağlanmada oluşan birim "koordinasyon küresi" adını alır ve tek bir birim gibi davranır. Koordinasyon küresinin etrafında serbest halde bulunan iyonlar, koordinasyon küresinin yükünün dengelenmesinde rol oynar (Miessler ve Tarr, 1999).

Valans Bağ Teorisi; merkez atomun valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olduğunu ve bu yakınlıktan dolayı orbitallerin birbirleri arasında hibritleşme yapabileceğini esas alır. Hibritleşme sonucunda, oluşan sigma bağlarının davranışları göz önüne alınır. Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin yapısının



aydınlatılmasında kullanılan en etkili teori Kristal Alan Teorisi'dir. Bu teoriye göre metal - ligant arasındaki bağ, iyonik karakterli bir bağ olarak kabul edilir. Molekül Orbital Teorisi'nde ise değerlilik elektronların sadece kendi çekirdeklerini değil, molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşattığı, bu elektronların herhangi bir atoma değil moleküle, yani molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir (Ölmez ve Yılmaz, 1998; Sarıgül, 1990).

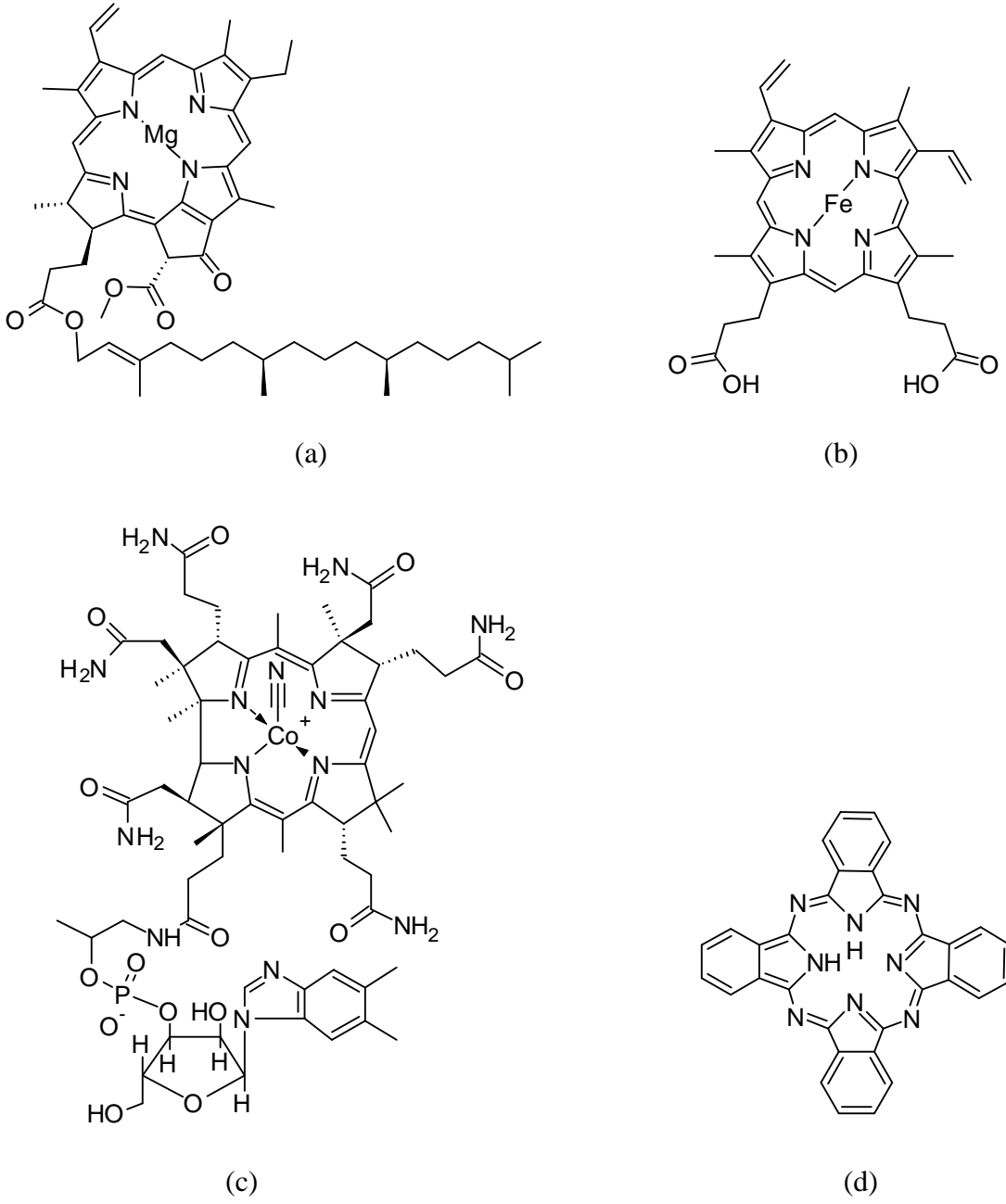
## **1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları**

Donör gruplara sahip ligantların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi bu komplekslerin yararlı kullanımına olanak sağlamaktadır (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşikleri ve kompleks iyonlarla ilgili en önemli uygulama, çözünmeyen türlerin çözeltiye alınması ya da çözünen bir türün çöktürülmesi esasına dayanır (Kurtoğlu, 1999).

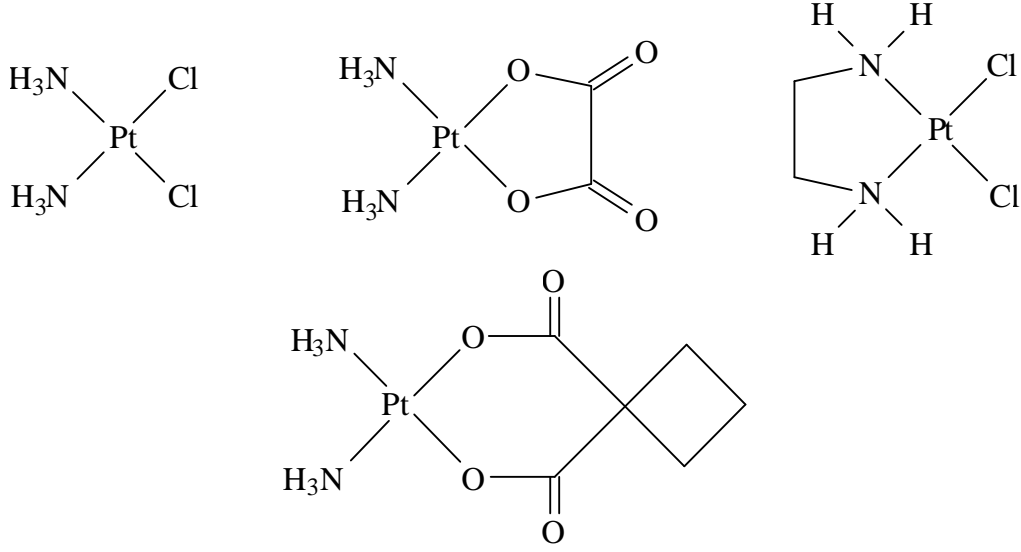
Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında ligantların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur (Who, 1982).

Biyolojik yapılarda ise kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu demirin pirol sistemine bağlanarak bir şelat bileşiği oluşturur. Bu bileşik yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşır. Bir başka şelat bileşiği ise fotosentezde yer alan magnezyum pirol şelatıdır (Serin, 1980). Bunların haricinde miyogloblin, ftalosiyanin ve vitamin B<sub>12</sub>'de benzer öneme sahip koordinasyon bileşiklerindedir.



Şekil 2. a) Klorofil-a, b) Hemoglobin, c) Vitamin-B<sub>12</sub>, d) Ftalosiyanın

Kanser tedavisinde en çok kullanılan koordinasyon bileşiği ise platin(II)'nin oluşturduğu şelatlardır. Bu tür bileşiklerden ilki *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]' dir. *Cis*-izomerdeki iki klor atomu şelat yapıcı (DNA) tarafından kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Böylece hücre çoğalmasından sorumlu DNA molekülünün azot atomları platin(II)'ye bağlanınca bu çoğalma özelliğini kaybetmektedir (Çetinkaya, 1993).



Şekil 3. Kanser tedavisinde kullanılan bazı Pt(II) bileşikleri

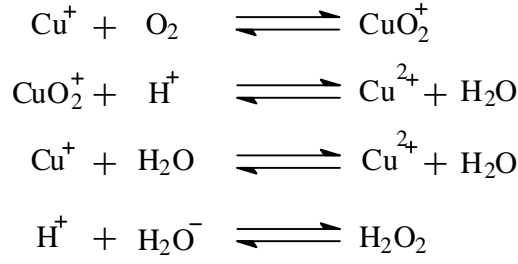
### 1.3. Bakır ve Bakır(II) Bileşikleri

Bakır metali; atom numarası 29, atom ağırlığı 63,546 g/mol, elektron konfigürasyonu [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>, metal çapı 128 pm ve yükseltgenme basamağı 1 ya da 2 olan IB grubu elementidir. Bakır metalinin 1.İ.E. 745 kJ/mol, 2.İ.E. 1958 kJ/mol, 3.İ.E. 3554 kJ/mol, e.n. 1083 °C ve yoğunluğu 8,95 g/cm<sup>3</sup>'tür (Petrucci ve Harwood, 1995).

Bakır(II) tuzları birçok ligant ile çok değişik geometrilere sahip kompleks oluşturdukları bilinmektedir. Değişik geometriler oluşturmasının nedeni Jahn-Teller etkisinden kaynaklanmaktadır. Oluşturdukları bileşikler doğrudan doğruya reaktiflerin karıştırılmasıyla oluşur. Eğer reaksiyon esnasında bakır(I) oluşursa uygun bir yükseltgeyici ile bakır(II) bileşiği elde edilebilmektedir (Willet vd., 1985).

Cu(CN)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, CuO, CuS, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve Cu(OH)<sub>2</sub> önemli bakır(II) bileşikleridir (Moody, 1991; Cotton ve Wilkinson, 1976; Change, 1988; Cotton ve Wilkinson 1972; Kleinberg vd., 1960).

Geçiş elementlerinin ortak özelliklerinden bir tanesi de kendilerinin veya bileşiklerinin katalitik etki göstermesidir. Bakır bileşikleride birçok reaksiyon için bu katalitik etkiyi göstermektedir. Eğer reaksiyon ortamları su ihtiva ediyor ise oksidasyonda bir azalma olur ve Cu(I)-Cu(II) redoks sistemi oluşur. Bazen yükseltgeyici olarak moleküller oksijenden yararlanır. C vitamininin ve Wacker yöntemi ile bakırın yükseltgenmesi buna örnektir.



Çok sayıda metal içeren türler 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).

#### 1.4. Kobalt ve Kobalt(II) Bileşikleri

Kobalt metal; atom numarası 27, atom ağırlığı 58,933 g/mol, elektron konfigürasyonu [Ar] 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>, metal çapı 125 pm ve yükseltgenme basamağı 2 ya da 3 olan VIIIIB grubu elementidir. Bakır metalinin 1.İ.E. 7588 kJ/mol, 2.İ.E. i 1646 kJ/mol, 3.İ.E. 3232 kJ/mol, e.n. 1495 °C ve yoğunluğu 8,90 g/cm<sup>3</sup>'tür (Petrucci ve Harwood, 1995). İzotopu yoktur (Breusch ve Ulusoy, 1987).

Kobalt metalı çelik gibi esmer ve parlaktır. Seyreltik asitlere karşı dayanıklıdır. Kobalt ferromanyetik özellik gösterir. Fakat 121 °C sıcaklığın üzerinde manyetik özelliğini kaybeder (Lee, 1991). Stellit adı verilen ve yaklaşık %50-60 kobaltdan oluşan (%30-40 Cr ve %8-20 W) bir alaşım platin yerine birçok cihazda kullanılmaktadır (Breusch ve Ulusoy, 1987).

Kobalt tuzlarında ya (+2) ya da (+3) değerlilik alır ve suda ancak kompleks bileşikler yaparak dayanıklı olurlar. Koordinasyon sayısı 4 ya da 6'dır. Su ile [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> kompleksi meydana getirir (Lee, 1991). Kobaltın nitratları Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O şeklindedir ve Co<sup>2+</sup> tuzlarına baz ilave edildiğinde Co(OH)<sub>2</sub> meydana gelir. Bu bileşikler NaOH gibi değişik baz çözeltileri ile ısıtıldıklarında Na<sub>2</sub>[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](OH)<sub>2</sub> kompleksi oluşturur (Breusch ve Ulusoy, 1987).

Co(II) tetrahedral yapıya da sahiptir. Bunun nedeni Co(II)'nin zayıf olan komplekslerinde oktahedral kararlılık enerjisinin oldukça düşük olmasıdır. Co(II)'nin CN<sup>-</sup>

ve NO<sup>-</sup> gibi güçlü ligantlarla yaptığı komplekslerde Co(II) kolaylıkla elektron vererek Co(III)'e dönüşür. Co(III) çok daha kolay kompleksler oluşturabildiğinden çok sayıda Co(III) kompleksi vardır (Massoud, 1994).

### 1.5. Nikel ve Nikel(II) Bileşikleri

Nikel metali; atom numarası 28, atom ağırlığı 58,70 g/mol, elektron konfigürasyonu [Ar] 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>, metal çapı 125 pm ve yükseltgenme basamağı 2 olan VIIB grubu elementidir. Nikel metalinin 1.İ.E. 737 kJ/mol, 2.İ.E. 1753 kJ/mol, 3.İ.E. 3393 kJ/mol, e.n. 1455 °C ve yoğunluğu 8,91 g/cm<sup>3</sup>'tür (Petrucci ve Harwood, 1995).

Nikel yer kabuğunda bolluk bakımından 24.sırada yer alır. Başlıca cevherleri sülfürler, oksitler, silikatlar ve arsenitlerdir (Petrucci ve William, 1999).

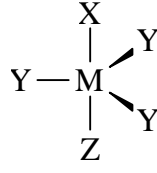
Nikel(II) bileşikleri oktahedral, trigonal bipiramidal, kare piramidal, tetrahedral ve kara düzlem olarak isimlendirilen 4, 5 ve 6 koordinasyonlu geometrilere sahiptir. Bileşiğin hangi koordinasyona kayacağını belirleyen en önemli faktörler sıcaklık ve konsantrasyondur (Cotton ve Wilkinson, 1972; Cotton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

Bazı önemli nikel(II) bileşikleri; NiO (yeşil), NiCl<sub>2</sub> (sarı), NiS (siyah), ve [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> (yeşil)' dir. NiO, nikel(II)' nin hidroksit, karbonat veya etondioat ile ısıtılması ile hazırlanır. NiS, bazik nikel(II) çözeltilisine sülfür iyonları veya hidrojen sülfür eklenmesi sonucu çöktürülerek hazırlanır. NiCl ise elementlerin direk karıştırılıp ısıtılması ile hazırlanır (Change, 1988; Brockigton ve Stamper, 1983).

Genellikle nötral ligantlar, özellikle amin ve su molekülleri, altı koordinasyonlu yapıları tercih ederler. Nikelin su içinde çözünmesiyle oluşan [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>, NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> bu yapıya iyi birer örnektirler (Cotton ve Wilkinson, 1976; Cotton ve Wilkinson, 1972).

[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> bileşiğindeki su molekülleri özellikle aminler ile kolayca yer değiştirir ve *trans*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+2</sup> veya [Ni(en)<sub>3</sub>]<sup>+2</sup> gibi bileşikler verirler (Cotton ve Wilkinson, 1976).

Geçiş metallerinin oluşturduğu beş koordinasyonlu yapılar genellikle trigonal bipiramidal yapıdadırlar. Bunun yanında kare piramidal yapılarda da bulunabilirler. Birçoğu dört dişli "tripod" adı verilen [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] tarzı ligantlar içerirler (Şekil 4) (Cotton ve Wilkinson, 1976).



Şekil 4. Tripod ligantların tercih ettiği trigonal bipiramidal bileşiğinin gösterilişi

Dört koordinasyonlu yapılara sahip geçiş metallerinin oluşturduğu bileşikler genellikle kare düzlem yapıya sahiptirler.  $d^8$  konfigürasyonunun sonucu düzlemsel ligant d orbitallerinden  $d_{x^2-y^2}$ 'nin yüksek enerjiye sahip olmasına neden olur ve ligantın  $8e^-$ 'u Jahn-Teller dejenerasyonu sonunda  $10Dq$ 'nün altında kalan düşük enerjili diğer 4 tane d orbitaline yerleşir. Bu orbitaller düşük enerjili olması nedeniyle bağlayıcı orbital özelliği artar ki bu durumda  $10Dq$ 'nün altında kalan 4 tane d orbitalinin tamamen dolması son derece kararlı kare düzlem bileşiklerinin oluşmasını sağlar.  $10Dq$ 'nün üstünde kalan yüksek enerjili orbital de ( $d_{x^2-y^2}$ ) anti bağ orbitali olur (Tunalı ve Özkar, 1993; Cotton ve Wilkinson, 1976).

Kare düzlem nikel(II) bileşikleri diamanyetiktir. Yaygın olarak kırmızı, sarı veya kahverengi bileşiklerdir. En iyi bilinen örnek, nikelin gravimetrik tayininde kullanılan,  $DMGH_2$  ligantının etanol çözeltisinin, nikel(II)'nin amonyak çözeltisine eklenmesi ile çöken kırmızı bis(dimetilglioksimate)nikel(II) bileşiğidir (Cotton ve Wilkinson, 1976).

Kare düzlemden daha az tercih edilen tetrahedral yapı bileşikleri paramanyetiktir. Genel türleri  $NiX^2$ ,  $NiX_3L^-$ ,  $NiX_2L_2$  ve  $Ni(L-L)_2$  (X= halojen, L= nötral ligant ve L-L=çift dişli şelat) şeklindedir. Hegzametilformamid'in nikel(II) ile verdiği bileşik  $NiL_4^{+2}$  türüne en iyi örnektir (Cotton ve Wilkinson, 1976).

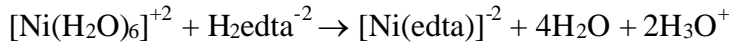
### 1.6. Koordinasyon Bileşiklerinin Biyokimyasal Özellikleri

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

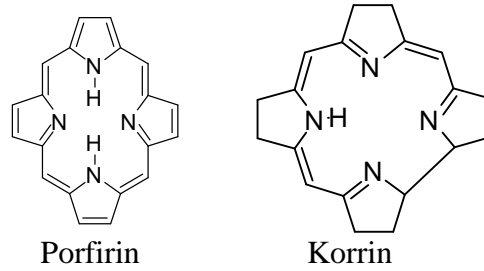
kararlılığını etkileyen birçok faktör vardır. Bu bileşiklerin kararlılığı ise fonksiyonlar üzerinde etkilidir.

### 1.6.1. Şelat Etkisi

Şelatlaşma bir merkez atomuna tek bir ligantın iki veya daha fazla donör atomunun koordinasyonu ile gerçekleşir. Bu şekilde oluşan metal-şelat kompleksi, şelat oluşturmeyen ligantların metal komplekslerine göre beklenmedik kararlılığa sahip olurlar. Bu durum aşağıdaki eşitlikte verilmiştir. Bu reaksiyonda Ni(II)'nin sulu ortamda şelatlaşması için altı dişli ligant olan etilendiamintetraasetat ( $H_2edta^{2-}$ ) ile muamele edilmiş ve ligantın iki protonunu serbest bırakmak suretiyle şelat oluşturmuştur.



Biyokimyada edta kadar önemli olan diğer iki şelat örneği porfirin ve korrin ligantlarıyla oluşan metal-ligant şelatlarıdır. Bu makrosiklik ligantlar birbirine etilen köprüleri ile bağlanmış dört tane pirrol halkasına sahip olup, merkezdeki metal iyonuna pirrol azot atomları ile bağlanarak düzlemsel bir yapı oluştururlar.



Şekil 5. Şelat oluşturabilen makrosiklik ligantların gösterimi

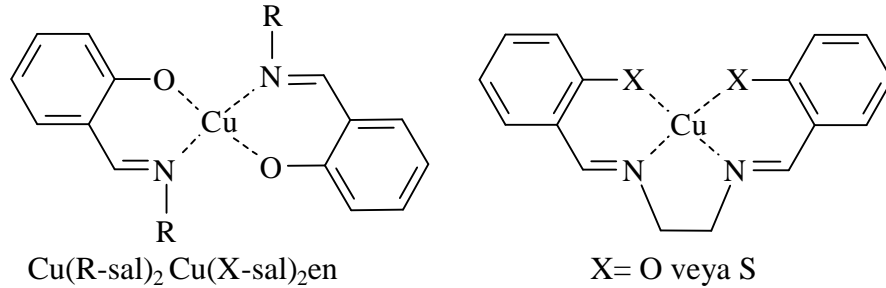
Bu ligantlarla oluşan farklı yükseltgenme basamağına sahip muhtelif metal iyonlarını bağlayabilen metaloporfirin veya korrin birimleri termodinamik olarak son derece kararlıdır. Sitokrom (Fe), klorofil (Mg) ve vitamin B-12 (Co) bu yapılardan birkaçıdır (Halpern, 1985).

### 1.6.2. Redoks Potansiyelleri

Merkez atomunun sterokimyasında ve ligant 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 ligantlarla 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 ligantlarla kare düzlem geometriye dönüşmektedir. Böylece bir ligantın çevresi değişmeden kararlı olan bakır(I)'den güçlü bir yükseltgen kullanarak ve redoks potansiyelini değiştirerek bakır(II)'ye yükseltgemek suretiyle tetrahedral geometriye sahip kompleks elde edilebilmektedir.

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

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



Şekil 6. Değişik donör atomlu Schiff bazı yapılarına sahip bakır komplekslerinin gösterimi



Tablo 1 incelendiğinde  $\text{Cu(R-sal)}_2$  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,  $\text{RS}^-$  veya  $\text{R}_2\text{S}$  gibi ligantlara bağlanmayı tercih eder. Aynı zamanda koordinasyon küresinde yer alan yumuşak ligantlar  $\text{Cu(I)/Cu(II)}$ 'nin indirgenme potansiyelini artırır. Tablo 1'de bu özellik,  $\text{Cu(I)/Cu(II)}$ 'nin indirgenme potansiyeline, ligantların donör atom ve stereokimyasal etkileri açıkça görülmemesine rağmen bakır ihtiva eden proteinlerde böyle bir etkinin varlığı tespit edilmiştir (Lippard ve Berg, 1994).

### 1.6.3. 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 yönlendirmelere, 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 yöntem 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 (Lippard ve Berg, 1994).

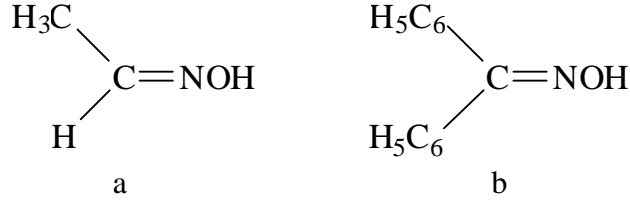
EPR yöntemi ile yapılarında çiftleşmemiş elektron bulunduran pek çok metaloprotein incelenebilir. Bu yöntemle yapılarında  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Mo(V)}$  gibi metalleri ihtiva eden proteinler ve  $[\text{Fe}_2\text{O}]^{3+}$  ve  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{1+,3+}$  gibi metal klastırlar ideal olarak incelenmektedir (Lippard ve Berg, 1994).

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).

## 1.7. Oksimler

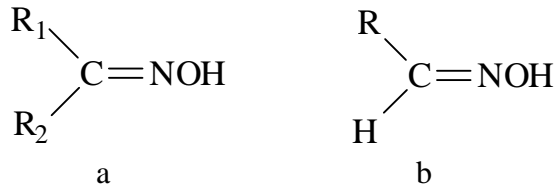
### 1.7.1. Oksimlerin Adlandırılması

Koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılan oksimler, aldehit ve ketonların hidrosilaminle bir kondenzasyon ürünü olan maddelerdir. Yapılarında  $-C=NOH$  fonksiyonel grubunu bulundurlar. Oksim ismi, oksi ve imin kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna “oksim” kelimesi eklenerek adlandırılmıştır (Chakravorty, 1974; Serin ve Bekaroğlu, 1980).



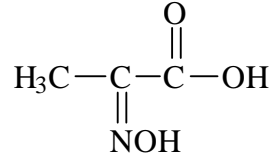
Şekil 7. a) Asetaldehit oksim, b) Benzofenonoksim

Oksimler, aldehitten elde edilmiş ise aldoksim, ketondan elde edilmişse ketoksim olarak da adlandırılmıştır (Şekil 8) (Singh vd., 1979; Migrdichian, 1957).



Şekil 8. a) Ketoksim, b)Aldoksim

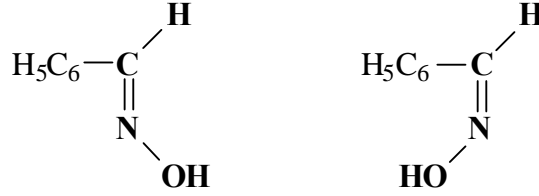
Bazı literatürlerde de oksimler adlandırılırken “hidroksiimino” eki yardımıyla da adlandırılmıştır (Şekil 9) (Koçak ve Bekaroğlu, 1984; Ertaş vd., 1987).



Şekil 9. 2-Hidroksiimino propiyonik asit

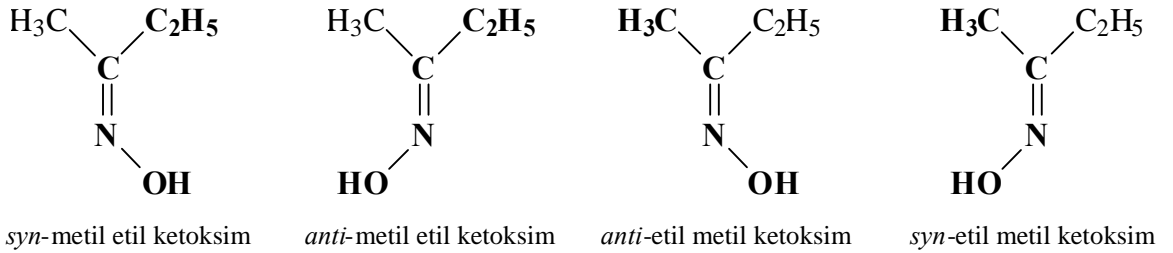
Oksimler, yapılarında taşıdıkları oksim grubu sayısına göre monooksim, dioksim, trioksim, ... olarak ayrılabilirler.

Monooksimler yapılarında bir tane oksim grubu bulundurlar. Monooksimlerde genellikle iki tane izomer vardır. Bunlar “*syn*” ve “*anti*” ön ekleri ile belirtilirler (Smith, 1966).

Şekil 10. *Syn*-benzaldoksim veya *Anti*-benzaldoksim

Aldehit türevi oksimlerin *syn* ve *anti* izomeri olduklarını belirtmek için aldehidik H ile oksimik OH'ın aynı veya farklı tarafta olmaları dikkate alınır. Eğer H ile OH aynı tarafta iseler “*syn*” izomer, farklı tarafta iseler “*anti*” izomer olarak adlandırılırlar (Şekil 10).

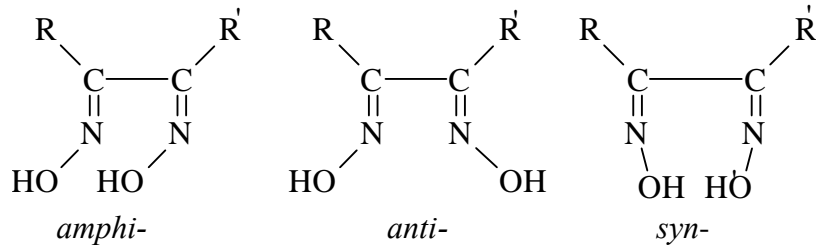
Keton türevleri ile ketoksim bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak alınan grubun yerine göre seçilir (Şekil 11).



Şekil 11. Ketoksimlerin adlandırılması

Dioksimler yapılarında iki tane oksim grubu bulunduran bileşiklerdir. Eğer oksim grupları komşu karbonlar üzerinde ise bunlar *vic*-dioksimler olarak adlandırılırlar.

*Vic*-dioksimlerde –OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonları dikkate alınarak üç izomer olduğu tespit edilmiştir. –OH grubunun aynı tarafa yönlendirdiği yapılar *syn*-, birbirlerine paralel yönlendiği yapılar *amphi*- ve zıt tarafa yönlendirdiği yapılar *anti*- olarak adlandırılır (Şekil 12) (Macit, 1996; Chakravorty, 1974; Nesmeyanov ve Nesmeyanov, 1976; Özcan, 1985).



Şekil 12. *Vic*-dioksimlerin izomerleri

Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış, bu alandaki tartışmalı konular ilk kez Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştu (Meisenheimer ve Theilacker, 1933). Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonları kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir (Smith, 1966).

### 1.7.2. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler, yapılarındaki –OH grubunda bulunan protondan dolayı zayıf asidik özellik gösterirler. Bu nedenle seyreltik NaOH çözeltisinde çözünürler ve CO<sub>2</sub> ile çökerler. Basit oksimlerin pK<sub>a</sub>'sı 10-12 arasındadır (Hüseyinzade ve İrez, 1991).

*vic*-Dioksim bileşiklerinde –NOH grupları komşu karbonlara bağlı durumdadırlar. Yapıda bulunan  $\alpha$ -keto grupları asit gücünü arttırdığı için, *vic*-dioksim kompleksleri, monooksim komplekslerine göre daha asidiktir. Bunların pK<sub>a</sub>'ları 7.00-10.00 arasında değişir. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin fark edilebilir derecede asidik olduğu bilinmektedir. Bazı *vic*-dioksimlerin sulu ortamdaki pK<sub>a</sub> değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir.

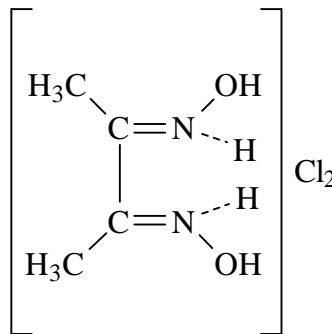
Oksimlerin değişik pH ortamlarındaki ısıyla muamelesinde, onların konformasyonlarında da değişiklik yapabilmektedir (Wipf vd., 2005)

Tablo 2. Bazı dioksimlerin pK<sub>a</sub> değerleri

Oksim	pK <sub>a</sub>
Dihidroksiglioksim	6.81+0.02
	8.66+0.05
Difenilglioksim	8.50+0.05
Glioksim	8.88+0.05
Difurilglioksim	9.51+0.02
Dimetilglioksim	10.14+0.03

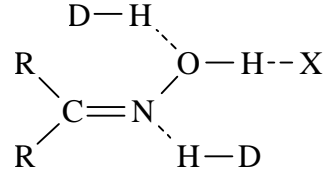
Karbon atomuna asimetrik grupların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine neden olur. Örneğin; *anti*-formlar, *amphi*-formlara göre daha asidiktir. Benzer nedenlerle, *vic*-dioksimler, monooksimlere göre daha asidik özellikler gösterirler (Özcan, 1985).

Oksimler, yapılarındaki  $-C=N$  grubunda bulunan çift bağlardan dolayı zayıf bazik özellik gösterirler. Mineral asit içerisinde çözünürler. Mineral asit içerisindeki çözeltileri seyreltiğinde ise hidroklorür tuzu halinde çökerler (Şekil 13) (Serin, 1983).



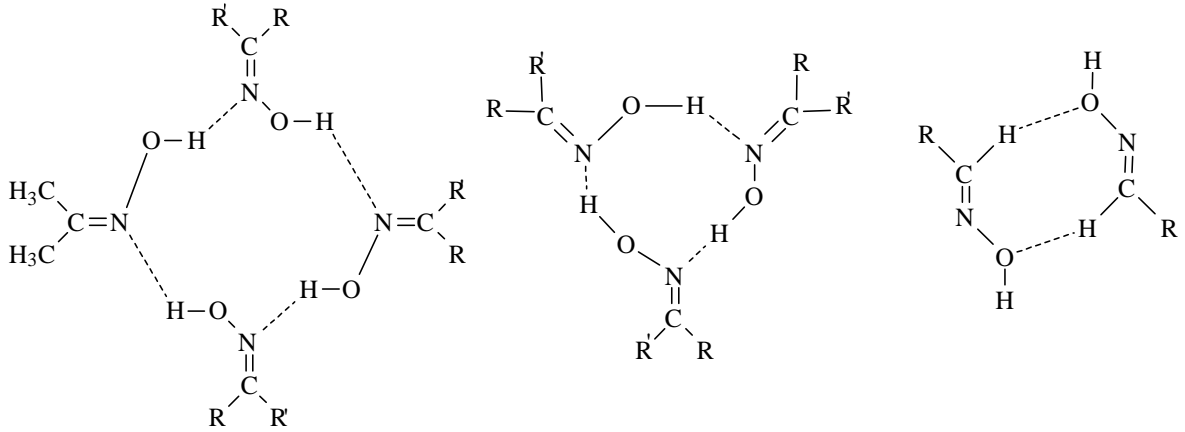
Şekil 13. Dimetil glioksimin hidroklorür tuzu

Oksimler, yapılarındaki hidroksil grubu ( $-OH$ ) varlığından ve azot atomundan dolayı hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen alıcısı hem de hidrojen donörü olarak davranabilmektedir (X: Hidrojen bağı alıcısı, D: Hidrojen donörü). Bu özelliğinden dolayı yeni supramoleküllerin dizaynında kullanılmaktadırlar (Kukushkin vd., 1997; Constantinos vd., 2005; Purtaş, 2006).



Şekil 14. Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi

Oksimler yapılarındaki N ve O atomlarından dolayı iyi hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilirler (Şekil 15) (Constantinos vd., 2005; Kukushkin vd., 1997; Prushan, 2001).



Şekil 15. Oksimlerde hidrojen bağı yapmış hali

Oksimler renksiz, orta derecelerde eriyen maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır ve oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ısı ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozulmalar sonucu ana karbonil bileşiği ve azotlu organik maddeler meydana gelebilir. Ayrıca kuvvetli ısıtılarda da bozunmaya uğrar. Örneğin benzofenon oksim, ısı ile bozulduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Luneau vd., 1990).

Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınır (Constantinos vd., 2005).

### 1.7.3. Oksimlerin Spektrumları

Oksimlerin yapıları IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , UV-Vis ve MS spektrumu, X-ışını difraksiyonu (kırınım) ve manyetik susseptibilite gibi yöntemlerle aydınlatılabilmektedir.

Oksimler spesifik olarak IR spektrumlarında  $3000-3130\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{OH}$  gerilimi,  $1600-1665\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{N}$  gerilme absorpsiyonu,  $885-940\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{N-O}$  gerilme absorpsiyonu vermektedirler. Seyreltik çözeltilerinde ve gaz halinde IR spektrumu alındığında oksim (OH) grubuna ait gerilme absorpsiyonu  $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkar. Bunun sebebi  $-\text{OH}$  grubunun serbest olmasından kaynaklanmaktadır (Guo vd., 1995; Constantinos vd., 2005).

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde ( $\text{C}=\text{N}$ ) bandı  $1660-1685\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, *vic*-dioksimlerde söz konusu band  $1600\text{ cm}^{-1}$  yakınlarına kadar kayabilir. *Anti*-glioksimlerde  $\text{C}=\text{N}$  titreşiminin  $1621\text{ cm}^{-1}$  civarında zayıf bir band olarak görülmesi merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. *Anti*-klorglioksimde ise orta şiddette bir dublet  $1592-1626\text{ cm}^{-1}$  şeklindedir (Panja vd., 1991; Burger, 1973).

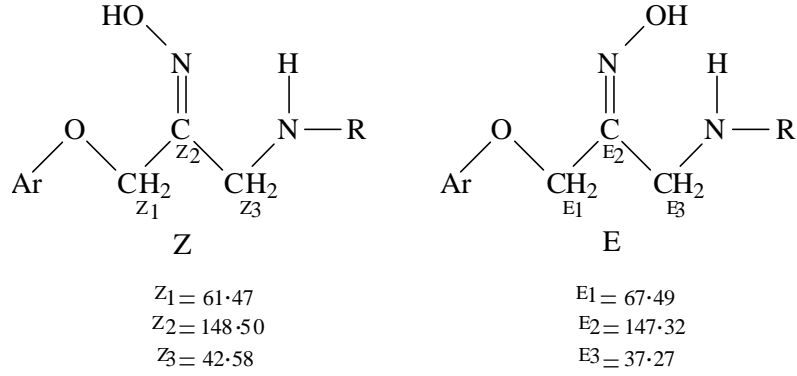
Aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- ekleriyle iki farklı yapının bulunduğu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna  $\text{C-H}$  ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden  $0,6\text{ ppm}$  uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi *syn*- ve *anti*-izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir. Oksijen atomunun yakın olması, *syn*- formundaki aldehit protonunda paramanyetik bir kaymaya sebep olacağından, daha zayıf alandaki multiplentin *syn*- yapısına ait olması gerektiği kanaatine varılmıştır. Her iki kimyasal kaymanın integral eğrileri karşılaştırılarak, izomerlerin denge konsantrasyonlarını belirlemek mümkün olmuştur (Serin ve Bekaroğlu, 1983).

*Vic*-dioksimlerde stereo izomerlerinin tanınmasında  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde  $\text{O-H}$  piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde, hidroksil protonu ile azot atomu arasında hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece  $\text{O-H}$  protonları iki tane singlet halinde görülmektedir. Simetrik olarak süstitüe

olmamış *vic*-dioksimlerde, O-H protonları iki ayrı singlet halinde görülürler (Singh vd., 1979).

Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono-sübstitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu, sübstitüe oksimlerdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır (Ertuş vd., 1987).

Oksimlerin konfigürasyon tayininde  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarının yanı sıra  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının da kullanıldığı çalışmalar vardır (Simay vd., 1989; Ranise vd., 1990). Aşağıda verilen örnek E ve Z izomerlere ait farklı kimyasal kayma değerlerini göstermektedir (Şekil 16).



Şekil 16. E ve Z izomerlerine ait farklı kimyasal kayma değerleri

Oksimlerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, glioksimin, 230 nm'de (çözücü: su veya alkol) yayvan bir band verdiği görülmüştür. pH yükseltilip 7 yapıldığında bu değer 280 nm'ye yükselmektedir. Glioksimlerde ayrıca *cis-trans* özelliği vardır. Dikloroglioksimde pH arttıkça UV-Vis'de absorbans şiddeti azalmaktadır. Bazık ortamda ise *amphi* izomeri oluşmamaktadır (Ungnade vd., 1963).

Oksimlerin kütle spektrumları incelendiğinde, moleküler iyon pikinin şiddetinin oksimlerin taşıdığı gruplara ve bu grupların büyüklüğüne bağlı olarak değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Moleküler iyon piki genellikle düşük şiddette olmasına rağmen, bu pikin gözlenmediği durumlar da vardır. Kallury ve arkadaşları arilheteroaril ketoksimler üzerinde yaptıkları kütle spektroskopisi çalışmasında, hidroksil radikal kaybı, oksijen kaybı ve oksim hidrojeninin heterosiklik halka üzerine göçüne ait piklerin önemini vurgulamışlardır (Kallury ve Rao, 1977).  $[\text{M-O}]^+$  pikleri sadece heterosiklik halka taşıyan



oksimlerde değil, diğer oksim türevlerinde de gözlenmiştir (Lozynski ve Krzyzanowska, 1986).

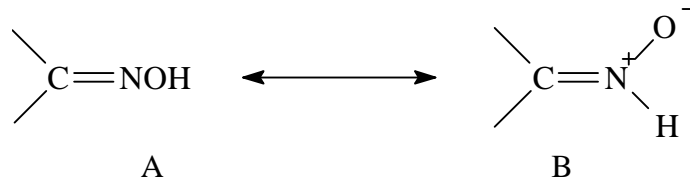
Oksimlerin yapıları X-ışınları kristalografi yöntemiyle de incelenmiştir (Tablo 3). Kovalent yarıçap ve elektronegativite değerleri göz önüne alınarak hesaplanan bağ uzunlukları C=N için ortalama 127 pm, N=O için ise ortalama 140 pm'dir. C=N bağı için ölçülebilen değerler genellikle  $\pm 2$  pm'lik bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterirler. N-O bağında ise saptanan uzunluklar, hesaplanan değerden % 2-5 oranında daha kısadır. C-N-O açısı da  $111^{\circ}$ - $114^{\circ}$  arasındadır (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

Tablo 3. Bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Madde	C=N	N-O	C-N-O
	(pm)	(pm)	( $^{\circ}$ )
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-diiondioksim	127,6	141,1	112
Diaminoglioksim	127,6	140,8	110,25

#### 1.7.4. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

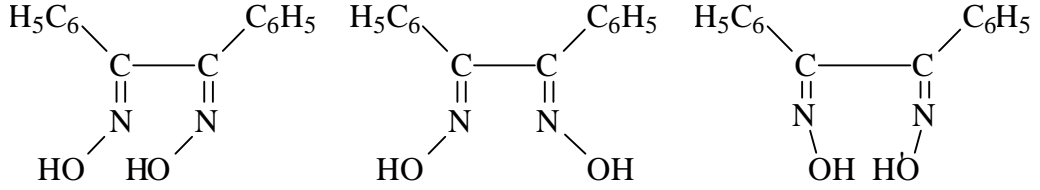
Oksimler Şekil 17'de görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



Şekil 17. Oksimlerin denge hali

O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ışınları saçılım çalışması Şekil 17'deki B yapısının lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar.

Oksimlerdeki izomer yapıları ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Oksimler, çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterirler. Monooksimlerde iki izomeri dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzil dioksimin stereoizomeri için bu özellik aşağıda gösterilmiştir.

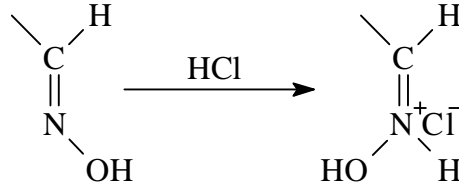


Şekil 18. Benzildioksimin stereoizomerleri

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Benzil- $\alpha$ -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin dimetilglioksim içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında ince tabaka kromatografisi ile başarılı bir şekilde kullanılmış ve böylece 2,2-di-pridiloksimlerinin çeşitli izomerleri ayrılmış ve aydınlatılmıştır (Oskay, 1990).

Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri ayrıştırılıp, karakterize edilmiştir. Bu izomerlerin çoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0.5-5 kcal/mol arasında değişir (Kurtoğlu, 1999). İzomerizasyondaki bu değişimin nedeni bileşiklerin yapılarında ki farklılıktan kaynaklanır. Geometrik izomeriye sahip oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel yöntemlerin gelişmesinden önce ketoksimlerin teşhisi yalnızca Beckman Çevrilmesi ile yapıyordu. Bu bilgilerin yetersizliği uzun süre yanlış kabullere yol açmış ve ketoksimlerin konfigürasyonlarının yanlış aydınlatılmasına sebep olmuştur.

Reaksiyon mekanizmaları konusunda ilk ciddi çalışma, Meisenheimer tarafından yapılmıştır (Meisenheimer ve Theilacker, 1933). Spektroskopik yöntemlerle daha az şüpheli oksim konfigürasyonları çıkarılmış ve reaksiyon şartlarında birbirine dönüşümü incelenmiştir. Stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili en önemli husus; farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir (Kaya, 2003).



Şekil 19. Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi

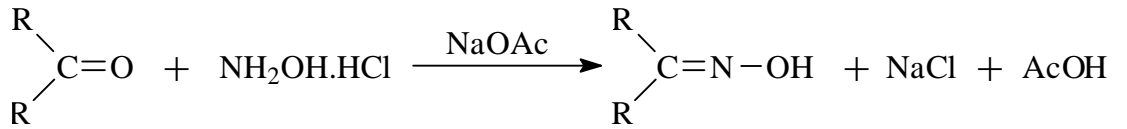
*Syn-* ve *amphi-* izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti-* izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar.

### 1.7.5. Oksimlerin Eldesi

#### 1.7.5.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

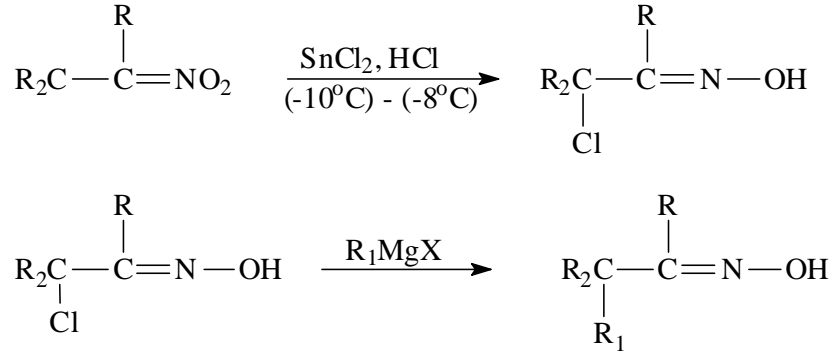
Oksimler, genellikle aldehit ya da ketonların uygun koşullarda hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda ya da uygun mikrodalga altında gerçekleştirilir (Krbecek ve Casey, 1994; Kukushkin vd., 2000; Murari vd., 2004; Petree vd., 1978; Li vd., 2005; Constantinos vd., 2005).

Bu reaksiyon sırasındaki ortamın bazikliği oldukça önemlidir. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır (Nakamura vd., 1979).



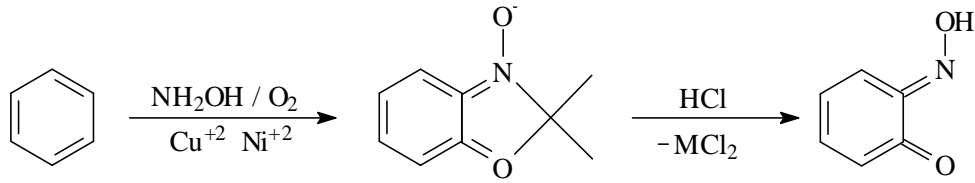
#### 1.7.5.2. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Alüminyum amalgamı, sodyum, sodyum amalgamı ve kalay klorür gibi indirgenler kullanılarak nitrolu bileşiklerden oksim elde edilebilmektedir (Abiraj ve Godwa, 2004).



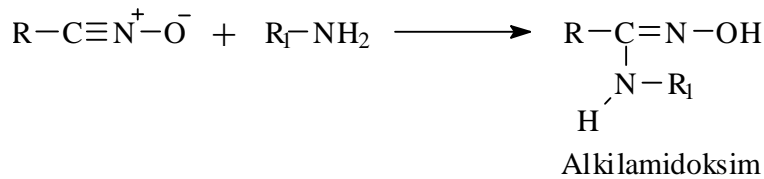
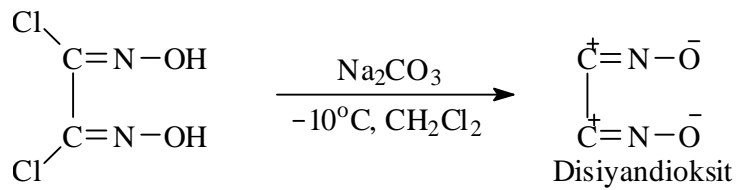
### 1.7.5.3. Budish Reaksiyonu: Metal Varlığında Oksidatif Nitrolama Yöntemiyle

Fenolün  $\text{HNO}_3$  ile nitrolanması ile p-nitrofenoller oluşur, bu p-kinon oksimleri verir. Bu oksitleyici olarak  $\text{O}_2$  veya  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanılır (Kukushkin ve Pombeiro, 1999).



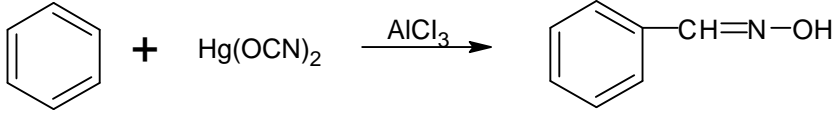
### 1.7.5.4. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesinde çok kullanışlı bir metot olmasına rağmen siyanogen-di-N-oksit bileşiğinin çok kararlı olmaması ve reaksiyon sırasında patlayarak farklı ürünlere dönüşmesinden dolayı tehlikeli bir metot olarak da bilinir (Grundman vd., 1965).



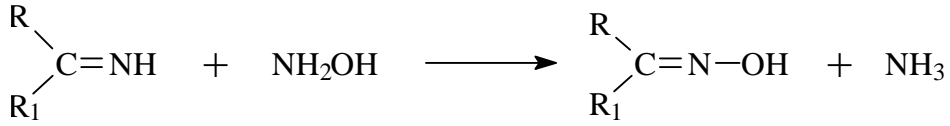
### 1.7.5.5. Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi

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



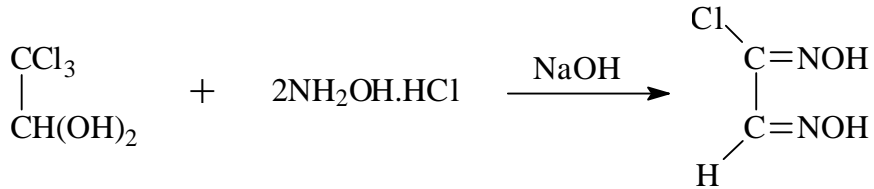
### 1.7.5.6. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonlarından

Oksimler, ketonlara oranla ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Kurtoğlu, 1999).



### 1.7.5.7. Kloralhidrat ile Hidroksilamin Reaksiyonundan

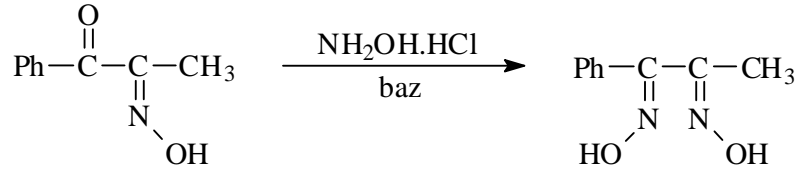
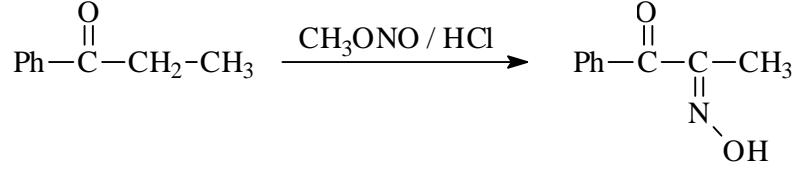
*Vic*-dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Britzinger ve Titzmann, 1952).



### 1.7.5.8. Nitrosolama Metodu

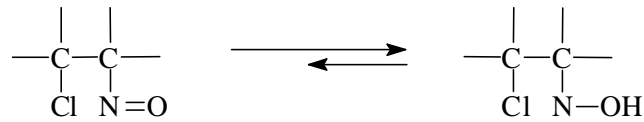
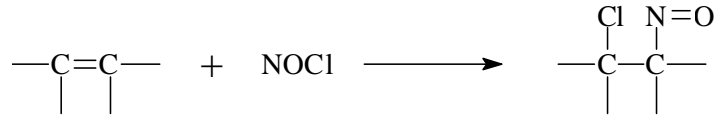
$\alpha$ -ketoksimlerin hazırlanmasında kullanılan metotlardan en kullanışlısıdır. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır (Thompson ve Busch, 1963). Bu aktif gruplara

CO-OR, CHO, COR, CONR', COO-, CN, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>OR örnek verilebilir. Bu gruplar C=N grubunda bulunan karbon atomuna bağlanarak karbonu aktive ederler (Amarasekera, 2005).



#### 1.7.5.9. Olefinlere NOCl Katılmasıyla

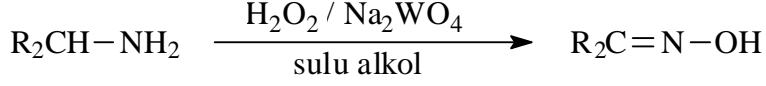
Olefinlere NOCl katılmasında, olefinin yapısında bulunan çift bağ üzerinde hidrojen olup olmaması bileşiğin kararlılığını etkilemektedir. Yapıda hidrojen yoksa oluşan kararlı yapı daima β-halonitroso bileşiğidir. Eğer yapıda hidrojen varsa tautomer yapıda oksim bileşiği oluşur (Constantinos vd., 2005).



#### 1.7.5.10. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Eldesi

Primer aminlerin hidrojen peroksit ya da caros asidi (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) ile reaksiyonundan oksim bileşiği elde edilir. Ayrıca yapısında elementel oksijen bulunduran tungsten

metalinin katalizör olarak kullanıldığı yükseltgenme işlemleriyle de oksim bileşikleri elde edilebilmektedir (Lijser vd., 2002; Armor, 1985).

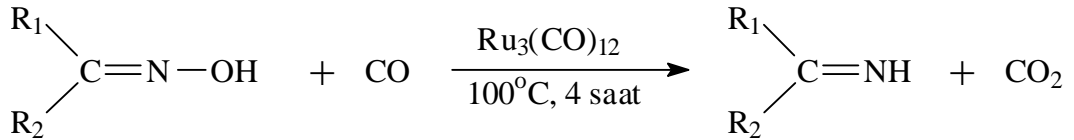
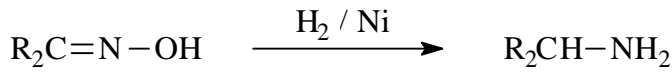


### 1.7.6. Oksimlerin Reaksiyonları

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

#### 1.7.6.1. Oksimlerin İndirgenmesi

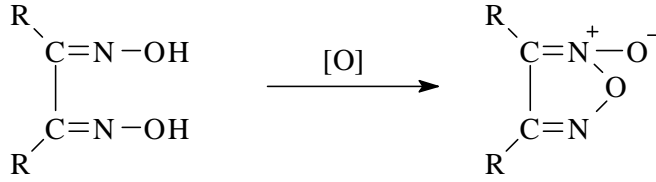
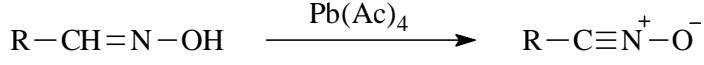
Oksimler SnCl<sub>2</sub>, kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H<sub>2</sub> ve LiAlH<sub>4</sub> gibi indirgenme reaktifleri ile imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. Kullanılan indirgenme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -N-OH, =NH, -NH<sub>2</sub> gruplarını içeren bileşikler elde edilebilmektedir. *vic*-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler (Chakravorty, 1974; Smith, 1966). Ketoksimler ise, rutenyum karbonil kompleks katalizörlüğünde ketiminlere indirgenir (İrez ve Bekaroğlu, 1983).



#### 1.7.6.2. Oksimlerin Yükseltgenmesi

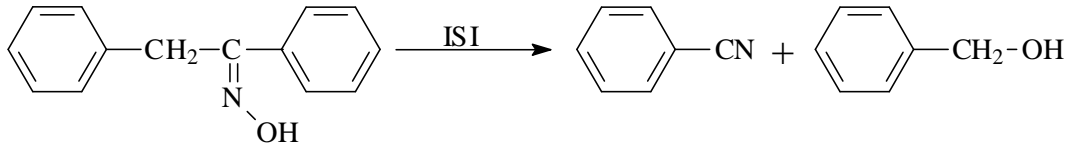
Mono oksimler kolayca yükseltgenmemesine rağmen  $\alpha$ -dioksimler kolayca yükseltgenebilmektedirler. Bir aldehit oksimin yükseltgenebilmesi için ortam sıcaklığının -

78 °C olması gerekir. Bu yükseltgenme sonucunda da nitril oksitler oluşur.  $\alpha$ -dioksimler ise uygun yükseltgeyiciler ile kolaylıkla yükseltgenip furoksanları verir (Chakravorty, 1974; Kukushkin, 2000; Hamamoto, 2007; Serin, 1980; Lijser, 2002).



### 1.7.6.3. Oksimlere Isı ve Işık Etkisi

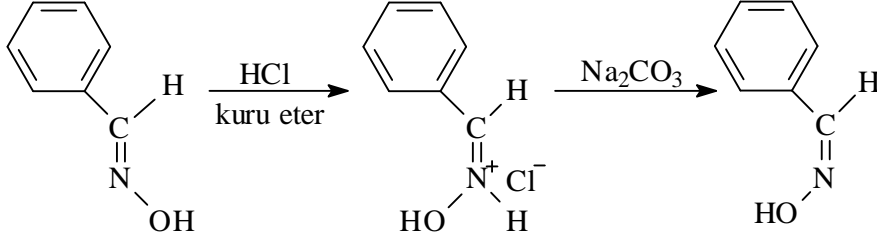
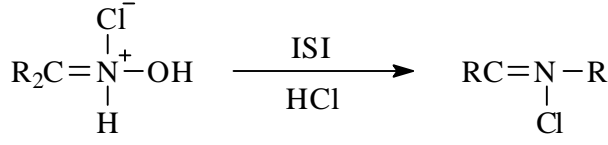
Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ısı ve ışığa maruz kaldıklarında yapılarındaki aktif atomlar (N, O) nedeniyle kolaylıkla bozunabilmektedirler. Oksimler, ısı ve ışık etkisine maruz kalmasalar bile bozunup ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana getirebilir (Smith, 1966).  $\alpha$  hidrojenine sahip olmayan oksimler bozduklarında amonyak, azot, yapıdaki uygun keton ve imine ayrışırlar. Eğer yapıda  $\alpha$  hidrojeni varsa bozunma ürünleri alkol ve nitril olmaktadır (Purtaş, 2006; Constantinos, 2005).



### 1.7.6.4. Oksimlere Asitlerin Etkisi

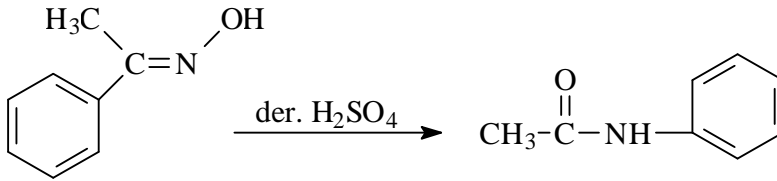
Oksimler, kuvvetli mineral asitler ile tuzlarını oluştururlar. Oluşan bu tuzlar kolaylıkla ortamdan izole edilebilmektedirler (Kukushkin, 1997; Serin, 1980). *syn*-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*-izomerlerini oluştururlar.





### 1.7.6.5. Beckmann Çevrimi Reaksiyonu

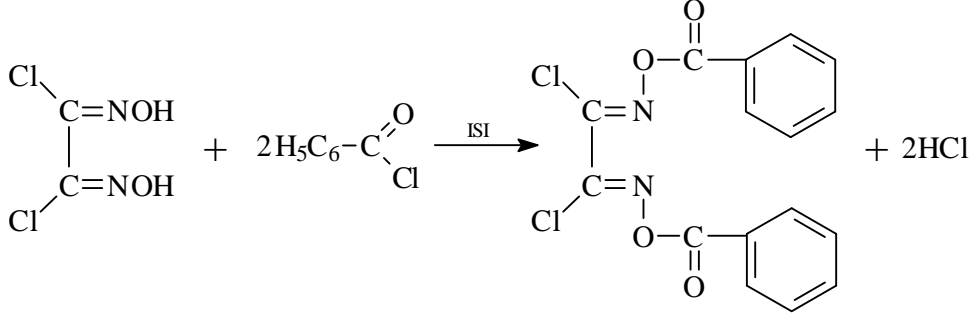
Beckmann çevrilmesi, oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosforpentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amidler meydana gelir. Örneğin, asetofenonoksimin derişik sülfürik asit ile reaksiyonuyla Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (Tüzün, 1999).



### 1.7.6.6. Açılleme Reaksiyonları

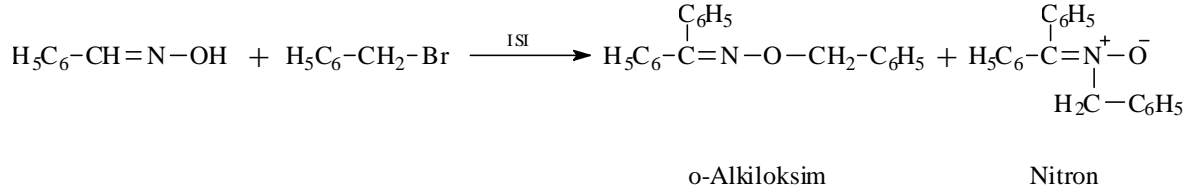
Oksimlerin açılleme reaktifleri ile reaksiyonundan mono açil türevleri elde edilmektedir. Ancak açilleyici reaktifler kuvvetli asit karakterler içerdiği takdirde bu reaksiyonun oluşması zorlaşmaktadır. Oksimlerin açillerle verdiği bileşikler genellikle o-açil yapısındadır. Bu yapısının dışında halka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

kararsız bileşikler olduklarından bazik ortamda hidrolize uğrayarak tekrar oksimleri oluşturabilirler (Freeman, 1979).



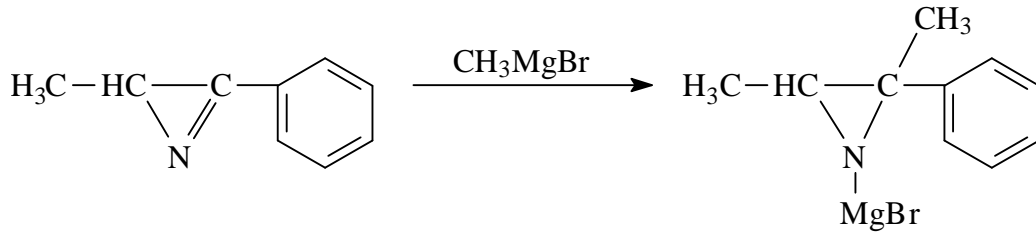
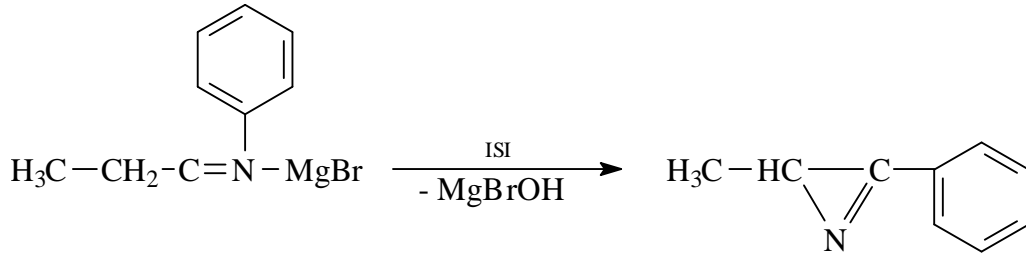
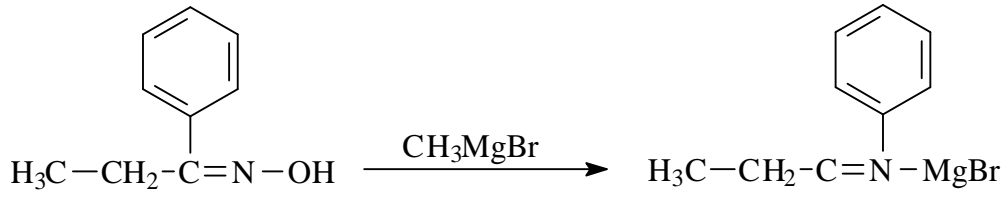
#### 1.7.6.7. Alkilleme Reaksiyonları

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



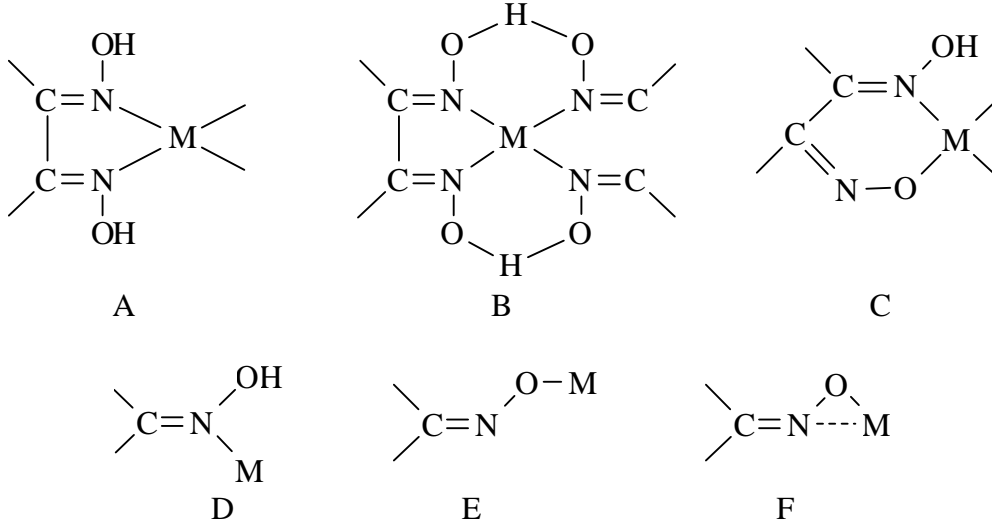
#### 1.7.6.8. Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları

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



### 1.7.7. Oksimlerin Kompleksleri

Hantzsch ile başlayan oksim kompleksleri üzerindeki çalışmalar, 1905 yılında L. Tschugaefit tarafından nikel metalinin dimetil glioksim ile verdiği kompleksin yapısının aydınlatılmasıyla daha da önem kazanmış ve günümüze kadar farklı yapılarda birçok oksim kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları araştırılmıştır (Jones, 2002; Kurtoğlu, 1999). Dioksimler metal kompleksleri oluştururken oksijen atomu üzerinden bağlanabildikleri gibi (Şekil 20.-A ve B) oksijen atomu üzerinden de bağlanabilmektedir (Şekil 20.-C). Monoksimler de benzer şekilde metale azot ve oksijen atomu üzerinden bağlanabildiği gibi her ikisi üzerinden de bağlanabilmektedir (Şekil 20.-F ve D). (Smith vd., 2003; Davidson vd., 2007; Kukushkin vd., 1997; Prushan, 2001; Constantinos vd., 2005; Jones, 2004; Yashunsky vd., 2001; Çolak, 1999).



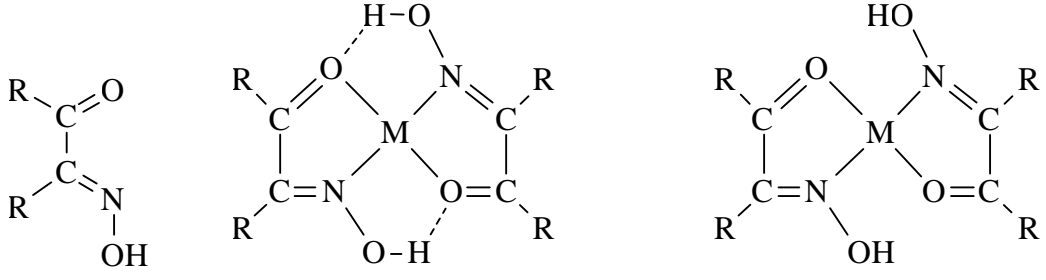
Şekil 20. Oksimlerin metal kompleksleri

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

### 1.7.7.1. Monooksimler

#### 1.7.7.1.1. Karbonil Oksimler

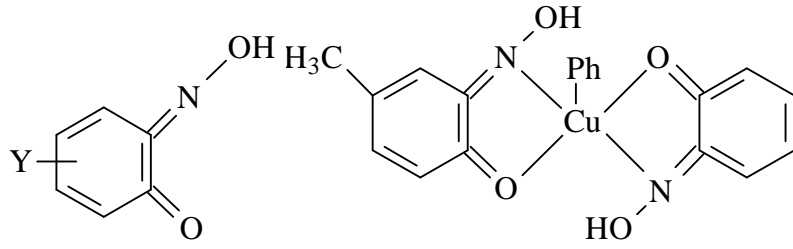
Karbonil oksimler, geçiş metallere bakır(II), kobalt(II) ve nikel(II) ile  $(LH)_2M$  yapısında kompleksler verirler. Bu kompleksler genellikle kare düzlem veya tetrahedral geometrisindedir (Chakravorty, 1974).



Şekil 21. Bir karbonil oksimin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

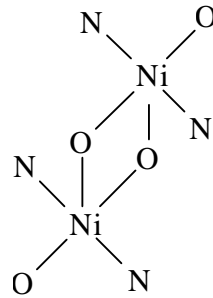
#### 1.7.7.1.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

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



Şekil 22. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H,CH<sub>3</sub>...)

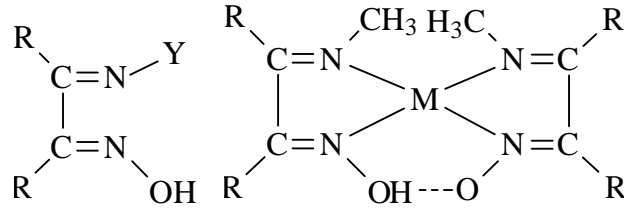
Ni(II) durumunda ise kompleksin yapısının dimerik olduğu görülmüştür (Chakravorty, 1974).



Şekil 23. Nitrozofenol nikel(II) kompleksi

### 1.7.7.1.3. İmin Oksimler

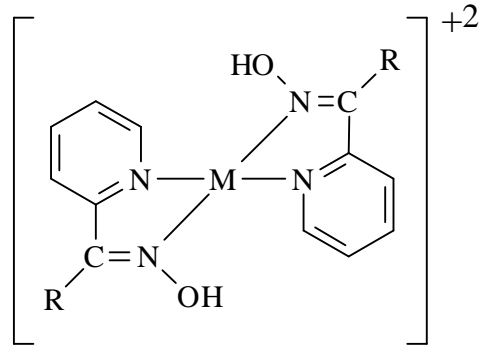
İmin oksimler, bulundurdukları donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligantlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki -Y grubuna göre değişiklik gösterir. Y: CH<sub>3</sub> olması durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve çift dişli ligant gibi davranır (Chakravorty, 1974).



Şekil 24. İmin oksim ve metal kompleksi

### 1.7.7.1.4. Piridin Oksimler

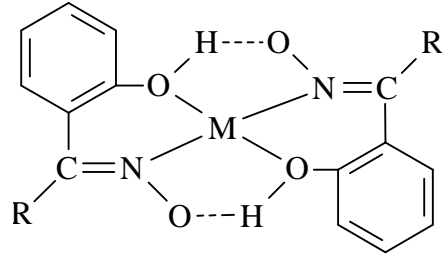
Bu tür ligantlar metal atomuna bağlanma, halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty, 1974).



Şekil 25. Piridin oksimlerin metal kompleksi

### 1.7.7.1.5. Hidroksi Oksimler

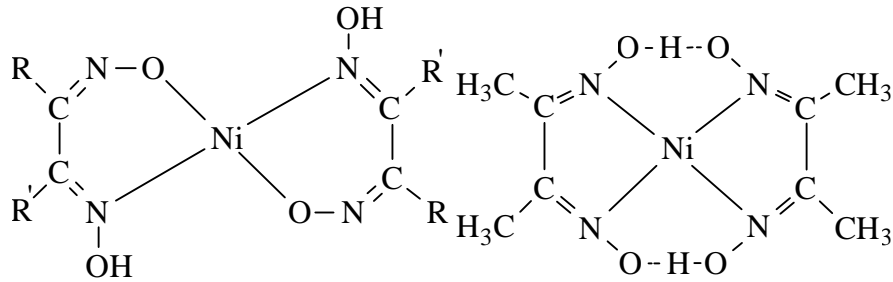
İki dişli ligant olarak davranan bu tür ligantlar, metallere azot ve oksijen atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty, 1974).



Şekil 26. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

### 1.7.7.2. Dioksimler

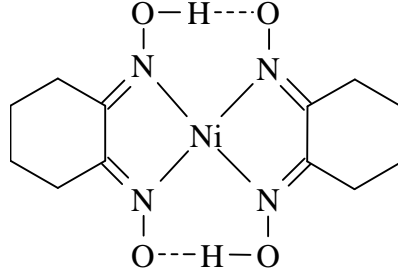
Dioksimin *anti*- ve *amphi*- durumunda olmasına bağlı olarak, dioksimin metallere bağlanması farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşmektedir. Ligantların *anti*-formundan sentezlenen nikel(II) kompleksleri kare düzlem geometridedir ve kompleksin rengi kırmızıdır. *Amphi*- dioksimler ise,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



Şekil 27. *amphi* ve *anti* Dioksimlerin nikel(II) kompleksleri

#### 1.7.7.2.1. Halkalı Dioksimler

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



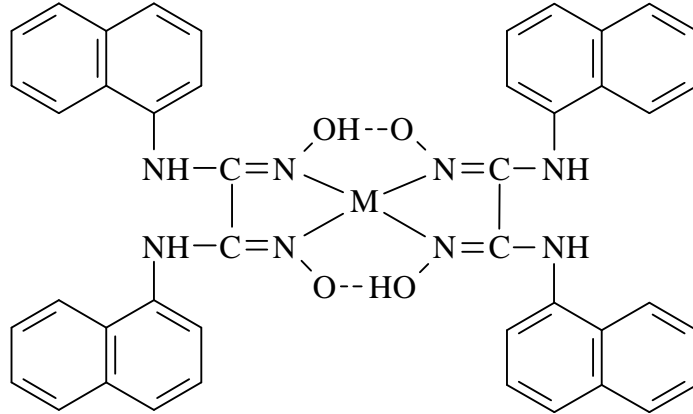
Şekil 28. Siklohegzanondioksimin nikel(II) kompleksi

#### 1.7.7.2.2. Halkalı Olmayan Dioksimler

Bu bileşikler, kloro ve dikloroglioksimin,  $-NH_2$ ,  $-SH$  ve  $OH$  gibi grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilirler.

1-Naftilaminin etil alkol içinde *anti*-kloroglioksim ile etkileştirmesiyle N-(1-naftil)aminoglioksim, *anti*-dikloroglioksim ile etkileştirilmesiyle ise simetrik yapıda N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksim elde edilmiştir.

Komplekslerin her ikisinde de metal ligant bağlanmaları azot atomları üzerinden olup, iki hidrojen bağı oluşumuyla da kare düzlem geometri oluşmaktadır (Deveci, 2006).



Şekil 29. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi

#### 1.7.8. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme, hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılabilme, metalleri bağlayabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda

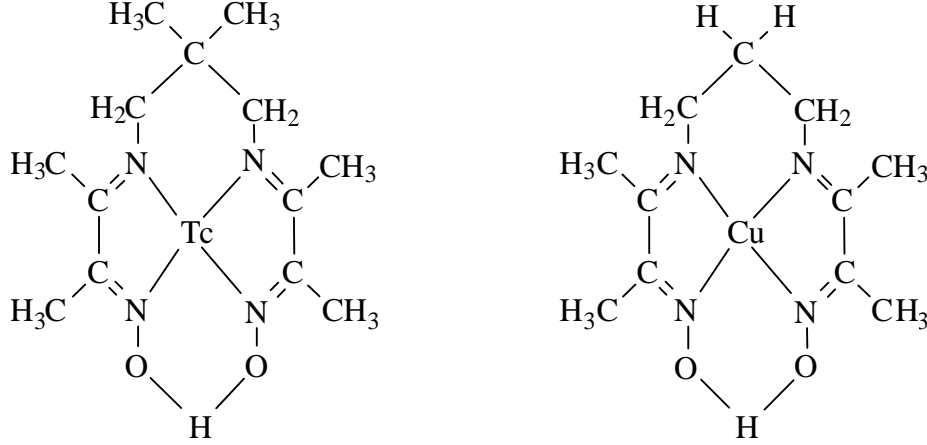


gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Oksimlerin başlıca kullanım alanları; *anti*-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, ilaç sanayinde (Li vd., 2002), boyar maddelerde ara ürün olarak (Koraiem vd., 2006), değerli metallerin geri kazanılmasında, hormonlarda, UV-stabilizatörlerde ve böcek ilaçlarında kullanılmaktadır. Fungisid olarak kullanılan oksimler; benzoin oksim ve türevleri, fenil piridil ketoksimler ve onların *o*-asetil türevleri, polihaloaseton oksimler, 8-kinolinol türevi, nitrozo bileşikler ve oksimleri, piridin ve pirazin türevleri özellikle bahçecilik ve çiçekçilik ile ilgili uygulama alanlarında kullanılır. Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler; 4-substitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehitin oksimleri, doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimlerdir. Deri koruyucu olarak kullanılan oksimler; deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde, boyama ve vernikleme işleminde kullanılır (Mathias, 1965; Purtaş, 2006). Organofosfor zehirlenmelerinde ve fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan oksimler; biasetilaminooksim ve piridin-2-aldoksim, 3, 3'-bispiridinyum mono oksimler, bispiridinyum türevleridir (Sikder vd., 1992; Ederly ve Schatzbergporath, 1958; Inns ve Leadbeater, 1983).

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye gibi etkilere dayanıksızdır. Polimerik maddelerin bu dezavantajlarını azaltmak için birçok aktif katkı maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla oksimlerin bazıları aktif katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Doymamış oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini arttırdığı bilinmektedir (Carlos ve David, 1972). Amidoksimler teknolojide oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Örneğin, birkaç aromatik amidoksim yağ devir sistemlerinde korozyonu önleyici olarak kullanılmaktadır (Kara, 1995). Benzamidoksimin ve süksinik diamidoksimin gümüş tuzları fototermografik özelliklere sahiptir. Bazı diamidoksimler termoplastik maddeler için uygun yayıcılar olarak kullanılır. Yine bir amidoksim grubu içeren katyonik nişastanın, kâğıt kuvvetlendirici olarak kullanılması önerilmiştir. Kısmen amidoksimlenmiş poliakrilonitril liflerinin boya tutma kapasitesi artar (Kara, 1995).

C- ve N- modifiye bazı oksim ligantları peptit gibi büyük moleküllere bağlanma özelliklerinden dolayı özellikle nükleer tıpta sintigrafik görüntüleme kullanımını önem kazanmıştır (Mokhir vd., 2004). Bunlar arasında en çok kullanılanlar, beyin sintigrafisinde kullanılan <sup>99m</sup>Tc-HMP-AO (Hekzametil propilen-Aminoksim) (Saha, 1992), kalp

sintigrafisinde kullanılan  $^{99m}\text{Tc}$ -Teboroksım (Johnson ve Seldin, 1990) ve böbrek sintigrafisinde kullanılan bir Cu-Dioksım kompleksi olan  $^{64}\text{Cu}$ -3,3,9,9-tetrametil-4,18-diazaundekan-2,10-diondioksım kompleksleridir (Nomoko vd., 2003).



Şekil 30.  $^{99m}\text{Tc}$ -Hegzametil propilen aminoksım ve  $^{64}\text{Cu}$ -3,3,9,9-tetrametil-4,8-diazaandekan-2,10-diondioksım komplekslerinin yapıları

Karbonil oksimler, oksım asetat gibi oksım ve oksım asetat türevleri ağrı kesici (analjezik) ve iyileştirici (anti-inflamatuar) olarak kullanılmaktadır. Bu tür oksimler mide şikâyetlerinde ağrı kesici olarak kullanılmaktadır. Li ve arkadaşlarının sentezlediği 2,3-difenilsikloprop-2-en-oksım asetat bu tür oksımlere örnek olarak verilebilir (Li vd., 2002).

Bazı oksimlerin bakır(II), kobalt(II) ve demir(II) kompleksleri, hücre zehirlenme özelliği gösterdiği için kanserli hücrelerin yok edilmesinde kullanılmaktadır (Hall vd., 1999). Bazı oksım-eter türevleri epilepsi tedavisinde, sakinleştirici ve antibiyotik olarak kullanılmaktadır (Karakurt vd., 2001).

Ayrıca oksimler antidepresan etkilerinin yüksek olması nedeniyle psikiyatri alanında da kullanılmaya başlanmıştır (Yakuphanoğlu ve Şekerci, 2005). Bunun yanında oksım türevlerinin HIV-1 Protease inhibisyonu için yapılan denemelerden de olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Komai vd., 1993).

Tarımda 2-Propilbenzaldehyd oksım böcek öldürücü (intektisid) olarak kullanılmaktadır (Yu vd., 2004).

Tetraetil pirofosfat oksım kompleksi ve bispiridinyum mono oksimlerin kuaterner tuzları tarımda pestisit olarak kullanılmaktadır (Kuca vd., 2006). Ticari adı aldrıcab olan [2-metil-2-(metiltiyo)propiyonaldehydo-(metilkarbamoyl)oksım] pestisit olarak kullanılan

bir diğer tarım kimyasaldır (Yarsan vd., 1999). Oksamil oksimler ile piridin içeren oksim türevleri (Park vd., 2006) ve tetrahidro-furilmetil içeren oksim türevleri pestisit olarak kullanılmaktadır (Vakita vd., 2004).

Oksim ve oksim-eter bileşikleri ve siyazofamid adlı oksim türevi tarımda mantar öldürücü olarak kullanılmaktadır (Ohshima vd., 2004).

$R_1R_2C=NOH$  [ $R_1$  ve  $R_2=C_1-C_{22}$ (alkil), $C_2-C_{22}$ (alkenil), $C_5-C_{24}$ (aril)] genel formülündeki oksimler ve bunların demir(II), mangan(II), nikel(II) gibi geçiş metal kompleksleri, deterjanlarda ve tekstilde ağartıcı olarak kullanılmaktadır (Reinhardt vd., 2002). Sikloheksanon oksimin bazı türevleri deterjan sanayinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Toyoda vd., 1993).

Aza-siyanin boyaları lineer-optik malzemelerde, optik sensörlerde, fizyoloji ve biyokimya alanlarında kullanılmaktadır (Koraiem vd., 2006).

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

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Araç Gereç

#### 2.1.1. Saflaştırma

Deneyleerde kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı (Oskay, 1979).

### 2.2. Kimyasallar

Bakır(II) perklorat hegzahidrat, nikel(II) perklorat hegzahidrat, kobalt(II) klorür hegzahidrat, Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland), diasetilmonoksim, 1,3-dibromopropan, EtOH, MeOH, KOH, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aseton, dötörodimetilsülfoksit, dötörokloroform (CDCl<sub>3</sub>), hidroksilaminhidroklorür ve piridin MERCK (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir.

### 2.3. Cihazlar

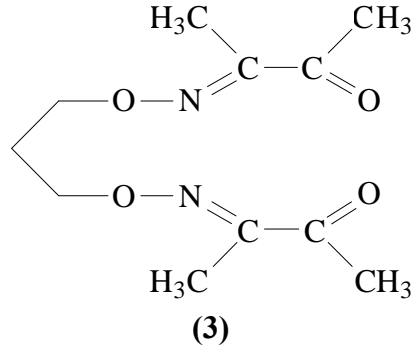
NMR Spektrofotometresi	: Varian XL-200 NMR, KTÜ Kimya Bölümü
Infrared Spektrofotometresi	: ATI Unicam Matson 1000 Model FT, KTÜ Kimya Bölümü
UV-VIS Spektrofotometresi	: ATI Unicam UV2 Model UV/Vis, KTÜ Kimya Bölümü
Kütle Spektrofotometresi	: Micromass Quattro LC-MS/MS, KTÜ Kimya Bölümü
Manyetik Suseptibilite	: Rize Üniversitesinde yapıldı.
X-Ray Ölçümü	: Samsun 19 Mayıs Üniversitesinde yapıldı.

## 2.4. Deneyler

### 2.4.1. Ligant ve Bakır, Nikel ve Kobalt Komplekslerinin Sentezi

#### 2.4.1.1. (3E,10E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion (3) Sentezi

1:1 MeOH/H<sub>2</sub>O (25 ml)'da, diasetil monoksim (2.1 gr, 20 mmol) ve 1,3 dibromopropan (2.02 gr, 10 mmol) karıştırılırken üzerine 10 ml MeOH'deki KOH (1.12 gr, 20 mmol) (0 °C de) çözeltisi ilave edildi. Bu işlemden sonra çözelti oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon boyunca kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım H<sub>2</sub>O (50 mL) içerisine döküldü. Çöken beyaz madde süzüldü. Süzülen hammadde metanol ile yıkandı, kurutuldu ve etanolde kristallendirildi. Ürün: 1.9 gr % 80 verim ile beyaz renkli madde elde edildi. E.n. 55 °C.



Şekil 31. Dion bileşiğinin yapısı

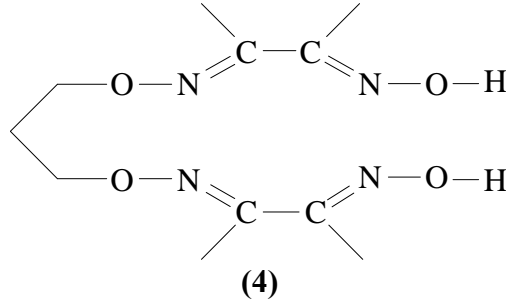
Kütle: (ESI)  $m/z = 242 M^+$ .

Elementel Analiz (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): (%) Hesaplanan C, 54.53; H, 7.49; N, 11.56. (%)

Bulunan C, 54.45; H, 7.50; N, 11.60.

**2.4.1.2. (2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksim (4) Sentezi**

(2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion, (**3**) (2.4 gr, 10 mmol) ve hidroksilaminhidroklorür (9.87 gr, 142 mmol) 50 mL piridinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra, çözelti, buzlu suya (200 mL) döküldü. Çöken katı madde süzüldü. Süzülen hammadde soğuk su ve dietil eter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu ve 1:1 EtOH/DMSO (30 mL)'da kristallendirildi. Ürün: 2.4 gr % 88 verimle beyaz renkli madde elde edildi. E. n. 150-155 °C.



Şekil 32. Ligantın yapısı

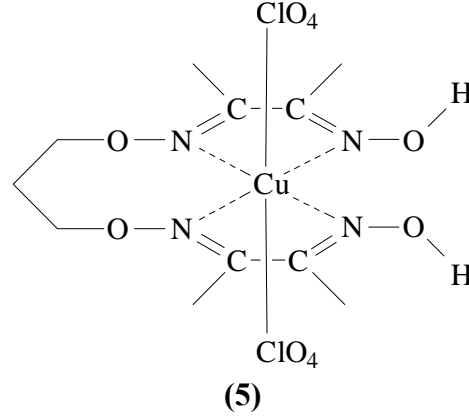
Kütle: (ESI)  $m/z = 272 M^+$ .

Elementel Analiz ( $C_{11}H_{20}N_4O_4$ ): (%) Hesaplanan C, 48.50; H, 7.40; N, 20.58. (%)

Bulunan C, 48.60; H, 7.35; N, 20.65.

**2.4.1.3. (2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksim ile Bakır(II) Kompleksinin (5) Sentezi**

0.27 gr (1 mmol) ligant (**4**) 20 mL asetonda çözüldü. Üzerine 20 mL asetonda çözünen 0,37 gr (1 mmol)  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 10 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon boyunca kontrol edildi. Çöken katı madde süzüldü. Süzülen hammadde su, metanol ve dietil eter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu ve 1:1 EtOH/DMSO (25 mL)'da kristallendirildi. Ürün: 0.365 gr % 70 verimle kahve renkli madde elde edildi.



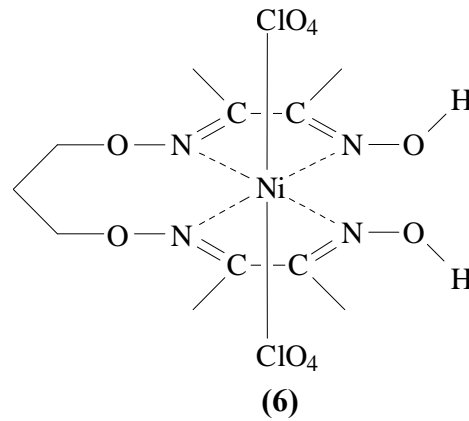
Şekil 33. Cu(II) kompleksinin yapısı

Kütle: (ESI)  $m/z = 532.39 M^+$ .

Elementel Analiz ( $C_{11}H_{20}Cl_2N_4O_{12}Cu$ ): (%) Hesaplanan C, 24.70; H, 3.77; N, 10.48; Cu, 11.88. (%) Bulunan C, 24.80; H, 3.85; N, 10.45; Cu, 11.75.

#### 2.4.1.4. (2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksim ile Nikel(II) Kompleksinin (6) Sentezi

0.27 gr (1 mmol) ligant (4) 20 mL asetonda çözüldü. Üzerine 20 mL asetonda çözünen 0.367 gr (1 mmol)  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 10 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon boyunca kontrol edildi. Çöken katı madde süzüldü. Süzülen hammadde su, metanol ve dietil eter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu ve 1:1 EtOH/DMSO (20 mL)'da kristallendirildi. Ürün: 0.330 gr % 60 verimle soluk kırmızı renkli madde elde edildi.



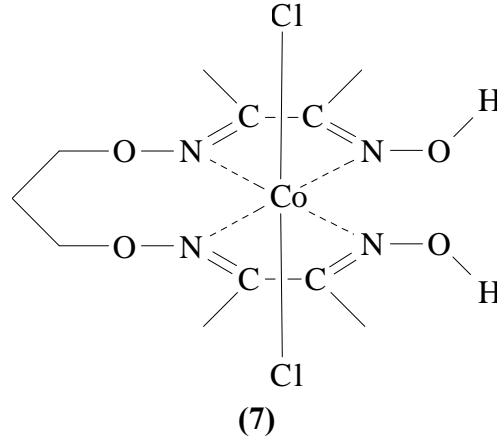
Şekil 34. Ni(II) kompleksinin yapısı

Kütle: (ESI)  $m/z = 547 [M+H_2O]^+$ .

Elementel Analiz ( $C_{11}H_{20}Cl_2N_4O_{12}Ni$ ) (%) Hesaplanan C, 24.90; H, 3.80; N, 13.40; Ni, 11.10. (%) Bulunan C, 25.00; H, 3.75; N, 13.47; Ni, 11.05.

#### 2.4.1.5. (2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksim ile Kobalt(II) Kompleksinin (7) Sentezi

0.27 gr (1 mmol) ligant (4) 20 mL asetonda çözüldü. Üzerine 20 mL asetonda çözünen 0.240 gr (1 mmol)  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 10 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon boyunca kontrol edildi. Çöken katı madde süzüldü. Süzülen hammadde su, metanol ve dietil eter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu ve 1:1 EtOH/DMSO (20 mL) da kristallendirildi. Ürün: 0.3 gr % 75 verimle koyu kahve renkli madde elde edildi.



Şekil 35. Co(II) kompleksinin yapısı

Kütle: (ESI)  $m/z = 402 M^+$ .

Elementel Analiz ( $C_{11}H_{20}Cl_2N_4O_4Co$ ): (%) Hesaplanan C, 32.85; H, 5.00; N, 13.90; Co, 14.65. (%) Bulunan C, 32.90; H, 4.95; N, 13.95; Co, 14.70.

#### 2.4.1.6. Anti Bakteriyel Aktivite Testi

Ligant ve Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin *in vitro* antibakteriyel aktiviteleri kâğıt disk difüzyon metodu ile test edilmiştir (Liu ve Kwasniewska, 1981). Seçilen



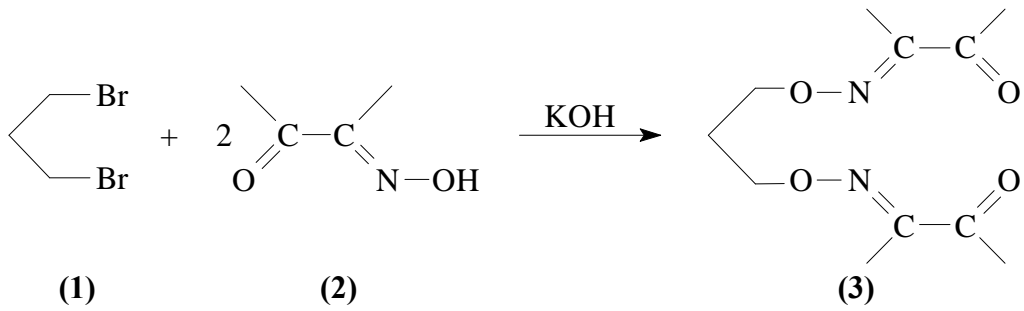
bakteriler G(+) *Staphylococcus aureus*, G(-) *Escherichia coli* ve G(-) *Pseudomonas aeruginosa*'dır. Ligant ve metal komplekslerinin çözeltileri DMSO'da hazırlandı. Bakteri kültürleri için hazırlanan agar bir plaka üzerine döküldü ve katılaşmaya bırakıldı. Bakteri alt kültürleri içeren sıvı aşılamaadan önce sterilizatör içerisinde basınca maruz bırakıldı. Daha sonra bakteriler bir kuvözün içerisinde 37 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca kültüre alındı. Bakteriler emici pamukla plakaların ortasına aşılandı ve test edilecek ligant ve komplekslerinin DMSO'da hazırlanmış çözeltilerinden alınan 10 mm<sup>3</sup> lük kısım her bir agar plakanın ortasına yerleştirilmiş yuvarlak şekildeki 6 çaplı filtre kâğıdına damla damla ilave edildi. Tabakalar 5 °C'de 1 saat boyunca tutulduktan sonra 37 °C'deki kuvözün içerisine transfer edildi. 24 saatlik kuluçka döneminden sonra diskin etrafında büyüyen kısmın genişliği ölçüldü. Her bir test için bu işlem dört kez tekrarlandı.

#### 2.4.1.7. X-Ray Kristalografisi

Co(II) kompleksinin kırınım verileri STOE IPDS II model difraktometre siteminde MoK<sub>α</sub> radyasyonu ( $\lambda = 0.71073$ ) ve grafit monokroator kullanılarak, oda sıcaklığında toplandı. Veri kısaltma işlemi ve sayısal düzenlemeler X-RED programı kullanılarak yapıldı (Sheldrick, 2008). Yapı çözümü bilgisayar ortamında WinGX (Farrugia, 1998; Farrugia, 1999) paket programında mevcut olan SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) yazılımı ile ortaya çıkarılan yapıların arıtım işlemleri ise SHELXL-97 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında moleküler diyagramın oluşturulması ORTEP-III (Farrugia, 1997) geometrik hesaplamalar ise PLATON (Spek, 2005) kullanılarak yapılmıştır. Kristal veri tablo 8'de özetlendi ve veri toplama ve düzeltme ile ilgili daha çok ayrıntıya yer verildi.

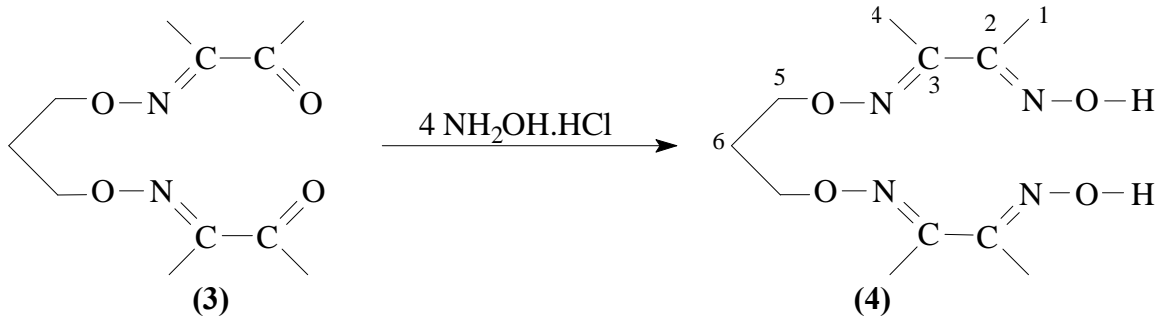
### 3. BULGULAR

(3*E*,10*E*)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion **(3)**, 1,3-dibromopropan **(1)** ve diasetilmonoksimin **(2)** 1:1 oranında su/metanol karışımında oda sıcaklığındaki reaksiyonu ile elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 36. Dion (3)'un sentez şeması

(3*E*,10*E*)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion **(3)** ve hidroksilamin hidroklorürün reaksiyonu ile de 2*E*,3*E*,10*E*,12*E*)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksim **(4)** elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 37. Dion (3)'dan ligant (4)'in elde ediliş şeması

2*E*,3*E*,10*E*,12*E*)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksimin **(4)** bakır(II), nikel (II) ve kobalt(II) kompleksleri **(5, 6, 7)** hazırlandı. Buzlu bileşiklerin ve komplekslerinin spektroskopik verileri tablo 4, 5 ve 6'da verilmiştir. <sup>13</sup>C-

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta = 9.94$  ppm'de (CH<sub>3</sub>-4), 10.61 ppm'de (CH<sub>3</sub>-1), 29.31 ppm'de (CH<sub>2</sub>-6), 71.34 ppm'de (CH<sub>2</sub>-5), 153.1 ppm'de (C-3) ve 154.55 ppm'de (C-2) dioksim ligantının altı farklı rezonans sinyali gözlenmiştir.

Tablo 4. Dion (3)<sup>a</sup> ve dioksimin (4)<sup>b</sup> <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (ppm)

C	CH <sub>3</sub> -1	CH <sub>3</sub> -4	-CH <sub>2</sub> -5	-CH <sub>2</sub> -6	-OH
Dion, (3)	2.35 (s, 6H)	1.85 (s, 6H)	4.40(t, 2H)	2.20(q,4H)	-
H <sub>2</sub> L, (4)	1.94 (s, 6H)	1.89 (s, 6H)	4.16(t, 2H)	1.90(q, 4H)	11.56(s, 2H)

<sup>a</sup>CDCl<sub>3</sub> de, <sup>b</sup>DMSO-d<sub>6</sub> da

Tablo 5. Dion (3), dioksim (4) ve dioksimin bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinin (5, 6, 7) titreşim (IR) frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	$\nu(\tilde{\text{O}}\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{ClO}_4)$
Dion, (3)	-	1692	1605	-	-
H <sub>2</sub> L, (4)	3240	-	1600	-	-
[Cu(H <sub>2</sub> L)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], (5)	3225	-	1590	460	1093, 1023 (d)
[Ni(H <sub>2</sub> L)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], (6)	3230	-	1594	440	1095, 1020 (d)
[Co(H <sub>2</sub> L)Cl <sub>2</sub> ], (7)	3200	-	1602	478	-

Tablo 6. Dion (3), dioksim (4) ve dioksim bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinin (5, 6, 7) fiziksel özellikleri

Bileşik	Renk	$\mu_{\text{ef}}^{\text{a}}$	% Verim	d-d (cm <sup>-1*</sup> )
Dion, (3)	Beyaz	-	80	-
H <sub>2</sub> L (H <sub>2</sub> L)	Beyaz	-	88	-
[Cu(H <sub>2</sub> L)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Kahve	1.80	70	13480,15550, 25850
[Ni(H <sub>2</sub> L)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Soluk kırmızı	2.90	60	12700, 17950, 25150
[Co(H <sub>2</sub> L)Cl <sub>2</sub> ]	Koyu kahve	4.65	75	11300, 17800, 24500

<sup>a</sup>297 K de her metal atomu için (B.M.) (\* Uv-Vis spektrumları DMSO alınmıştır)

Tablo 7. Dioksim ve metal komplekslerinin antibakteriyel özellikleri

Bileşik	% miktar	Bakteriyostatik	çapın ortalama	değeri */mm
		<i>E. coli</i>	<i>S. Aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>
(H <sub>2</sub> L)	0.1	7.0	7.0	7.0
	0.2	7.0	8.0	8.0
[Cu(H <sub>2</sub> L)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	0.1	7.0	7.0	9.0
	0.2	7.0	9.0	7.0
[Ni(H <sub>2</sub> L)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	0.1	7.0	7.0	10.0
	0.2	7.0	10.0	8.0
[Co(H <sub>2</sub> L)Cl <sub>2</sub> ]	0.1	7.0	7.0	9.0
	0.2	7.0	8.0	8.0

\* Dört ölçümün ortalaması.

Tablo 8. Oktahedral Co(II) kompleksi için ayrıntılı X-ray yapı analiz verileri

Basit formülü	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> Co N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Molekül ağırlığı	401.13
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	9.6602 (6)
b (Å)	11.7780 (5)
c (Å)	15.0879 (9)
β (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	1612.64 (15)
Z	4
D <sub>c</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.652
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.42
F (000)	824
Kristal boyutu (mm <sup>3</sup> )	0.44×0.34×0.26
θ (°)	2.3-27.8
h, k, l	-12/11, -15/15, -19/19
Ölçülen yansıma	10103
Bağımsız yansıma	3760
Soğurma düzeltmesi	Sayısal
Aritılan yansıma	3760
Aritılan parametre	210
Aritılan H-atom parametreleri	0
S	0.94
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.029/0.072
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0.040/0.069
Δρ <sub>Mak./Min.</sub> [e Å <sup>-3</sup> ]	0.21/-0.58

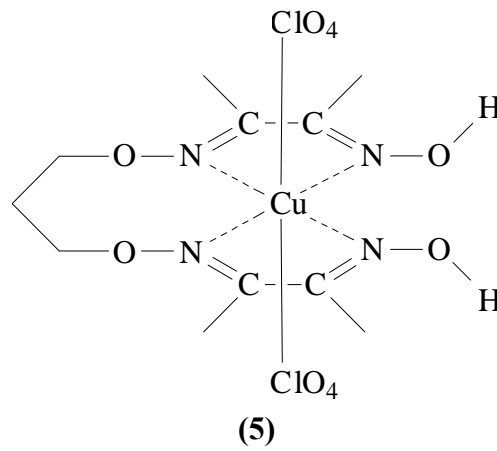
Tablo 9. Oktahedral Co(II) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Co1–Cl2	2.2360(5)	Co1–N1	1.9211(14)
Co1–Cl3	2.2404(5)	Co1–N2	1.9050(14)
Co1–N3	1.9120(15)	Co1–N4	1.9203(14)
C1–N1	1.290(2)	C2–N2	1.291(2)
C6–N4	1.289(2)	C5–N3	1.300(2)
N2–Co1–N3	96.92(7)	N2–Co1–N4	176.91(6)
N3–Co1–N4	80.05(6)	N2–Co1–N1	79.86(6)
N3–Co1–N1	176.73(6)	N4–Co1–N1	103.17(6)
N2–Co1–Cl2	90.03(5)	N3–Co1–Cl2	89.48(5)
N4–Co1–Cl2	90.54(5)	N1–Co1–Cl2	91.05(5)
N2–Co1–Cl3	88.60(5)	N3–Co1–Cl3	90.06(5)
N4–Co1–Cl3	90.80(5)	N1–Co1–Cl3	89.33(5)
Cl2–Co1–Cl3	178.49(2)		

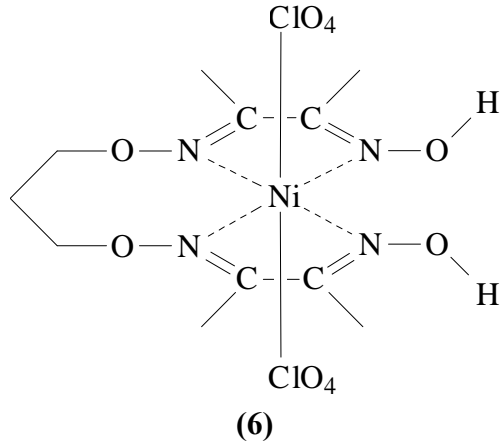
Tablo 10. Oktahedral Co(II) kompleksi için hidrojen bağ uzunlukları

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
C11–H11A···Cl2	0.97	2.83	3.615 (2)	139
O2–H2···N3	0.84 (6)	2.26 (5)	2.958 (2)	141 (4)
O2–H2···O3	0.84 (6)	1.62 (6)	2.450 (2)	174 (4)
O3–H3···N2	0.78 (9)	2.36 (8)	2.961 (2)	135 (6)
O3–H3···O2	0.78 (9)	1.69 (9)	2.450 (2)	167 (7)
C3–H3A···O3 <sup>i</sup>	0.96	2.47	3.320 (3)	148
C3–H3B···Cl3 <sup>ii</sup>	0.96	2.80	3.654 (2)	149

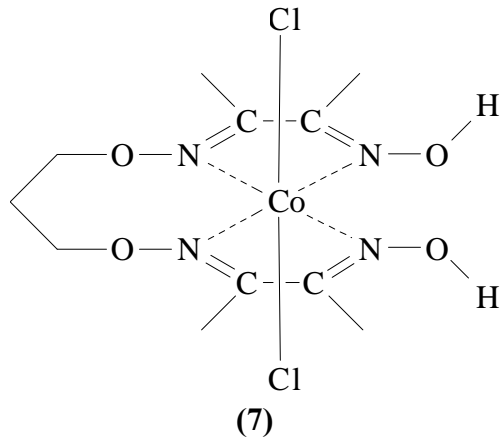
Simetri kodları: (i) x, -y+3/2, z+1/2; (ii) -x+1, y-1/2, -z+1/2.



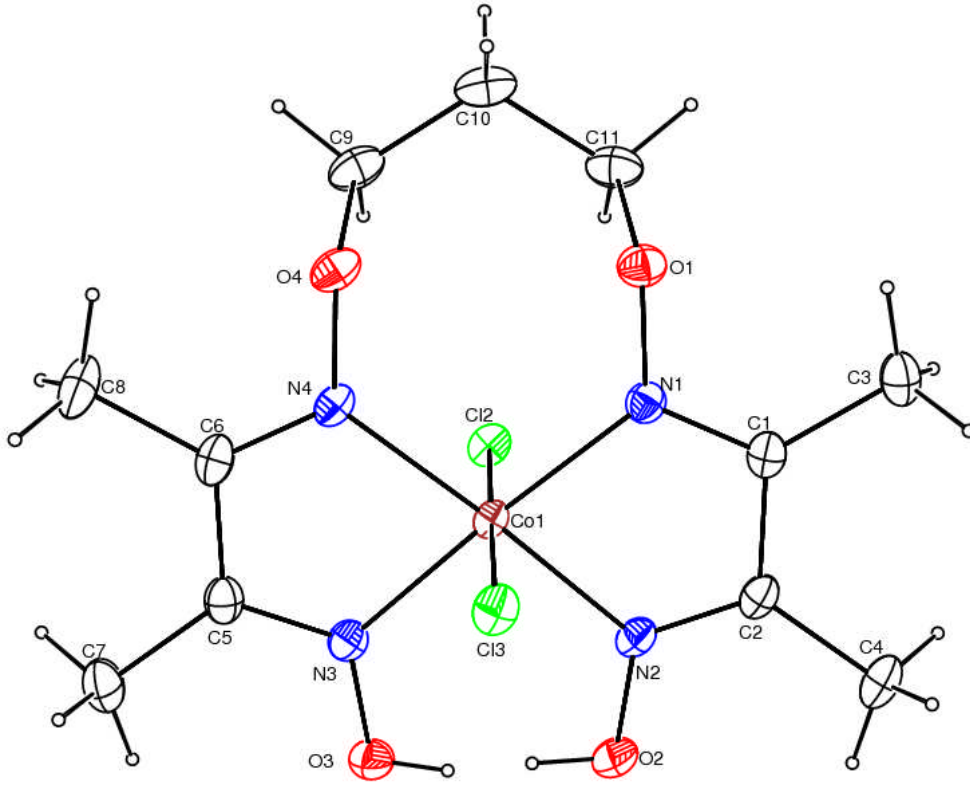
Şekil 38. (2E,3E,10E,12E)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksimin (4) bakır(II) kompleksinin (5) önerilen yapısı



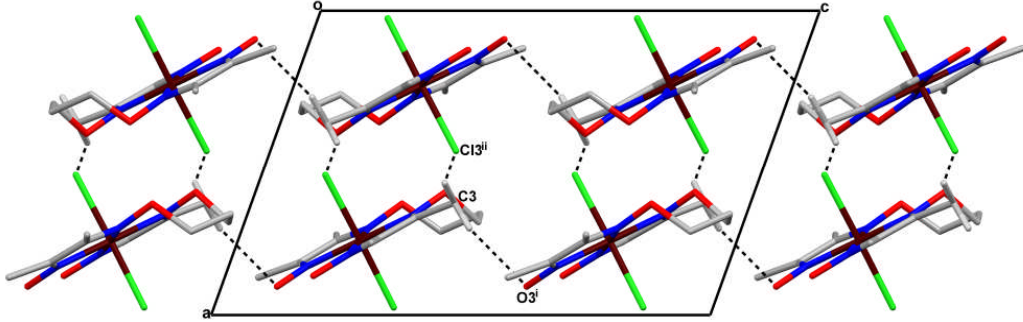
Şekil 39.  $(2E,3E,10E,12E)$ -3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksimin (4) nikel(II) kompleksinin (6) önerilen yapısı



Şekil 40.  $(2E,3E,10E,12E)$ -3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksimin (4) kobalt(II) kompleksinin (7) önerilen yapısı



Şekil 41. Oktahedral Co(II) kompleksi kristal yapısı



Şekil 42. Oktahedral Co(II) kompleksi moleküler görünümü

#### 4. TARTIŞMA

(3*E*,10*E*)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion (**3**), 1,3-dibromopropan (**1**) ve diasetilmonoksimin (**2**) 1:1 oranında su/metanol karışımında oda sıcaklığındaki reaksiyonu ile elde edildi. 2*E*,3*E*,10*E*,12*E*)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion dioksim (**4**), (3*E*,10*E*)-3,11-dimetil-5,9-diokza-4,10-diazatrideka-3,10-dien-2,12-dion (**3**) ve hidroksilamin hidroklorürün piridin içerisindeki reaksiyonu ile elde edildi. Dion (**3**) ve dioksim (**4**) ve metal komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR, IR, Uv-Vis spektrum verileri, X-ray yapı analiz değerleri, antibakteriyel ve fiziksel özellikleri Tablo 4-10 da verilmiştir.

Dionun (**3**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu CDCl<sub>3</sub>'de, dioksimin ise DMSO-d<sub>6</sub>'da alınmıştır. Spektrum değerleri tablo 4'de verilmiştir. Dionun <sup>1</sup>H-NMR spekturumunda 2.35 ppm'de singlet (CH<sub>3</sub>-1, 6H), 1.85 ppm'de singlet (CH<sub>3</sub>-4, 6H), 4.40 ppm'de triplet (-CH<sub>2</sub>-5, 2H), 2.20 ppm'de multipler (-CH<sub>2</sub>-6, 4H) gözlenmiştir. Dioksimin <sup>1</sup>H-NMR spekturumunda 1.94 ppm'de singlet (CH<sub>3</sub>-1, 6H), 1.89 ppm'de singlet (CH<sub>3</sub>-4, 6H), 4.16 ppm'de triplet (-CH<sub>2</sub>-5, 2H), 1.90 ppm'de multipler (-CH<sub>2</sub>-6, 4H) ve 11.56 ppm'de singlet (-OH, 2H) rezonans sinyalleri gözlenmiştir. Dioksimin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda  $\delta = 9.94$  ppm'de (CH<sub>3</sub>-4), 10.61 ppm'de (CH<sub>3</sub>-1), 29.31 ppm'de (CH<sub>2</sub>-6), 71.34 ppm'de (CH<sub>2</sub>-5), 153.1 ppm'de (C-3) ve 154.55 ppm'de (C-2) altı farklı rezonans sinyali gözlenmiştir. Burada gözlenen <sup>1</sup>H-MNR ve <sup>13</sup>C-NMR değerleri dion ve dioksim ligantının yapısı ile birebir uyum içindedir.

Bileşiklerin kütle spekturumları piridin çözeltilisinde alınmıştır. Kütle spekturumlarında (ESI, *m/z*) dion için 242'de M<sup>+</sup> sinyali, dioksim için 272'de M<sup>+</sup>, bakır kompleksi için 532'de M<sup>+</sup>, nikel kompleksi için 547'de [M+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, kobalt kompleksi için 402'de M<sup>+</sup> piki gözlenmiştir. Kütle spekturum değerleri de dion, dioksim ve dioksimin metal komplekslerinin önerilen yapıları ile uyumlu olduğu göstermektedir.

Tablo 5'de dion, dioksim ve metal komplekslerinin IR titreşim frekansları özetlenmiştir. Genel olarak ligant ve komplekslerin IR değerleri birbirine benzerlik göstermektedir. Ligantın IR spekturumunda 1605 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli bir sinyal gözlenmiştir. Bu değer  $\nu$ (C=N) titreşimine yorumlanmıştır (Serbest vd., 2001). Bunun yanında yaklaşık 3240 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (O-H) titreşim frekansı gözlenmiştir. Bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinde yaklaşık 1020-1095 cm<sup>-1</sup>'de dublet gözlenmiştir. Bu bandlar perklorat iyonlarının metal



iyonlarına koordine olduğuna yorumlanmıştır (Sharma vd., 1994). 460-478  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen sinyaller  $\nu(\text{N-M-N})$  titreşimine yorumlanmıştır (Sharma vd., 1994). Dioksimde, 1605  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\nu(\text{C=N})$  titreşim frekansı, komplekslerde 5-15  $\text{cm}^{-1}$  kadar daha düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir. Dioksimin IR spektrumunda gözlenen sinyallerin komplekslerde farklılıklar göstermesi ligantın azot atomlarının metal iyonları ile koordine olduğuna yorumlanmıştır.

Komplekslerin elektronik spektrumları DMSO'da alınmıştır. Bakır kompleksinde 13480, 15550, 25850  $\text{cm}^{-1}$ 'de üç farklı sinyal gözlenmiş olup ayrıca bakırın manyetik suseptibilitesi 1.80 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu değerler bakır(II) kompleksinin oktahedral olduğuna yorumlanmıştır (Eichhorn ve Bailar, 1953). Nikel kompleksinde 12700, 17950, 25150  $\text{cm}^{-1}$ 'de üç farklı sinyal gözlenmiş olup ayrıca nikelin manyetik suseptibilitesi 2.90 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu değerler nikel(II) kompleksinin oktahedral olduğuna yorumlanmıştır (Sacconi, 1968; Lever, 1968). Kobalt kompleksinde 11300, 17800, 24500  $\text{cm}^{-1}$ 'de üç farklı sinyal gözlenmiş olup ayrıca kobaltın manyetik suseptibilitesi 4.65 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu değerler kobalt(II) kompleksinin oktahedral olduğuna yorumlanmıştır (Cotton ve Wilkinson, 1988; Firdos vd., 2009).

Antibakteriyel duyarlık test edildi. Değerler tablo 7'de verildi. Ligant ve metal komplekslerinin 0.1 % ve 0.2 % muhtevaları kullanıldı. Ligant ve metal komplekslerinin G(-) *E. Coli*'ye karşı aktivite göstermediği gözlenmiştir. Ligant ve metal komplekslerinin 0.1 % muhtevası kullanıldığında G(-) *S. Aureus* ve *P.aeruginosa* karşı inhibitör aktivitesi göstermez iken 0.2 % lik muhteva kullanılması durumunda G(-) *S. Aureus*. and *P.aeruginosa* karşı aktiflik göstermiştir.

Kobalt(II) (7) kompleksinin tek kristali elde edildi. X-Ray yapı analizleri yapıldı. Bileşiğin moleküler yapısı şekil 41'de gösterilmiştir. Seçilmiş bağ açıları ve bağ uzunlukları tablo 9'da verilmiştir. Kobalt(II) iyonunun çevresindeki lokal yapı oktahedral olarak gözlenmiştir. Yapıda ligantın dört tane azot atomu kare düzlem bölgeyi oluştururken aksiyal konumlara klorür iyonları yerleşmiştir. Merkez atomuna *cis* konumdaki N atomlarının, merkez atom (Co1) ile yaptıkları açılar 79.86(6)-103.17(6) $^{\circ}$  iken, merkez atomuna *trans* konumunda bulunan N ve Cl atomlarının merkez atomu ile yaptıkları açılarn 176.73(6) ve 178.49(2) $^{\circ}$  olduğu gözlenmiştir. Co-N ve Co-Cl bağ uzunluklarının normal olduğu yorumlanmış (Tablo 9) ve daha önceki ilgili yapılarla benzerlik gösterdiği gözlenmiştir (Martin vd., 2009; Shen vd., 2005). N=C bağ uzunluğu 1.289(2)-1.300(2) Å aralığındadır ve daha önce rapor edilen yapıların çoğuyla benzerlik göstermektedir

(Ramesh vd., 2008; Shen vd., 2005). Co(II) kompleksi iki halkalı yapıya sahiptir. Bunlardan birincisinde N1 ve N2 atomları Co1'e bağlanmaktadır ve böylece beş üyeli bir şelat halkası meydana gelmektedir (C1/C2/N2/Co1/N1). Aynı şekilde N3 ve N4 atomları da Co1'e bağlanarak beş üyeli bir şelat halkası oluşturmaktadır (C5/C6/N4/Co1/N3). Bu şelat halkalar, çok az sapmalar da olsa, düzlemsel bir yapıya sahiptir. Düzlemsel yapıdan maksimum sapma değerleri N2 atomu için 0.0261(10) Å, N3 atomu için 0.0189(10) Å'dür. İkinci tip halkalı yapıda ise N1 ve N4 atomları Co1'e bağlanarak sekiz üyeli bir şelat halkası meydana gelmektedir (N1/O1/C11/C10/C9/O4/N4/Co1).

Seçilen asimetrik birimler içerisinde, molekül içi C-H...Cl ve O-H...N bağları S(5) ve S(6) motiflerini temsil eder (Bernstein vd., 1973). Aynı zamanda bileşiğin (7), iki tane moleküler arası hidrojen bağı yaptığı gözlenmiştir (Şekil 42). Birincisinde moleküldeki C3 atomu, H3A yoluyla O3 atomuna bağlanarak hidrojen donörü gibi hareket eder. İkincisinde ise H3B yoluyla Cl3 atomuna bağlanarak hidrojen donörü gibi hareket eder. Daha detaylı bilgiler tablo 8'de verilmiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen dioksim ve onun Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlar yayınlanmak üzere hazırlanmıştır.

Bakır içeren bazı redoks aktif koordinasyon komplekslerinin nükleik asitler üzerine etkileri de bilinmektedir. Bu nükleaz model bileşiği 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 etkileşmelerine bağlıdır. Bis-(1,10-fenantrolin)-bakır iyon kompleksi 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). Ayrıca platin komplekslerinin kanser tedavisinde etkin bir şekilde klinik olarak kullanımı anti kanser özellik gösteren yeni metal komplekslerinin dizaynı ve nükleik asitlerle etkileşimlerinin incelenmesine olan ilgiyi daha da artırmıştır. 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 kullanımını sağlayacağı aşikârdır (McGhee ve Von Hippel, 2000).

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 gerektirebilir (Goodisman vd., 1997).

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler ve spektroskopik yöntemlerle yapılar açıklandı. Co(II) (7) kompleksinin tek kristali elde edildi. X-Ray yapı analizleri yapıldı. Kompleksin oktahedral yapıda olduğu gözlemlendi. Ligant ve Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin biyokimyasal özellikleri araştırıldı. Bileşiklerin inhibitör aktiviteleri incelendi. Değerler tablo 7'de verildi. Ligant ve metal komplekslerinin 0.1 % ve 0.2 % muhtevaları kullanıldı. Ligant ve metal komplekslerinin G(-) *E. Coli*'ye karşı aktivite göstermediği gözlenmiştir. Ligant ve metal komplekslerinin 0.1 % muhtevası kullanıldığında G(-) *S. Aureus* ve

*P.aeruginosa* karşı inhibitör aktivitesi göstermez iken 0.2 % lik muhteva kullanılması durumunda G(-)*S. Aureus* ve *P.aeruginosa* karşı aktiflik göstermiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abiraj, K. ve Gowda, D., C., 2004. Magnesium-Catalyzed Proficient Reduction of Oximes to Amines Using Ammonium Formate, Synthetic Communications, 34, 4, 599–605.
- Albrecht, U., Gerwien, K. ve Langer, P., 2005. Synthesis of 6-hydroxymethyl-5,6-dihydro 4H-1,2-oxazines by One-pot-cyclization of Dilithiated Oximes with Epibromohydrin, Tetrahedron Letters, 46, 1017–1019.
- Amarasekara, A., S., 2005. Nitrosation of  $\alpha$ -hydroxylamino- $\alpha,\beta$ -unsaturated Oximes: Synthesis of 1,7-dioxa-2,6-diaza-spiro[4,4]nona-2,8 Dienering System, Tetrahedron Letters, 46, 2635–2638.
- Armor, J., N., 1985. Catalytic Oxidation of Primary Amines to Oximes by Elemental Oxygen, United State Patent, 4, 504-681.
- Basolo, F. ve Pearson, G., P., 1967. Mechanism of Inorganic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1-3.
- Bekaroğlu, Ö., 1972. Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fak. Yayını. İstanbul, 470 s.
- Bernstein, J., Davis, R., E., Shimoni, L. ve Chang, N., L., 1973. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 1555.
- Breusch, F., L. ve Ulusoy, E., 1987. Genel ve Anorganik Kimya, İstanbul, 294-298 s.
- Britzinger, H. ve Titzmann, R., 1952. Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime, Chemische Berichte, 85, 4, 344-345.
- Brockigton, J. ve Stamper, P., J., 1983. Inorganic Chemistry for Higher Education, Longman Inc., 1, New York.
- Burger, K., 1973. Coordination Chemistry Experimental Methods., London Butter Worths, 122, London.
- Chakravorty, A., 1974. Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes., Coord. Chem Rev., 13, 1–46.
- Change, R., 1988. Chemistry, Random House, 3, USA.
- 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, Inter Science Publishers, 3, USA.

- Cotton, F., A. ve Wilkinson, G., 1976. Basic Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, 1, USA.
- Cotton, F., A. ve Wilkinson, G., 1988. Advanced Inorganic Chemistry, Wiley, 5, New York.
- Çetinkaya, B., 1993. Kavramlarla Anorganik Kimya, İnönü Üniversitesi Basımevi, Malatya.
- Çolak, T., A., 1999. Schiff Bazı Sentezinde Template Etki, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ, Kahramanmaraş.
- Davidson, M., G., Johnson, A., L., Jones, M., D., L. ve Mahon, M., F., 2007. Titanium(IV) Complexes of Oximes, Novel Binding Modes., Polyhedron, 26, 975–980.
- Deveci, P., 2006. Yeni Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ederly, H. ve Schatzbergporath, G., 1958. Pyridine-2-Aldoxime Methiodide and Diacetyl Monoxime Against Organophosphorus Poisoning, Science, 128, 1137-1138.
- Eichhorn, G., L. ve Bailar, J., C., 1953. J. Am. Chem. Soc., 75, 2905.
- Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., 1987. Synthesis of bis(ferrosenilamino) glioksim and its Nickel(II) Complex., Journal Of Organometallic Chemistry, 333, 383-85.
- Farrugia, L., J., 1997. Appl. Crystallogr., 30, 565.
- Farrugia, L., J., 1998. WINGX-A Windows Program for Crystal Structure Analysis, University of Glasgow.
- Farrugia, L., J., 1999. J. Appl. Crystallogr., 30, 837.
- Firdos, F., Fatima, K. ve Khan, A., 2009. J. Serb. Chem. Soc., 74, 939.
- Freeman, P., J., 1979. Less Known Reactions of Oximes, Chemical Reviews, 93, 4.
- Gan, L., M. ve Chew, C., H., 1979. Vulcanization of Butyl Rubber by Para-Quinone Dioxime Dibenzoate, Journal of Applied Polymer Science, 24, 2, 371-383.
- Goodisman, J., Kirk, C. ve Dabrowiak, J., C., 1997. Kinetic Analysis of Drug Cleavage of Closed-Circular DNA, Biophysical Chem., 69, 249-268.
- Grundmann, C., Miş, V., Dean, J., M. ve Frommeld, H., D., 1965. Uber Nitriloxylde .4. Dicyan-Di-N-Oxyd, Annalen Der Chemie-Justus Liebig, 687, 191.
- Guo, B., Pasinszki, T., Westwood, N., P., C. ve Bernath, P., F., 1995. The High Resolution Infrared Spectroscopy of Cyanogen di-N-oxide., American Institute of Physics.

- Hall, İ., H., Basyow, K., F., Warren, A., E., Cheryl, R., B. ve Gilles, M., B., 1999. Cytotoxicity of Cobalt Complexes of Furan Oximes in Murine and Human Tissue-Cultured Cell Lines, Applied Organometallic Chemistry, 13, 819-828.
- Halpern, J., 1985. Mechanism of Coenzym B12-Dependent Rearrangements, Science, 227, 869-875.
- Hamamoto, H., Suzuki, Y., Takahashi, H. ve Ikegami, S., 2007. Direct Transformation of Benzilic Amines to Carbonyls Using Polyacrylamide-bound Tungstate Under Phase-Transfer Catalysis Conditions, Tetrahedron Letters, 48, 4239-4242.
- Huheey, J., E., 1978. Inorganic Chemistry, Harper International, 2, 877, London.
- Hüseyinzade, A. ve İrez, G., 1991. Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 2, 301-312.
- Inns R. H. ve Leadbeater, L., 1983. The Efficacy of Bispyridinium Derivatives in the Treatment of Organophosphonate Poisoning in the Guinea-Pig, Journal of Pharmacy and Pharmacology, 35, 427-433.
- İrez, G. ve Bekaroğlu, Ö., 1983, The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 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.
- Jones, R., M., 2004. Uniting Experiment and Theory: The Development and Application of Theoretical Molecular Models to Nickel(II) tris(oxime)amine Complexes, Doktora Tezi, The Ohio State University, Ohio.
- Kallury, R., K., M., R. ve Rao, M., P., L., K., 1977. Electron Impact Studies on Some Aryl Heteryl Ketoximes, Organic Mass Spectrometry, 12, 6, 411-415.
- 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.
- 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.

- Kaya, M., 2003. Yeni Bir İmin-Oksim Ligandı ile Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Kleinberg, J., Argersinger, W., J. ve Griswold, E., 1960. Inorganic Chemistry, Heath and Company, 1, USA.
- Koçak, M. ve Bekaroğlu, Ö., 1984. Synthesis of Ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and its Complexes with Nickel(II), Cobalt(III), Copper(II), Cadmium(II) and Uranyl(VI)., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14, 5, 689-701.
- Komai, T., Yagi, R., Suziki – Sunagawa, H., Ishikawa, Y. ve Kasuya, A., 1997. Inhibition of HIV-1 Protease by Oxim 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 Indolizinium Ylide in The Synthesis Of Aza-Cyanine Dyes, Dyes and Pigments, 68, 235-242.
- Krbecek, O. ve Casey, I., 1994. Oximation Process, United State Patent, 5, 300-689.
- Kuca, K., Cabal, J., Jun, D. ve Hrabínova, 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. ve Pombeiro, A., J., L., 1999. Coord. Chem. Rev., 181, 147-175.
- 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.
- Kukushkin, V., Y., Pakhomova, T., B., Bokach, N., A., Wagner, G., Kuznetsov, M., L., Galanski, M. ve Pombeiro, A., J., L., 2000. Iminoacylation 3 Formation of Platinum(IV)-Based Metallaligands Due to Facile One-End Addition of Wic-Dioximes to Coordinated Organonitriles, Inorganic Chemistry, 39, 216-225.
- Kurtoğlu, M., 1999. Noniyonik Grup İçeren Yeni Oksim Bileşiklerinin Bu Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Lee, J., D., 1991. Concise Inorganic Chemistry, 783-789.
- Lever, A., B., P., 1968. Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, 275, Amsterdam.
- 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 (COX-2) Inhibitors with Analgesic-Anti-inflammatory Activity, Drug Development Research, 57, 6-17.



- Li, J., T., Li, X., L. ve Li, T., S., 2005. Synthesis of Oximes Under Ultrasound Irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 200-202.
- Lijser, H., J., P., Fardoun, F., H., Sawyer, J., R. ve Quant, M., 2002. Photosensitized Regeneration of Carbonyl Compounds from Oximes, *Organic Letters*, 4, 14, 2325-2328.
- Lippard, S., J. ve Berg, J., M., 1994. Principles of Bioinorganic Chemistry, Kelly, A., University Science Books, USA.
- Liu, D. ve Kwasniewska, K., 1981. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 27, 289.
- Lozynski, M. ve Krzyzanowska, E., 1986. Mass Spectra of 1-(2'-Hydroxy-5'-alkylphenyl)-1-alkanone (E)-Oximes, *Organic Mass Spectrometry*, 21, 33-39.
- 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.
- Macit, M., 1996. Bazı Yeni Sübstitüe Glioksim Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi ve n-(2,6-dimetilfenil)aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın Spektrofotometrik Tayini, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Martin, S., Revathi, C. ve Dayalan, A., 2009. *J. Chem. Crystallogr.*, 39, 908.
- 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.
- 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.
- Meisenheimer, J. ve Theilacker, W., 1933. In K. Freudenberg's, "Stereochemie" F. Deuticke, 1019, Leipsig.
- Meyer, R., J., Erich Pietsch, E., H. ve Kotowski, A., 1969. Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie Nickel, *Teil C Lieferung*, 2, 57.
- 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, Prentice Hall, 5, New Jersey.
- Migrdichian, V., 1957. Organic Synthesis, Open-chain Saturated Compounds, Reinhold Pub. Corp., New York.

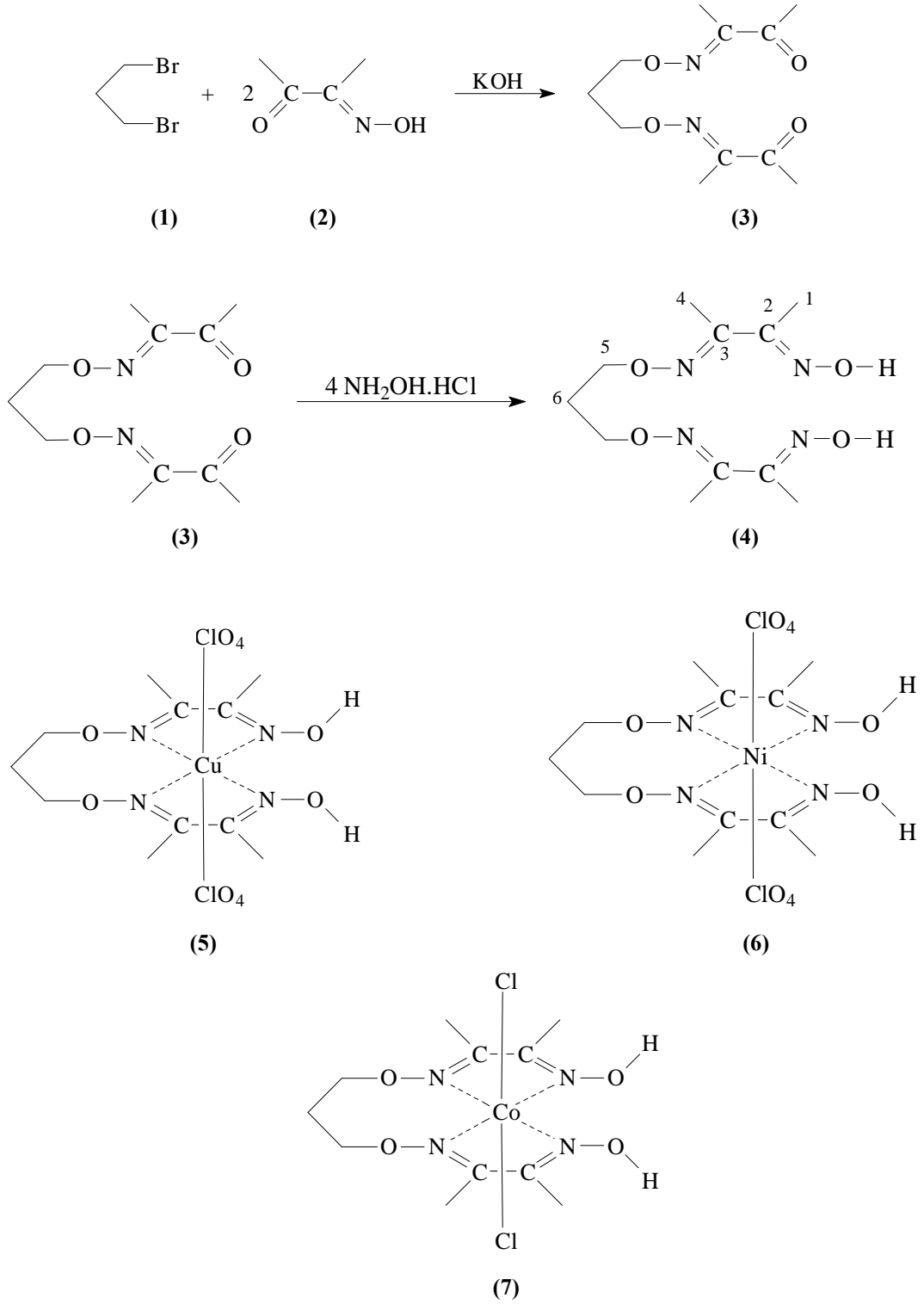
- Mokhir, A., Kramer, R., Voloshin, Y., Z. ve Varzatskii, O., A., 2004. Synthesis and DNA Binding Properties of Dioxime-peptide Nucleic Acids Bioorg.- Med. Chem. Let., 14, 2927-2930.
- Moody, B., 1991. *Comperative Inorganic Chemistry*, Chapman and Hall, 3, USA.
- Murari, S., K., Sriharsha, S., N., Shashikanthb, S. ve Vishwanatha, B., S., 2004. Synthesis of Benzophenone Oxime Analogues as Inhibitor of Secretory Phospholipase A2 with Anti-inflammatory Activity, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 14, 2423-2425.
- Murman, R., K., 1965. *Inorganic Complex Compounds*, Chapman-Hall Ltd., London.
- Nakamura, A., Konishi, A. ve Otsuka, S., 1979. Cobalt(II) and Some Other Transition Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands Derived from D-Camphor and L-Piene, J. Chem Soc. Dalton, 488-495.
- Nesmeyanov, A., N. ve Nesmeyanov, N., A., 1976. *Fundamentals of Organic Chemistry*, Moscow Mir Published, 2, 166, Moscow.
- Nomkoko, E., T., Jackson, G., E. ve Nakani, B., S., 2003. Inorg. Chem. Comm., 6, 335-338.
- 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.
- Oskay, E., 1990. *Organik Kimya*, Hacettepe Üniversitesi Yayını, Ankara, A-62, 278 s.
- Ölmez, H. ve Yılmaz V., T., 1998. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, Furkan Kitabevi, Samsun.
- Ölmez, H. ve Yılmaz V., T., 2004. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, Furkan Kitabevi, 3, Samsun.
- Özcan, E., 1985. Yeni vic-Dioksim Türevlerinin Sentezi ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) klorür Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üni., Fen Bilimleri Ens., Konya.
- Panja, P., K., Bala, S. ve Pal, C., 1991. Infrared Spectroscopic Studies of Dimethylglyoxime Chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II)., J. Of Molecular Structure, 249, 277.
- 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.

- Petree, E., Nabors, H. ve Grace., B., J., C., 1978. Non Explosive Glyoxime Compositions, United State Patent, 4, 106-927.
- Petrucci, R., H. ve Harwood, W., S., 1995. General Chemistry, 792-893.
- Petrucci, R., H. ve William, S., H., 1999. Chemistry, Macmillian Publishing Company, 6, USA.
- Prushan, M., J., 2001. Thioether-oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II), Doktora Tezi, Drexel University, Philadelphia.
- Purtaş, F., 2006. Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Ramesh, P., Subbiah Pandi, A., Jothi, P., Revathi, C. ve Dayalan, A., 2008. Acta Cryst. 64, 300.
- Ranise, A., Bondavalli, F., Bruno, O., Schenone, P., Faillace, G. ve Coluccino, A., 1990. Omega-Dialkylaminoalkyl Ethers of 3-Exo-dialkylamino-(Z)-Camphoroximes with Antiarrhythmic and Local Anesthetic Activities, II Farmaco, 45, 2, 187-202.
- Reinhardt, G., Seebach, M., Simandi, L. ve Basenyei, G., 2002. Unt. Stat. Patt. Appl. Publ., 0165110.
- Sacconi, L., 1968. Transition Met. Chem., 61, 943.
- Saha, B., G., 1992. Fundamentals of Nuclear Pharmacy, Springer Verlag, 4.
- Sarıgül, S., 1990. Yeni Ftalosiyenin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Serbest, K., Çolak, A., Güner, S. ve Karaböcek, S., 2001. Transition Met. Chem., 26, 625.
- Serin, S. ve Bekaroğlu, Ö., 1983. Synthesis and Complex Formation of Streoizomers of 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)imidazoline., Z. Anorg. Allg. Chem., 496, 197-204.
- Serin, S., 1980. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Serin, S., 1983. 1,3-Difenil-2-Thioksa-4,5-Bis(Hidroksimino 1,2,4,5-Tetrahidro) İmidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Sharma, Y., S., Pandey, H., N. ve Mathur, P., 1994. Polyhedron, 13, 3111.
- Sheldrick, G., M., 2008. Acta Crystallogr., A64, 112.

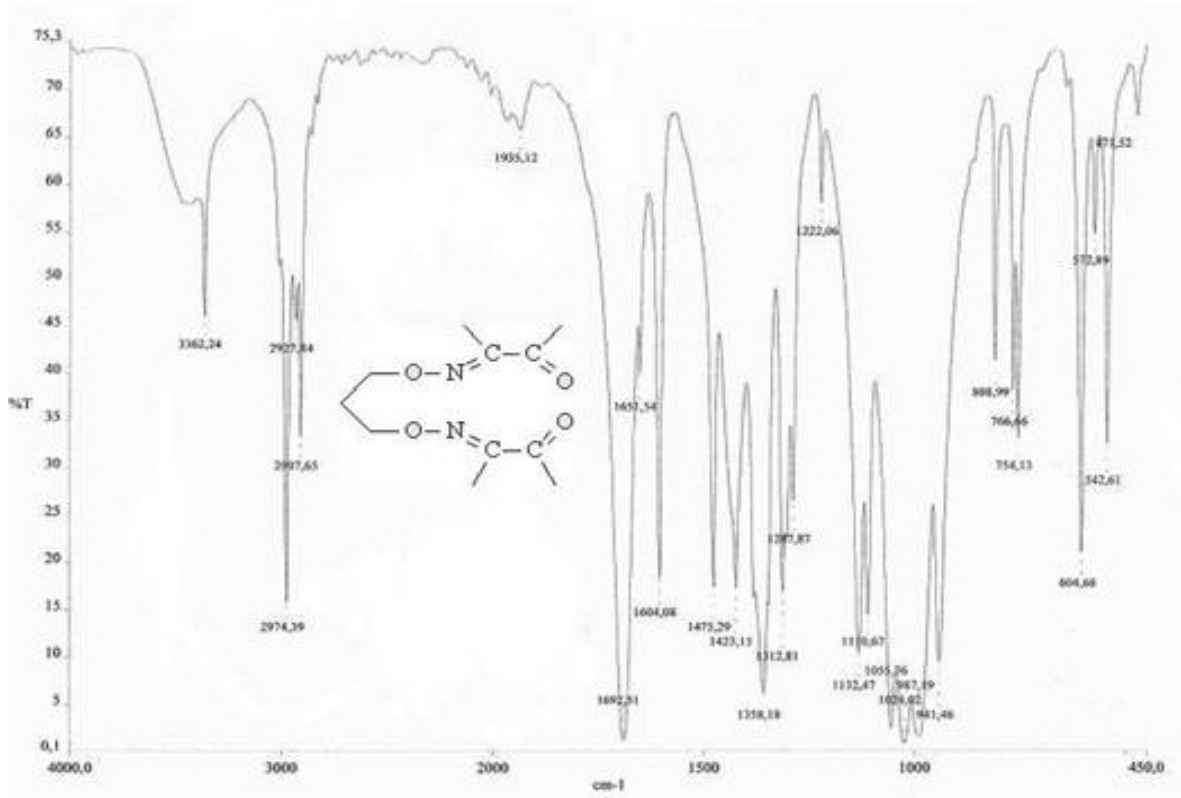
- Shen, X., J., Xiao, L., P. ve Xu, R., R., 2005. Acta Cryst., 61, 1185.
- Sikder, A., K., Pandey, K., S., Jaiswal, D., K., Dube, S., N., Kumar, D., Husain, K., Bhattacharya, R. ve Das Gupta, S., 1992. The 3,3'-bis-pyridinium Mono-oximes as Antidotes Against Organophosphorous Intoxication., Journal of Pharmacy and Pharmacology, 44, 12, 1038-1040.
- Simay, A., Prokai, L. ve Bodor, N., 1989. Oxidation of Aryloaminoalcohols with Activated Dimethylsulfoxide, a Novel C-N Oxidation Facilitated by Neighboring Group Effect, Tetrahedron, 45, 13, 4091-4102.
- Singh, R., B., Garg, B., S. ve Singh, R., P., 1979. Oximes as Spectrophotometric Reagentsa Review, Tetrahedron, 26, 425-44.
- Smith, A., G., Tasker, P., A. ve White, D., J., 2003. The Structures of Phenolic Oximes and Their Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 241, 61-85.
- Smith, P., A., S., 1966. The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, 2, 2, New York.
- Spek, A., L., 2005. PLATON-A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, Netherlands.
- Şahin, S., 2006. Bazı Fenilglioksimlerin Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tekeli, S., Kahya, E. ve Dosay, M., 2001. Bilim Tarihine Giriş, Nobel Basımevi, Ankara.
- Thompson, M., C. ve Busch, D., E., 1963. Reactions of Coordination Ligands VI, J. Am. Chem. Soc., 86, 213.
- Tunalı, N., K. ve Özkar, S., 1993. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara.
- Tüzün, C., 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı, Palme Yayıncılık, 331, Ankara.
- Ungnade, H., E., Fritz, G. ve Kissinger, L., W., 1963. Tetrahedron, 19, 235-248.
- Unterhalt, B. ve Ghorı, 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.
- WHO, 1982. Metal Complexes May be Beter Anticancer Drugs, Chem. and. Eng., News., 36, April 19.

- Willet, R., D. ve Gatteschi, D., 1985. Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems, Kahn, O., Eds, NATO ASI Series, Reidel, 140, Dordrecht.
- Wipf, P., Fletcher, J., M., ve Scarone, L., 2005. Microwave Promoted Oxazole Synthesis: Cyclocondensation cascade of Oximes and Acyl Chlorides, Tetrahedron Letters, 46, 5, 463-5466.
- Yakuphanoglu, F. ve Sekerci, 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.
- Yashunsky, D., V., Morozova, Y., V. ve Ponomarev, G., V., 2001. Chemistry of Metal Complexes of Oximes of Mesoformylporphyrins. Oxidative Cyclization to Metal Complexes of Hydroxy- 1,2-Oxazinochlorins Chemistry Of Heterocyclic Compounds, 3, 37.
- 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.

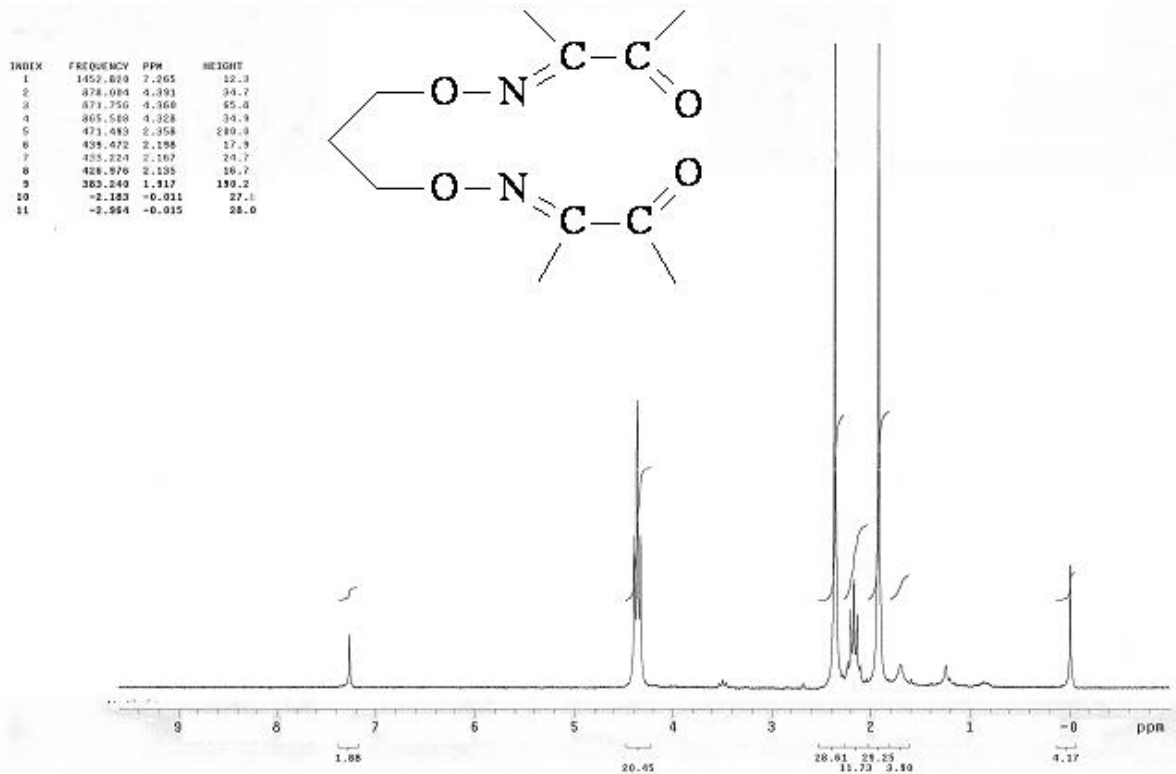
## 7. EKLER



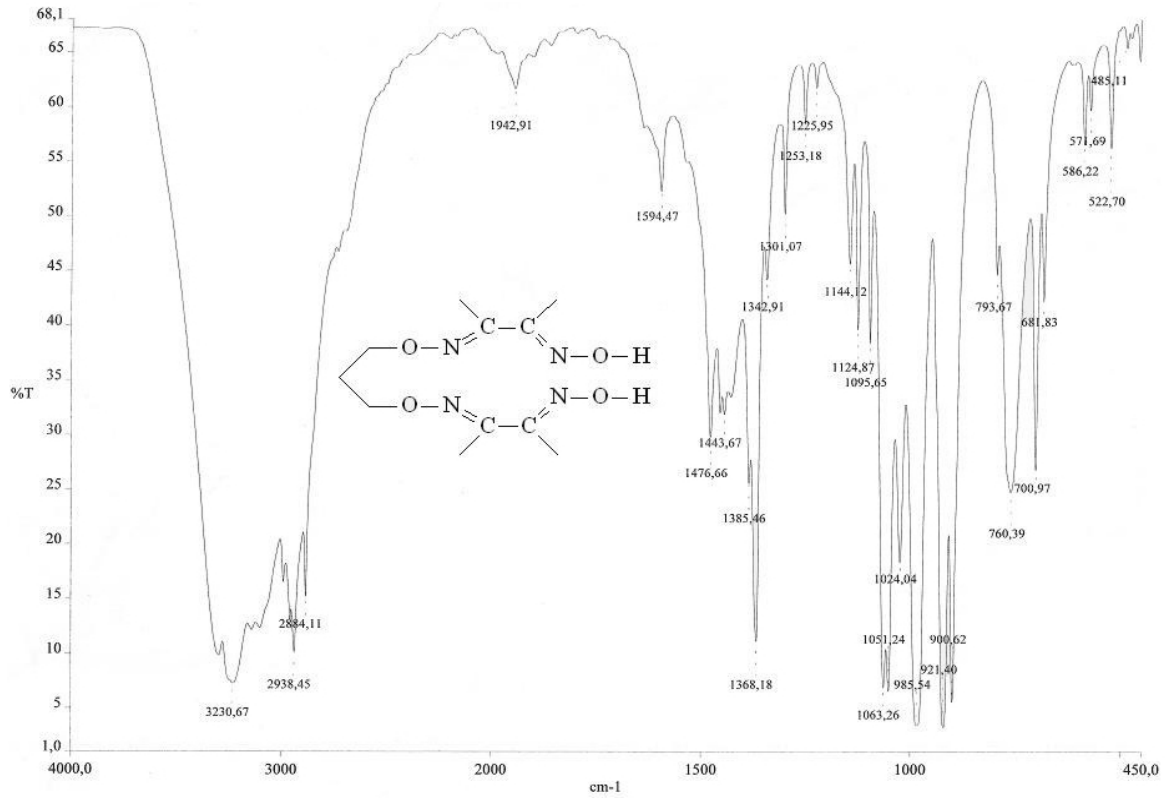
Ek Şekil 1. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon şeması



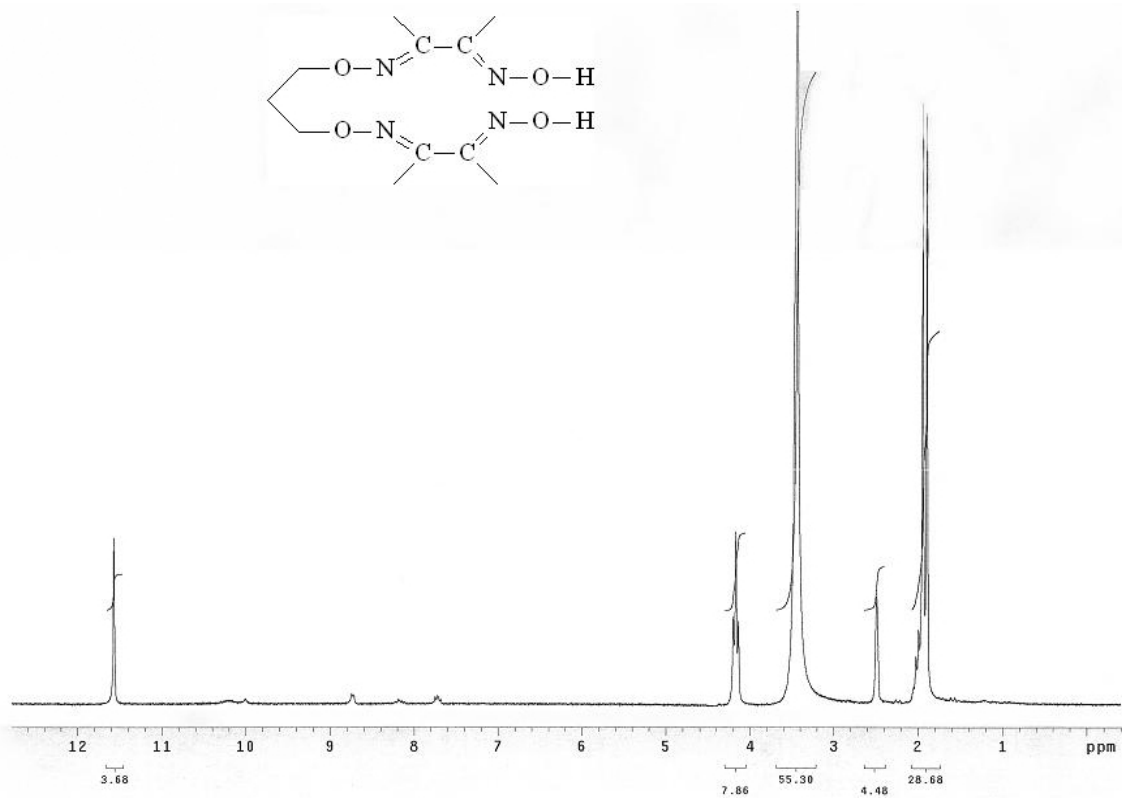
Ek Şekil 2. Dion bileşiğinin (3) IR spektrumu



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

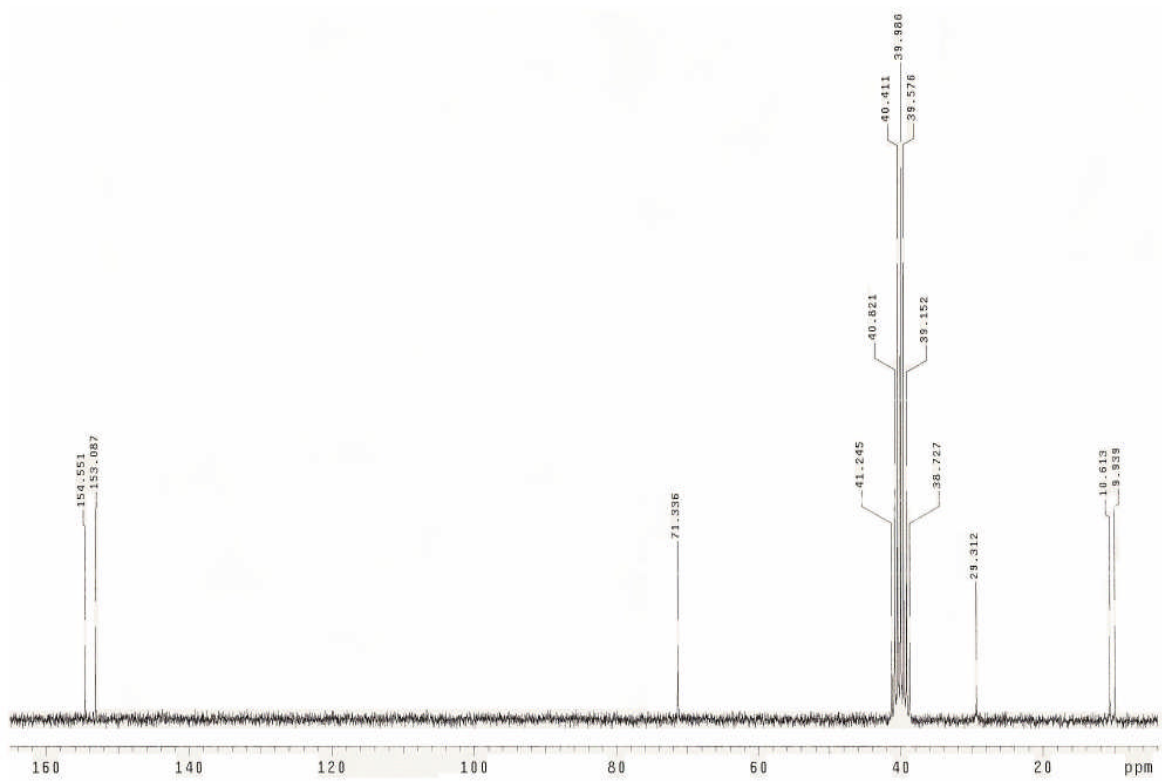


Ek Şekil 4. Ligantın (4) IR spektrumu

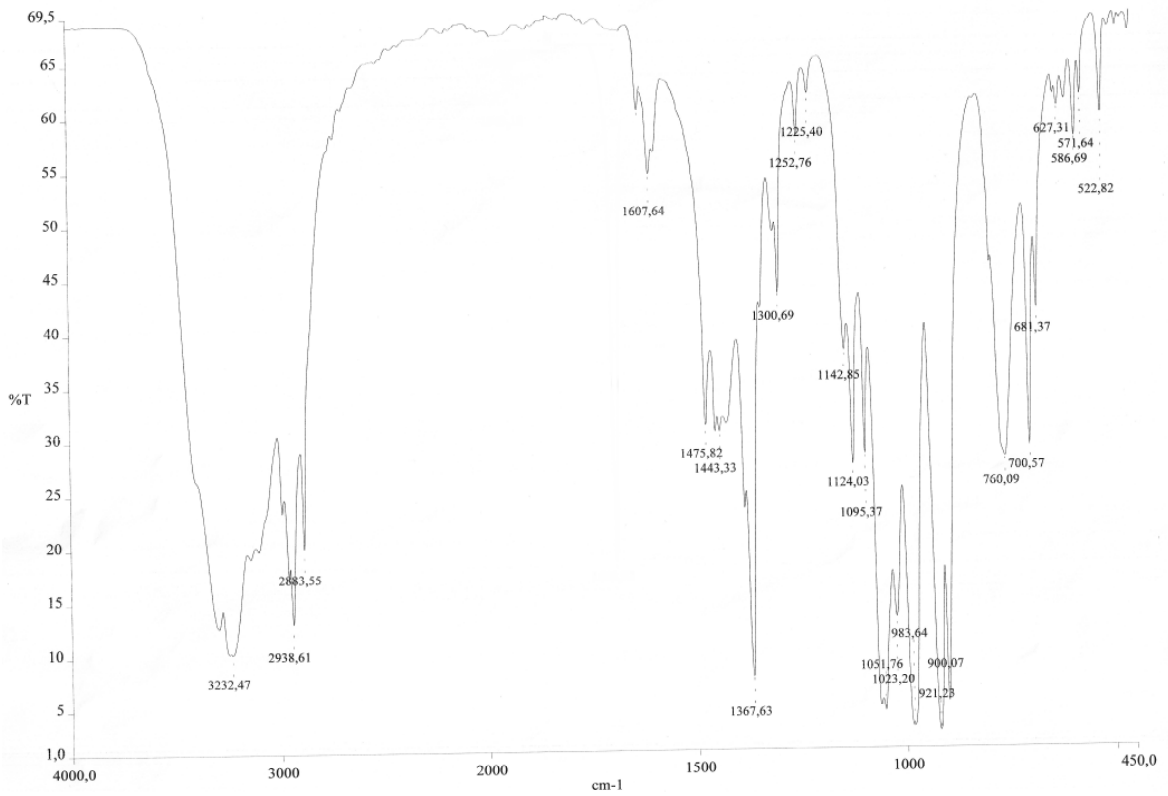


Ek Şekil 5. Ligantın (4) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

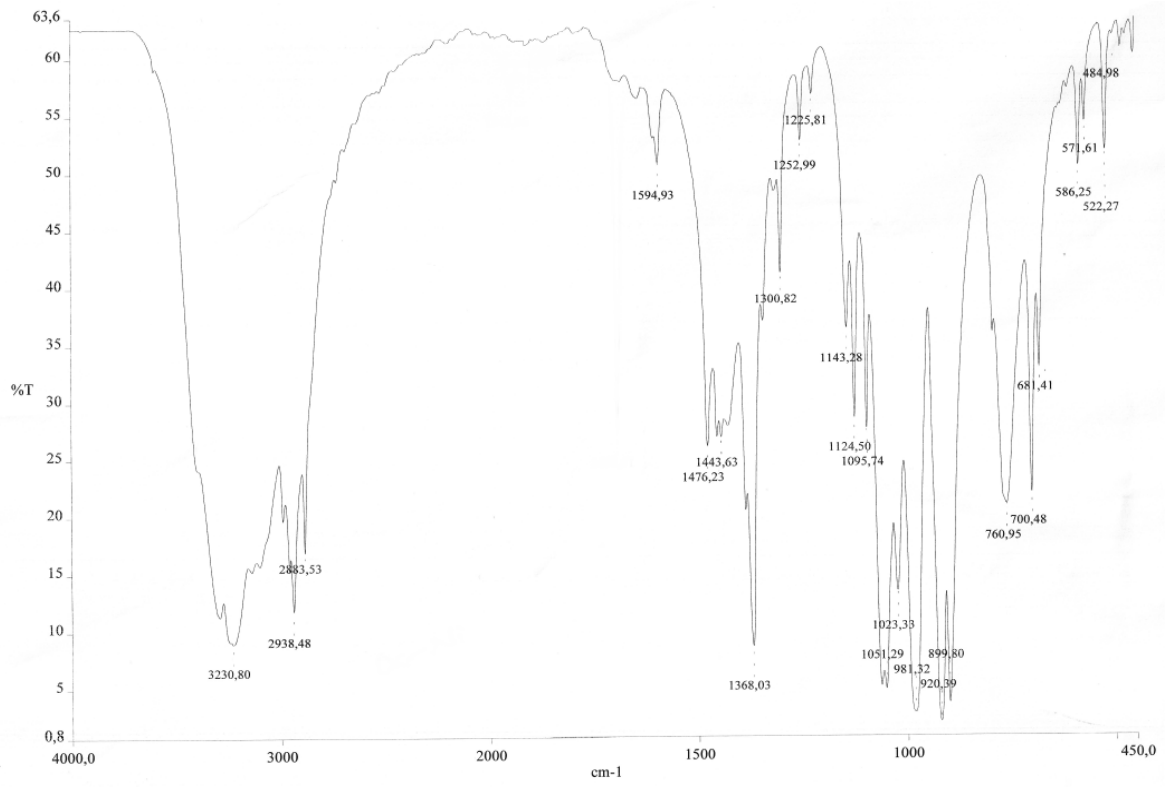




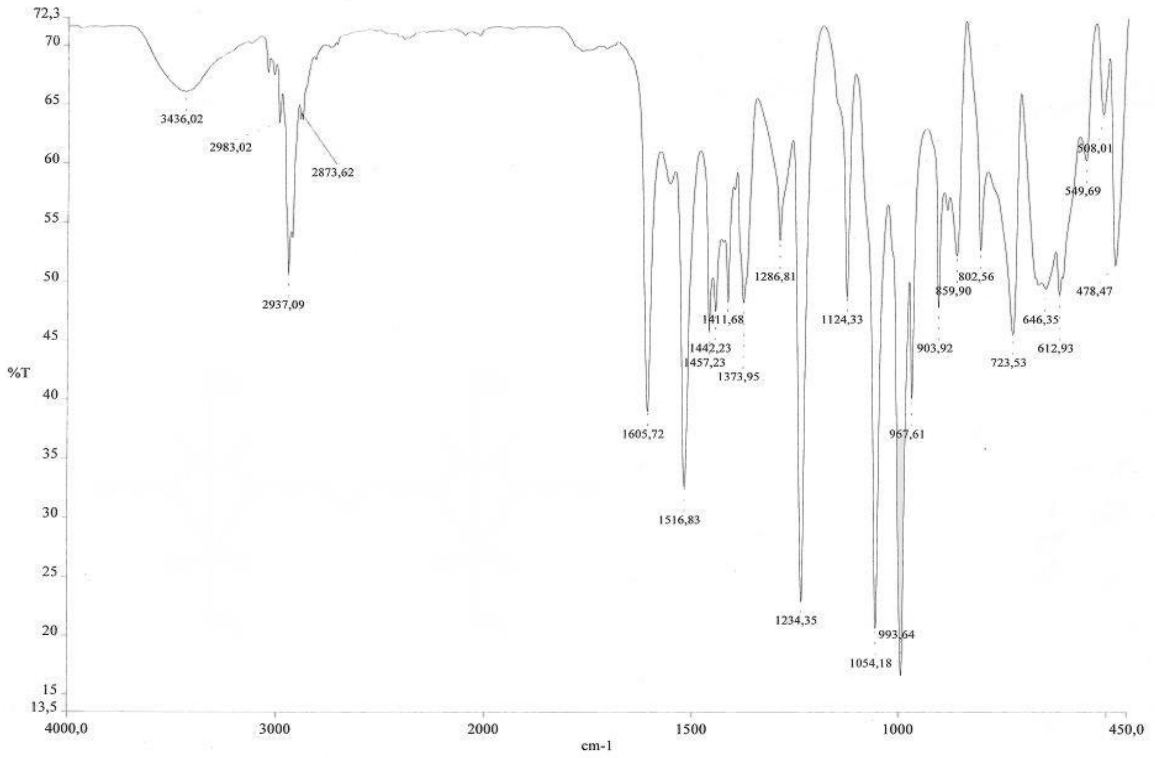
Ek Şekil 6. Ligantın (4)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Ek Şekil 7. Cu(II) kompleksinin (7) IR spektrumu



Ek Şekil 8. Ni(II) kompleksinin (7) IR spektrumu



Ek Şekil 9. Co(II) kompleksinin (7) IR spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2008'de Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2008 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalında Yüksek Lisansa başladı. Orta derecede İngilizce bilmektedir.