

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI OKSİM VE SCHIFF BAZLARI İLE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Yüksek Kimyager Aşgöl KÜÇÜKDURLU**

**ŞUBAT 2010**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI OKSİM VE SCHİFF BAZLARI İLE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

**Yüksek Kimyager Aslıgül KÜÇÜKDURLU**

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08.01.2010  
Tezin Savunma Tarih : 08.02.2010**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU**

**Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halit KANTEKİN**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hümevra BATI**

**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU**

**Trabzon 2010**

## ÖNSÖZ

Doktora tezimi yöneten, araştırmalarırna yön veren ve bütün çalışmalarım boyunca her türlü desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK 'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK 'e de teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eşime ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aslıgöl KÜÇÜKDURLU  
Trabzon 2010

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER .....	III
ÖZET .....	IX
SUMMARY .....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	XI
TABLolar DİZİNİ .....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XV
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları .....	3
1.2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Genel Kullanım Alanları .....	3
1.2.2. Vücutta Biriken Zararlı Metallerin Şelat Yapıcılarla Uzaklaştırılması .....	4
1.2.3. Kanser Tedavisinde Kullanılan Platin Bileşikleri .....	4
1.3. Oksimler .....	5
1.3.1. Oksimlerin Genel Özellikleri .....	7
1.3.2. Oksimlerin İsimlendirilmesi .....	9
1.3.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri .....	12
1.3.4. Oksimlerin Sentezi .....	14
1.3.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan .....	14
1.3.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonlarından .....	14
1.3.4.3. Nitrozolama Metoduyla .....	14
1.3.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden .....	15
1.3.4.5. Olefinlere NOCI Katılmasıyla .....	15
1.3.4.6. Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi .....	15
1.3.4.7. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Sentezi .....	16
1.3.4.8. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla .....	16
1.3.4.9. Kloralhidrat ile Hidroksilamin Reaksiyonundan .....	17

1.3.5.	Oksimlerin Reaksiyonları .....	17
1.3.5.1.	Oksimlere Isı ve Işık Etkisi .....	17
1.3.5.2.	Oksimlere Asitlerin Etkisi .....	17
1.3.5.3.	Beckmann Çevrimi Reaksiyonu .....	18
1.3.5.4.	Oksimlerin İndirgenmesi .....	18
1.3.5.5.	Oksimlerin Yükseltgenmesi .....	19
1.3.5.6.	Alkilleme Reaksiyonları .....	19
1.3.5.7.	Açilleme Reaksiyonları .....	19
1.3.5.8.	Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları .....	20
1.3.6.	Oksimlerin Kompleksleri .....	21
1.3.6.1.	Monooksimler .....	23
1.3.6.1.1.	Karbonil Oksimler .....	23
1.3.6.1.2.	Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) .....	23
1.3.6.1.3.	İmin Oksimler .....	24
1.3.6.1.4.	Pridin Oksimler .....	24
1.3.6.1.5.	Hidroksi Oksimler .....	25
1.3.6.2.	Dioksimler .....	25
1.3.6.2.1.	Halkalı Dioksimler .....	26
1.3.6.2.2.	Halkalı Olmayan Dioksimler .....	27
1.3.7.	Oksimler ve Metal Komplekslerinin Diğer Reaksiyonları .....	27
1.3.8.	Oksimlerin Kullanım Yerleri .....	33
1.3.8.1.	Tıpta Kullanılan Oksimler .....	35
1.3.8.2.	Tarımda Kullanılan Oksimler .....	36
1.3.8.3.	Deterjan Üretiminde Kullanılan Oksimler .....	36
1.3.8.4.	Boya ve Pigment Olarak Kullanılan Oksimler .....	37
1.3.8.5.	Polimer Olarak Kullanılan Oksimler .....	37
1.3.9.	Oksimlerin Spektroskopik Değerleri .....	37
1.3.9.1.	UV-VIS .....	37
1.3.9.2.	Infrared .....	39
1.3.9.3.	<sup>1</sup> H-NMR .....	41
1.3.9.4.	<sup>13</sup> C-NMR .....	43
1.3.9.5.	Manyetik Suseptibilite .....	44

1.3.9.6.	Elektron Spin Rezonans (ESR) .....	44
1.3.9.7.	X-Işınları .....	45
1.4.	Schiff Bazları ve Özellikleri.....	46
1.4.1.	Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri .....	50
1.4.2.	Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı .....	50
1.4.3.	Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri .....	51
1.4.4.	Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi .....	52
1.4.5.	Schiff Bazlarının Geometrik İzomeri .....	53
1.4.6.	Schiff Bazlarının Sınıflandırılması.....	59
1.4.7.	Schiff Bazlarının Sentezi ve Mekanizması .....	61
1.4.7.1.	Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan .....	66
1.4.7.2.	Organometalik Bileşiklerin Nitrillerle Reaksiyonundan .....	67
1.4.7.3.	Organometalik Bileşikler ile C=N Bağlı Bileşiklerin Reaksiyonundan....	67
1.4.7.4.	Karbon Azot Bileşiklerinin İndirgenmesinden .....	68
1.4.7.5.	Aminlerin Yükseltgenmesinden .....	69
1.4.7.6.	Metal Amitlerin Reaksiyonundan.....	70
1.4.7.7.	Fenollerin ve Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksiyonundan.....	70
1.4.7.8.	Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyondan.....	71
1.4.8.	Schiff Bazları Oluşumunda Kondenzasyon .....	71
1.4.9.	Schiff Bazlarının Reaksiyonları .....	73
1.4.9.1.	Halka Kapanma Reaksiyonu .....	74
1.4.9.2.	İndirgenme Reaksiyonları .....	74
1.4.9.3.	Siklokatalıma Reaksiyonu .....	75
1.4.9.4.	Polimerleşme Reaksiyonu .....	75
1.4.9.5.	Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu .....	75
1.4.9.6.	Zn ve Haloesterlerle Reaksiyon .....	76
1.4.9.7.	HCN ile Reaksiyonu .....	76
1.4.9.8.	H <sub>2</sub> S ile Reaksiyonu .....	76
1.4.9.9.	Fosforanlarla Reaksiyonu .....	77
1.4.9.10.	Diazometanla Reaksiyonu.....	77
1.4.9.11.	Kenetlenme Reaksiyonları .....	78
1.4.9.12.	Alkollerle Reaksiyonları .....	78

1.4.9.13.	Tuz Oluşumu.....	79
1.4.9.14.	Hidroliz .....	79
1.4.9.15.	Aminlerin Katılması .....	81
1.4.9.16.	Alkolizasyon.....	81
1.4.9.17.	Alkilizasyon ve Açilizasyon .....	82
1.4.9.18.	Yükseltgenme.....	82
1.4.9.19.	Halojenleştirilmesi.....	83
1.4.10.	Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	84
1.4.10.1.	Dört koordinasyonlu Schiff Bazı-Metal Kompleksleri.....	92
1.4.10.1.1.	Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Sentezi .....	92
1.4.10.1.2.	Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası .....	93
1.4.10.1.3.	Schiff Bazlarının Cu(II) Kompleksleri .....	93
1.4.10.1.4.	Schiff Bazlarının Ni(II) Kompleksleri.....	94
1.4.10.2.	Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri .....	95
1.4.10.3.	Schiff Bazlarının Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri.....	100
1.4.11.	Schiff Bazları Kullanım Alanları.....	101
1.4.12.	Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	104
1.4.13.	Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri .....	105
1.4.13.1.	UV-Vis.....	105
1.4.13.2.	Infrared.....	105
1.4.13.3.	NMR .....	108
1.4.14.	Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi .....	108
1.5.	Metaller .....	110
1.5.1.	Nikel.....	110
1.5.2.	Bakır.....	113
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	117
2.1.	Araç Gereç .....	117
2.1.1.	Saflaştırma.....	117
2.2.	Kimyasallar .....	117
2.3.	Cihazlar .....	117
2.4.	Deneyler.....	118

2.4.1.	(2E,3E)-3-[(6-{{[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim (H <sub>2</sub> Pymdo) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	118
2.4.1.1.	(2E,3E)-3-[(6-{{[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim Sentezi .....	118
2.4.1.2.	(2E,3E)-3-[(6-{{[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim ile Bakır(II)Kompleksinin Sentezi ...	118
2.4.1.3.	(2E,3E)-3-[(6-{{[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim ile Dinükleer Bakır(II) Kompleksinin Sentezi .....	118
2.4.1.4.	(2E,3E)-3-[(6-{{[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim ile Trinükleer Bakır(II) Kompleksinin Sentezi .....	119
2.4.2.	2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim (H <sub>2</sub> L)Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	119
2.4.2.1.	2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim Sentezi .....	119
2.4.2.2.	2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim ile Dinükleer Bakır(II) Kompleksinin Sentezi .....	120
2.4.2.3.	2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim ile Dinükleer Nikel(II) Kompleksinin Sentezi .....	120
2.4.2.4.	2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim ile Tetranükleer Bakır(II) Kompleksinin Sentezi .....	120
2.4.2.5.	2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim ile Tetranükleer Nikel(II)-Bakır(II) Kompleksinin Sentezi .....	121
2.4.3.	2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon, (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	121
2.4.3.1.	2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon, (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) Ligandı Sentezi .....	121
2.4.3.2.	2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon ile Bakır(II) Kompleksi Sentezi .....	122
2.4.3.3.	2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon ile Nikel(II) Kompleksi Sentezi .....	122
2.4.4.	2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol, (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	122
2.4.4.1.	2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol Ligandının Sentezi .....	122
2.4.4.2.	2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol ile Bakır(II) Kompleksi Sentezi .....	123



2.4.4.3.	2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol ile Nikel(II) Kompleksi Sentezi .....	123
3.	BULGULAR .....	124
3.1	(2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim (H <sub>2</sub> Pymdo) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi.....	124
3.2.	2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim (H <sub>2</sub> L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	127
3.3.	2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon, (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	130
3.4.	2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol, (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	132
4.	TARTIŞMA .....	135
4.1.	(2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin -2-il)imino]bütan-2-on (H <sub>2</sub> Pymdo) ve Kompleksleri .....	135
4.2.	2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim (H <sub>2</sub> L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	137
4.3.	2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon, (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) Ligandı ve Komplekslerini.....	139
4.4.	2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol, (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	141
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER .....	143
6.	KAYNAKLAR.....	145
7.	EKLER.....	161
ÖZGEÇMİŞ		

## ÖZET

Yeni tip, üç ligand ve bunların kompleksleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, UV-Vis, kütle spektroskopisi çalışmaları ve manyetik moment ölçümlerinin kombinasyonları ile yapıları aydınlatıldı.

Komplekslerin geometrieleri manyetik ve spektroskopik veriler yardımı ile belirlendi. IR spektrumlarından ligandların dört dişli ligand olarak davrandığı gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Oksim, Schiff Bazı, Mono, Di, Tri ve Tetranükleer Bakır(II) ve Mono, Di, Tri ve Tetranükleer Nikel(II) Kompleksleri

## SUMMARY

### **(Investigation of Metal Complex of Some Oxime and Schiff Base)**

New type three ligand and their metal 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.

The geometries of the metal chelates were discussed with the help of magnetic and spectroscopic measurements. I.r. spectra show that the ligand acts in a tetradentate manner and coordinates.

**Key Words:** Oxime, Schiff Base, Mono, Di and Trinuclear Copper(II) and Mono, Di and Trinuclear Nickel(II) Complexes

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Kanser tedavisinde kullanılan bazı Pt(II) bileşikleri .....	5
Şekil 2. Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi .....	9
Şekil 3. Syn-benzaldoksim .....	10
Şekil 4. Anti-benzaldoksim .....	10
Şekil 5. Syn-p-tolilfenil ketoksim .....	11
Şekil 6. Syn- .....	11
Şekil 7. Amphi- .....	11
Şekil 8. Anti- .....	11
Şekil 9. Oksimlerin anti, amphi ve syn gösterimi .....	11
Şekil 10. Asetonoksimin bağı uzunlukları ve bağı açıları ve Asetonoksimin trimer yapısı.....	12
Şekil 11. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri .....	23
Şekil 12. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H, CH <sub>3</sub> ...) .....	23
Şekil 13. Nitrozofenol Ni(II) kompleksi .....	24
Şekil 14. İmin oksim ve metal kompleksi .....	24
Şekil 15. Pridin oksimlerin metal kompleksi .....	25
Şekil 16. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi .....	25
Şekil 17. amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri .....	26
Şekil 18. anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri .....	26
Şekil 19. Siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi .....	26
Şekil 20. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi .....	27
Şekil 21. $\alpha$ - $\beta$ doymamış oksimlerin, izoksazole dönüşümü .....	28
Şekil 22. Oksimlerin Pd katalizli alkillenme reaksiyonu .....	29
Şekil 23. Asetoksimin, Pt kompleksindeki allene katılma reaksiyonu .....	29
Şekil 24. Oksimlerin oksidatif deoksimasyon prosesi .....	30
Şekil 25. Oksidatif deoksimasyon prosesi .....	31
Şekil 26. Ketoksimin imine indirgenmesi reaksiyonu .....	31

Şekil 27.	Bir ketoksimin nitroso türevine dönüşümünü tepkimesi .....	33
Şekil 28.	<sup>99m</sup> Tc–Hekzemetil propilen aminoksim ve <sup>64</sup> Cu–3,3,9,9-tetrametil-4,8-diazaandekan-2,10-diondioksim komplekslerinin yapıları .....	35
Şekil 29.	2-hidroksi-4-metoksi-metilkalkon oksim ve Ni(II) kompleksi .....	38
Şekil 30.	$\alpha$ -Benzoil oksim Ti(IV) kompleksinin yapısı .....	41
Şekil 31.	Yapısında SH grubu bulunduran komplekslerin yapısı .....	50
Şekil 32.	Salisilaldehitten türeyen Schiff bazlarının kristal formları .....	52
Şekil 33.	Schiff bazlarının isimlendirilmesi .....	53
Şekil 34.	Salisilaldiminin syn-izomeri .....	53
Şekil 35.	Crown eter içeren ve orto–OH grubuna sahip Schiff bazlarında fenol-imin keto-amin tautomerik dengesi .....	57
Şekil 36.	Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar .....	58
Şekil 37.	Schiff bazlarının stereokimyası .....	58
Şekil 38.	Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı .....	61
Şekil 39.	Schiff bazlarının sentezi .....	62
Şekil 40.	Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları .....	62
Şekil 41.	Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının etkisi .....	64
Şekil 42.	$\alpha$ -diketon olan asenaftakinon'un o-amino fenolle değişik şartlarda vermiş olduğu Schiff bazları .....	65
Şekil 43.	Para metoksi sübstitüentli diaril ketiminlerin rezonans yapıları .....	80
Şekil 44.	Orto ve para hidroksi sübstitüe diaril ketiminlerde tautomerizmi .....	81
Şekil 45.	Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali .....	92
Şekil 46.	Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları .....	96
Şekil 47.	Üç ve dört dişli salisilaldiminlerin iki ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları .....	97
Şekil 48.	Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi .....	99
Şekil 49.	Mokhles'in sentezlediği metal kompleksi .....	100
Şekil 50.	o-Aminobenzaldehit'in Ni(II) ile oluşturduğu kompleks .....	101
Şekil 51.	Transaminasyon reaksiyonu .....	109
Şekil 52.	Pridoksal (B-6 Vitamini) .....	109
Şekil 53.	H <sub>2</sub> Pymdo ligandının mononükleer Cu(II) ve dinükleer Cu(II) kompleksi .....	126
Şekil 54.	H <sub>2</sub> Pymdo ligandının trinükleer Cu(II) kompleksi .....	126
Şekil 55.	H <sub>2</sub> L ligandının dinükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksi .....	129
Şekil 56.	H <sub>2</sub> L ligandının tetranükleer Cu(II) kompleksi .....	129

Şekil 57.	H <sub>2</sub> L ligandının tetranükleer Cu(II)/Ni(II) kompleksi .....	129
Şekil 58.	H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ligandının mononükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksi .....	132
Şekil 59.	H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ligandının mononükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksi .....	134
Ek Şekil 1.	H <sub>2</sub> Pymdo ligandının IR spektrumu .....	162
Ek Şekil 2.	H <sub>2</sub> Pymdo ligandının <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	163
Ek Şekil 3.	H <sub>2</sub> Pymdo ligandının <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	164
Ek Şekil 4.	H <sub>2</sub> L ligandının IR spektrumu .....	165
Ek Şekil 5.	H <sub>2</sub> L ligandının <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	166
Ek Şekil 6.	H <sub>2</sub> L ligandının <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	167
Ek Şekil 7.	H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ligandının IR spektrumu .....	168
Ek Şekil 8.	H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ligandının <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	169
Ek Şekil 9.	H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ligandının <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	170
Ek Şekil 10.	H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ligandının IR spektrumu .....	171
Ek Şekil 11.	H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ligandının <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	172
Ek Şekil 12.	H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ligandının <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	173

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri .....	8
Tablo 2. Bazı vic-Dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri .....	8
Tablo 3. Oksim ve oksim eterlerinin <sup>13</sup> C-NMR değerleri (ppm) .....	43
Tablo 4. Schiff bazlarının UV-VIS Spektrumları .....	105
Tablo 5. Aromatik Schiff bazlarının C=N IR spektrumları (cm <sup>-1</sup> ) .....	106
Tablo 6. Schiff bazları ve diğer grupların IR Spektrumlarındaki frekansları .....	107
Tablo 7. Nikelin oksidasyon dereceleri ve sterokimyası .....	111
Tablo 8. Bakırın oksidasyon dereceleri ve sterokimyası .....	114
Tablo 9. H <sub>2</sub> Pymdo (3) <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (TMS /CDCl <sub>3</sub> ) .....	123
Tablo 10. H <sub>2</sub> Pymdo (3) ve bakır(II) komplekslerinin (4,5,6) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri .....	125
Tablo 11. H <sub>2</sub> Pymdo (3) ve bakır(II) komplekslerinin (4,5,6) IR değerleri (cm <sup>-1</sup> ) .....	125
Tablo 12. H <sub>2</sub> L (8) ve nikel(II) kompleksinin (10) <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (TMS /DMSO) .....	127
Tablo 13. H <sub>2</sub> L oksimin (8), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (9,10,11,12) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri .....	128
Tablo 14. H <sub>2</sub> L oksiminin (8), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (9,10,11,12) IR değerleri (cm <sup>-1</sup> ) .....	128
Tablo 15. H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (17) <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (TMS /CDCl <sub>3</sub> ) .....	131
Tablo 16. H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ligandının (17), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (18, 19) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri .....	131
Tablo 17. H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ligandının (17), bakır(II)/nikel(II) komplekslerinin (18, 19) IR değerleri (cm <sup>-1</sup> ) .....	132
Tablo 18. H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (22) <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (TMS /CDCl <sub>3</sub> ) .....	133
Tablo 19. H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ligandının (22), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (23,24) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri .....	133
Tablo 20. H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ligandının (22), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (23,24) IR değerleri (cm <sup>-1</sup> ) .....	134

## SEMBOLLER DİZİNİ

CDCl <sub>3</sub>	: Dötörökloroform
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etil Alkol
Et <sub>2</sub> O	: Dietileter
H <sub>2</sub> L	: 2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim
H <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	: 2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon
H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	: 2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol
H <sub>2</sub> Pymdo	: (2E,3E)-3-[(6-{{(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden} amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim
IR	: Infrared
MeOH	: Metil Alkol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Vic-dioksim	: Visinal Dioksim



## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

17. yüzyılın ortalarında (1660) filojiston (yanma) kuramının ortaya çıkmasıyla birlikte özellikle kimya alanında büyük bir gelişme gözlenmiştir. Bu kuram; demirin paslanması, solunum gibi temel kimyasal olaylara mantıklı açıklamalar getirmiştir. Bu açıklamalar ve açıklamalara ilişkin ispatlar 19. Yüzyıla kadar devam etmiştir. Kimya bugünkü anlamda sembolik dile, 19. yüzyılda Dalton'un atom ağırlığının şekillenmesine katkısı ve Mendeleev'in periyodik sınıflandırması ile yaklaşmıştır (Tekeli vd., 2001).

Kimya alanındaki bu hızlı gelişmeler kimyada yeni alt dalların; Organik ve Anorganik Kimyanın oluşmasını sağlamıştır. Koordinasyon kimyası da bu iki anabilim dalının kaynaşması sonucu ortaya çıkan yeni bir bilim dalıdır. Temelleri A. Werner (1866–1919) tarafından ortaya atılan koordinasyon kimyası yüzyıla yakın bir tarihe sahiptir (Serin, 1980). Koordinasyon kimyası, bir metal katyonunun organik veya inorganik gruplarla verdiği katılma ürünlerinin incelendiği genel bilim dalıdır. Bu ürünlerin oluştuğu sistemde genel bir kompleks yapıdan bahsedilir. Bu kompleks yapıda metal katyonu merkezde kabul edilir ve etrafındaki diğer yüklü yada yüksüz gruplar ligand olarak adlandırılır.  $Cl^-$  ve  $CN^-$  gibi yüklü iyonlar,  $H_2O$ ,  $NH_3$  ve en gibi yüksüz iyonlarda olabilir (Gup, 2006; Purtaş, 2006; Tekeli vd., 2001).

Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engelleyen valans bağ teorisi, nihayet asrın başlarında A. Werner tarafından aşılmış ve bir katyonun valans sayısından başka, bir de koordinasyon sayısının olabileceği gösterilmiştir. Bundan sonra G.N. Lewis tarafından valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamaları yapılmış ve N.V. Sidgwick tarafından da pek çok bileşiğin yapıları belirlenmiş ve böylece koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Ancak koordinasyon kimyası, teorik ve pratik gelişmesini 1945 yılından sonra yapmıştır. Bunun başlıca nedenleri L.Pauling'in bağlar teorisi, enstrümantal metodlarının gelişmesi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması olmuştur. Zira atom pilleri ve uzay projeleri çok saf metallere ve bileşiklere ihtiyaç gösteriyordu ve bunlar da ancak koordinasyon bileşikleri üzerinden elde edilebiliyordu. Bu bileşikler ilk defa Amerika Birleşik Devletleri ve Sovyetler Birliği tarafından ortaya atıldığından, koordinasyon kimyası esas olarak bu ülkelerde gelişmiştir.

Bunlar da atom pillerini ilk gerçekleştiren ve uzaya ilk giden ülkeler olmuşlardır (Gündüz, 1994).

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok alanda özellikle katalizör ve biyokimyasal aktivitelerinin önemi açısından araştırılmaya devam edilmektedir (Zhang vd., 2001; Canpolat ve Kaya, 2005). Koordinasyon bileşiklerinin, biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanılması, bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe daha da arttırmaktadır (Chakravorty, 1974). Bu nedenle büyük ölçüde üretilmekte ve yeni sentezlerinin yapılması konusunda da yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelatların sentezi için çok çeşitli metotlar mevcuttur. Seçilecek yöntem ve teknik elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır.

Dünyamızda doğal olarak sentezlenen ve biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pek çok koordinasyon bileşikleri mevcuttur ve çoğunun mekanizmaları dahi, tam olarak aydınlatılamamıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan, kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu; demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir magnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek olayları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar (Serin, 1980).

Koordinasyon kimyası; ligand karakterli maddeler ile merkezde bulunan metal atomu veya iyonundan meydana gelmektedirler. Kompleksleri meydana getiren sistemlerdeki metalin yükü, metalle etkileşime giren ligandın karakteri ve liganda ait atomlardaki elektronik konfigürasyon önemlidir (Jones, 2002; Tekeli vd., 2001).

Farklı dönör gruplara sahip ligand karakterli Oksim ve Schiff bazları anorganik, organik, analitik kimyada büyük öneme sahip olup teknikte, ilaç kimyasında, boyar madde, ince film, redoks aktif bileşik sentezi, endüstriyel ve biyokimyasal reaksiyonlardaki katalitik etkileri, lantanid komplekslerinin düşük toksik etki ve yüksek paramanyetiklikle birlikte luminescans (parlaklık, ışıltama) özelliği göstermesi ve daha birçok alanda

kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Gündüz, 1998; Yakuphanoglu ve Şekerci, 2005; Hall vd., 1980).

## 1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları

Asimetrik sentezlerde, enzim tepkimelerinde ve biyokimyasal olaylarda koordinasyon bileşiğinin oynadığı rol önemlidir. Koordinasyon bileşikleri laboratuvar dışında sanayinin birçok yerinde değişik amaçlarla kullanılır.

### 1.2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Genel Kullanım Alanları

Kimyada koordinasyon bileşikleri ve kompleks iyonlarla ilgili en önemli uygulama, çözünmeyen türlerin çözeltiye alınması ya da çözünen bir türün çöktürülmesidir.

Fotoğraf filmlerinde ışığa duyarlı AgBr suda çözünmez. Fakat tespit banyosunda  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ile AgBr'nin uzaklaştırılması, kompleks oluşumunun bir sonucudur.

Boksitin ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{NH}_2\text{O}$ )  $\text{SiO}_2$ , demir ve titan bileşiklerinden NaOH ile uzaklaştırılması  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  kompleksinin oluşumunu kapsar. Oysa diğer safsızlıklar bazın aşırısında çözünmez.

Gümüş ve altın gibi soy metallerin yükseltgen ortamda (havada)  $\text{CN}^-$  ile çözünmesi metalurjik yönden çok önemlidir. Metal iyonlarının çözünmesinde Zr(IV)/Hf(IV) ayrımı bilinen ayrımların en zorudur. Fakat tenoiltrifloroaseton ( $\text{CF}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-C}_4\text{H}_9\text{S}$ ) yardımı ile bu güçlük yenilebilmektedir.

Sulara sertlik veren Ca(II), Mg(II) gibi iyonlar sabunun kesilmesine neden olur. Sertliği önlemek amacı ile şelat yapıcı özellikteki sodyum tripolifosfat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) kullanılır.

Altı dişli EDTA veya Na tuzunun birçok uygulama yeri vardır; şarapta ve sıvı sabunlarda bulanıklığı gidermede,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin katalitik bozunmasını önlemede ve demir eksikliği olan topraklarda kullanılır.

Aktif bir metal olan alüminyum bazik ortamda su ile etkileşerek  $\text{H}_2$  verir. Açığa çıkan  $\text{H}_2$  gazının oluşturduğu basınç, yağ ve kirle tıkanan boruları açmak amacı ile kullanılır.

Dimetilglioksim (DMG) seçimli bir ligandır; amonyaklı ortamda yalnız Ni(II) ve Pd(II) ile etkileşir. Bu tepkime hem nitel hem de nicel analizler için uygundur.

### 1.2.2. Vücutta Biriken Zararlı Metallerin Şelat Yapıcılarla Uzaklaştırılması

Hg(II), Fe(II), Ni(II), Sr(II), Cu(II), Cs(I), As(III) zehirlenmelerinde şelat yapıcılar kullanılır.

Bu amaca uygun bileşiklerden birkaçı aşağıda görülmektedir.

$[Ca(edta)]_2^- NaS(C=S)N(C_2H_5)_2$  : Nadtc

$H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$  : trietilentetramin(trien)

$CH_2(SH)CH(SH)CH_2(OH)$  : Bal

$CH_3C(CH_3)(SH)CH(NH_2)COOH$  : D-Penisilamin

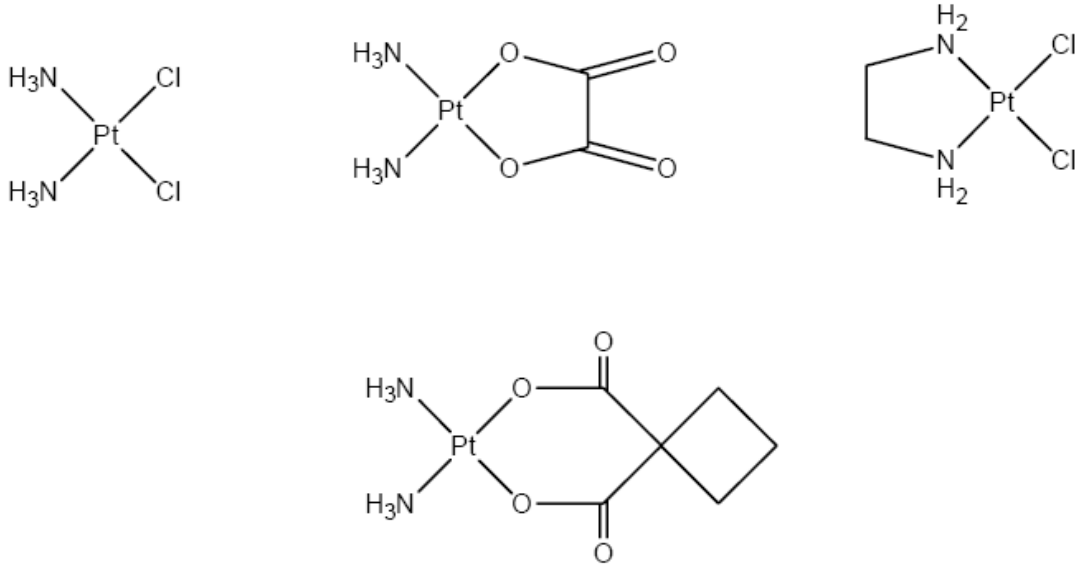
Bal= British antilewisit (2,3-dimerkaptopropanol)'daki SH grubları Hg(II) ve As(III) ile kuvvetli bağ oluşturur.

Buna karşın dokularda biriken radyoaktif plutonyumun uzaklaştırılması için edta önerilmektedir. Hemoglobun oluşumunu engellediği için, kurşun zararlı bir elementtir.  $[Ca(edta)]^{2-}$ , kurşun iyonu ile kararlı  $[Pb(edta)]^{2-}$  kompleksi verir ve kompleks idrarla vücuttan atılır.

Fakat biyolojik sistemlerin çalışması çok karmaşıktır ve seçimli ligand olmadıklarından, şelat yapıcılar +2 ve + 3 değerlikli bütün katyonlarla kompleks verirler. Başka bir deyişle yüksek oluşum sabiti biyolojik koşullarda yeterli bir garanti değildir; şelat yapıcılar kullanılırken dikkat edilmelidir (Kurtoğlu, 1999).

### 1.2.3. Kanser Tedavisinde Kullanılan Platin Bileşikleri

Şekil 1.'de görülen kimi Pt(II) bileşiklerinin kemoterapik özellik taşıdığı saptanmıştır.



Şekil 1. Kanser tedavisinde kullanılan bazı Pt(II) bileşikleri

Bu tür bileşiklerden ilki cis-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]' dir ve bunun trans izomeri etkisizdir. cis-platinin kemoterapik özelliği tesadüfen, 1964 yılında Rosenberg tarafından bulunmuştur. Yan ve toksik etkileri daha az olan metal bileşikler elde edebilmek için çalışmalar günümüzde de yoğun bir şekilde sürmektedir.

Bir izomerin etkili oluşu antitümör aktivitenin şelat yapma ile ilişkili olduğunu belirtmektedir. cis-izomerdeki iki klor atomu şelat yapıcı (DNA) tarafından kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Böylece hücre çoğalmasından sorumlu DNA molekülünün azot atomları Pt(II)'ye bağlanınca bu çoğalma özelliğini kaybetmektedir (Çetinkaya, 1993).

### 1.3. Oksimler

Oksim kelimesi oksi ve imin kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur (C=NOH). Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Oksimler azometin grubundan (C=N) dolayı zayıf bazik, hidroksil grubu (OH) bulundurması nedeni ile zayıf asidik özellik gösteren amfoter bileşiklerdir(Chakravorty, 1974). Alfred Werner, Haltzsch ile yaptığı çalışmasında oksimlerin gözlenen izomerizasyonunun nedeninin, C=N grubuna çeşitli gurupların bağlanmasından doğan farklı uzaysal düzenlenmeler olduğunu ileri sürmüştür. Oksimlerin geçiş metalleriyle verdikleri komplekslere ilk örnek 1905 yılında Rus kimyacı Chugaev

tarafından verilmiştir (Dimetilglioksim ve Nikel(II) tuzlarının reaksiyonu). Bu bileşikler visinal dioksimlerin ilk örnekleridir (Ungnade vd., 1963). Tanımlardan da anlaşılacağı gibi oksimler (-NOH) grubu bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşikler mono, di, tri veya tetra oksimler şeklinde gruplandırılabilir.

Oksimler biyolojik, analitik, anorganik ve endüstriyel kimyada kullanılmaktadır. Oksimler koordinasyon kimyası içerisinde ilk defa Werner tarafından tanımlansa da konuya ilişkin ilk çalışma 1890 yılında Hantzsch'ın doktora çalışmasıdır. Oksimler özellikle 1905 yılında Chugaev'in vic-dioksimleri tanımlamasıyla ve Tschuagef'in nikel'in gravimetrik analizinde dimetilglioksimi kullanmasından sonra koordinasyon kimyası içerisinde aktif hale gelmiştir ( Prushan, 2001; Constantinos vd., 2005).

Oksim ligandlarının değişik geometrileri ve substituentlerindeki düzen nedeniyle bu ligandlar üzerinde genişçe çalışılmaktadır. Ayrıca oksimler analitiksel belirteç olarak kullanabildikleri gibi, kimyasal işlemlerde de katalizör olarak kullanılır. Bununla birlikte dioksim ligandları geçiş metal ve başka iyonlar için başarılı bir sıralayıcı madde özelliğine de sahiptir (Köroğlu, 2006).

Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B<sub>12</sub> vitamini ve B<sub>12</sub> koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak kobalt atomu, kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur (Schrauzer ve Windgassen, 1987; Tan ve Bekaroğlu, 1983). Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi nedeniyle başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesi mümkün kılınmıştır (Peng vd., 1978, Goedken ve Peng, 1973).

MN<sub>4</sub> şeklinde bir çekirdek yapı oluşturan koordinasyon bileşiklerinin öneminden dolayı vic-dioksim kompleksleri fazlaca incelenmektedir. Diamino glioksimlerin kristal yapıları 1889 yılında bilinmesine rağmen ancak 1963 yılında tanımlanabilmiştir. Geçiş metalleriyle kombine olan polimerik maddelere ilginin arttığıda açıktır. Polimerik metal kompleksleri ilginç ve önemli karakteristik özellikler gösterir. Özellikle kataliz, yarı-iletkenler, ısıya dayanıklı maddeler ve gaz ayırıcıları alanlarında çok çalışılmaktadır (Köroğlu, 2006).

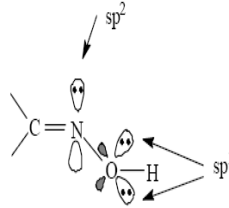
Vic-dioksimler, yumuşak asidik hidroksi grupları ve hafif bazik azometin (imin) gruplarının varlığından dolayı amfoterik ligandlar olup, merkezlerinde Kobalt(II), Kobalt(III), Paladyum(II), Bakır(II) ve Nikel(II) gibi geçiş metalleri olan atomlar kare

düzlem, kare piramit ve oktahedral geometrik yapıdaki bileşikleri meydana getirirler. Molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiş olan bu bileşiklerin yarı iletken özelliklerinden faydalanılabilir. Son zamanlarda manyetik etkileşimleri incelemek amacıyla iki hidrojen köprüsüyle süstitue olmuş metal komplekslerin çok çekirdekli bileşikleri elde edilmiştir (Köroğlu, 2006).

Vic-dioksimler ve bunların türevlerinin meydana getirdiği ligandlar çok önemli bir sınıf olup, geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bazı oksimlerden organik, analitik, anorganik, biyokimya ve endüstri kimyasında değişik amaçlarda genişçe yararlanılmaktadır (Köroğlu, 2006).

Vic-dioksim metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının ilk çalışma alanı olup, geçmiş yüzyıl boyunca geniş bir şekilde üzerinde araştırmalar yapılmıştır. O zamandan günümüze birçok makrosiklik ve  $BF_2^+$ -köprü oksimler sentezlenmiştir. Son zamanlarda metal içeren oksim komplekslerinin tıpta kullanılmasıyla birlikte, Teknesyum(V) ve Bakır(II)'nin oksimlerle oluşturduğu komplekslerde yaygın olarak beyinsel ve iç kalp zarını görüntüleyen madde olarak da kullanılır (Köroğlu, 2006).

Organik bir ligand olan oksimlerin yapısında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri aşağıda gösterilmiştir.



### 1.3.1. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler; genellikle renksiz, orta derece sıcaklıkta eriyen, suda az çözünen ve sadece molekül kütlesi küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan maddelerdir (Chakravorty, 1974).

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'te çözünür ve  $CO_2$  ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'ları 10.00–12.00 değerleri arasındadır (Hüseyinzade ve İrez, 1991).

Tablo 1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

Oksim	pKa
Asetonoksim	12.42
3-pentaonoksim	12.60
Asetaldehitoksim	12.30

Bunun yanında, oksimler yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, konsantre mineral asitlerde çözünürler, fakat su ile seyreltiklerinde çökerler. Böylece maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir.

Diklorogliksimler dışında diğer dioksim bileşiklerinin organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir. Benzaldehit oksim ve birçok süstitüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, syn-izomerlerinin anti-izomerlerden daha asidik oldukları syn- ve anti- benzaldehit oksimlerin pKa değerlerinin sırası ile 10.68 ve 11.33 olduğu belirlenmiştir (Bordwell ve Ji, 1992).

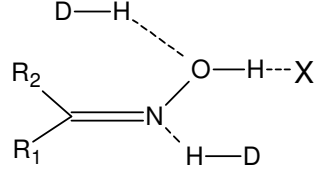
vic-Dioksim bileşiklerinde -NOH grupları komşu karbonlara bağlı durumdadırlar. Yapıda bulunan  $\alpha$ -keto grupları asit gücünü arttırdığı için, vic-dioksim kompleksleri, monooksim komplekslerine göre daha asidiktir. Bunların pKa'ları 7.00-10.00 arasında değişir. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin fark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

Tablo 2. Bazı vic-dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

Oksim	pKa
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



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

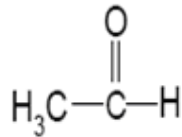


Şekil 2. Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi

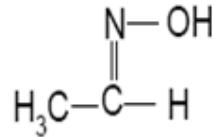
Oksimler yapılarındaki N ve O atomlarından dolayı iyi hidrojen bağı yapabilmeye özelliğine sahiptirler. Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilirler (Constantinos vd., 2005; Kukushkin vd., 1997; Prushan, 2001).

### 1.3.2. Oksimlerin İsimlendirilmesi

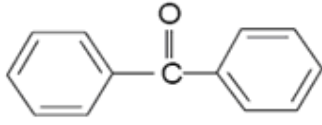
Oksimler; basitçe aldehitlerin ve ketonların hidroksilaminle oluşturdukları bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirmedir. Aldehitlerden ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehitlerin ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenir; asetaldoksim, benzofenonoksim, v.b. gibi. Bugün ana grup keton veya aldehit olmak kaydıyla oksimler, “hidroksiimino” eki ile de adlandırılmaktadırlar (Chakravorty, 1974).



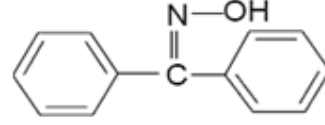
Asetaldehit



Asetaldoksim(Hidroksiiminoasetaldehit)



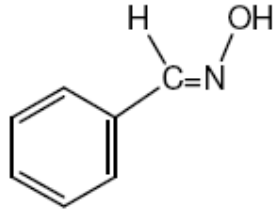
Benzofenon



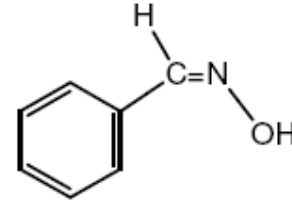
Benzofenonoksim (Hidroksiiminobenzofenon)

Oksimler, aldehit veya keton gruplarındaki oksijenin NOH ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Organik kimyada geometrik izomeri termlerinde kullanılan cis ve trans terimleri mono oksimlerde syn ve anti olarak verilmektedir (Köroğlu, 2006).

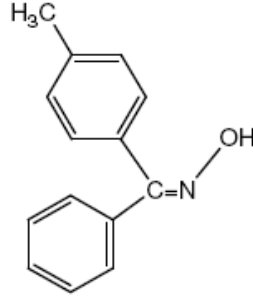
Bu durumda aldoksimlerde syn- yapısında, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğunda konfigürasyon anti- yapısındadır. Şekil 3.'de syn-, Şekil 4.'de anti-benzaldoksim gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan sübtütientlerin yerine göre seçilir. Şekil 5.' de syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksimi belirtmektedir (Constantinos vd., 2005).



Şekil 3. Syn-benzaldoksim

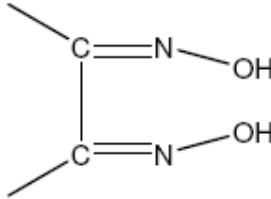


Şekil 4. Anti-benzaldoksim

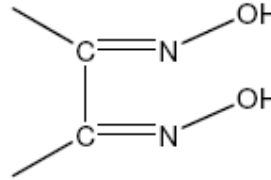


Şekil 5. Anti-fenil-p-tolil ketoksim

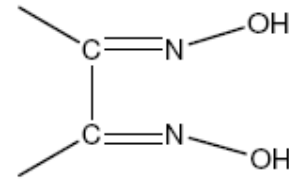
vic-dioksimlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirine göre konumlarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 6., Şekil 7. ve Şekil 8.).



Şekil 6. Syn-

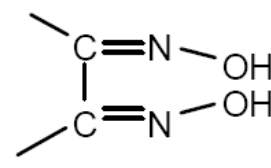
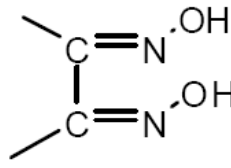
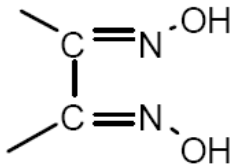


Şekil 7. Amphi-



Şekil 8. Anti-

Dioksimlerde ise yapının syn- ya da anti- olarak adlandırılması yapıdaki OH gruplarının birbirlerine göre konumlarına göre belirlenir. Buna göre anti-, amphi- ve syn- olarak adlandırılır (Kurtoğlu, 1999).

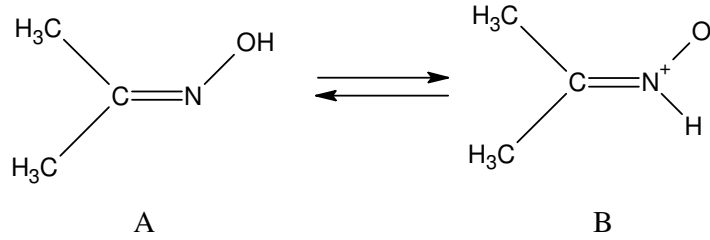


Şekil 9. Oksimlerin anti, amphi ve syn gösterimi

Oksimlerin geometrilerindeki bu değişiklik aynı R grubu ihtiva eden oksimin erime noktalarının farklılaşmasına sebep olmaktadır (Kukushkin vd., 2000; Serin, 1980).

### 1.3.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

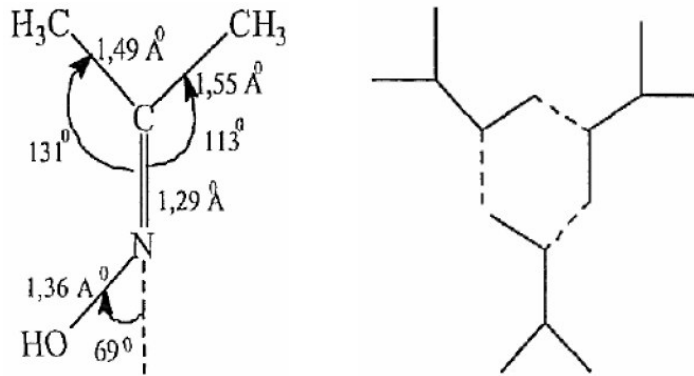
Oksimler, şekilde görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması B' nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır.

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Singh ve arkadaşları benzil- $\alpha$ -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ile bunların izomerleri ve dimetilglioksim içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve yapılarının aydınlatılmasında ince tabaka kromatografisi başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Singh vd., 1978).

Oksimlerin yapıları X-ışınları kristalografisi metodlarıyla incelenmiş ve asetonoksim için şekilde görülen değerler tayin edilmiştir. Ayrıca asetonoksim molekülleri arasında kuvvetli hidrojen bağı meydana geldiği ve kristal halde yapısının trimer olduğu gösterilmiştir.



Şekil 10. Asetonoksimin bağ uzunlukları ve bağ açıları ve trimer yapısı

Asetonoksimde atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları C=N çift bağının varlığında, karbon atomu iki farklı grup ihtiva ediyorsa geometrik izomeri mümkün olmaktadır (Smith, 1966). Asetonoksimde olduğu gibi karbon atomu aynı iki grubu bulundurduğundan, -OH'a göre anti durumundaki grubun bağ uzunluğu ve açı değerleri syn- durumundaki grubun değerlerinden farklı olmasına rağmen tek ürün elde edilmektedir.

Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti-yapısı, amfi-yapısına nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görülür. Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. Amphi ve syn-yapıları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben anti-yapısına dönüşebilmektedirler (Ertaş vd., 1987).

Dioksimlerin geometrik izomerleri arasındaki enerji farkı küçük olduğundan nadir olarak ayrı ayrı izole edilebilmektedirler. Syn- ve amphi-yapıları HCl ile reaksiyona girerek anti izomerlerinin tuzlarına dönüşürler (Nakamura vd., 1979). Nitekim bu güne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic-dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız anti- ve amphi- yapısı ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde, genellikle en karard olan anti-yapısı izole edilebilmiştir (Bekaroğlu, 1990). Diğer taraftan ditioferrosenopen grubu ihtiva eden vic-dioksimlerde, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle altılı bir halkanın oluşması, amphi-yapısının daha karard kıldığından, büyük oranda bu form elde edilirken eser miktarda anti-yapısına rastlanmıştır (Ertaş vd., 1987). Nitekim bu bileşiğin anti-formunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanında D<sub>2</sub>O ile kaybolan 13.28 ppm'deki (-OH) protonu, amphi- ve syn- yapılarına nazaran daha yüksektir (Ertaş vd., 1987; Papafil vd., 1956).

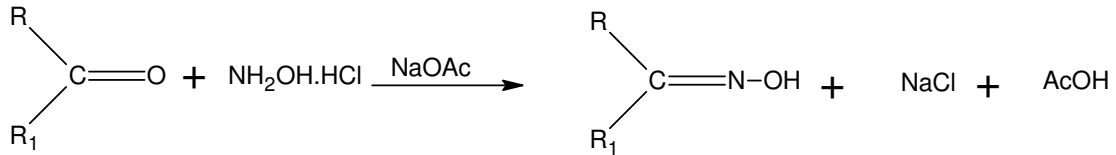
Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde genellikle en karard yapı olan anti-yapı izole edilebilmiştir. Anti-yapılarda erime noktaları, syn- ve amphi-yapılarına göre daha yüksektir. Benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde anti-benzildioksim için 273 °C, syn-benzildioksim için 206 °C ve amphi-benzildioksim için 166 °C olarak bulunmuştur. Karbon atomuna asimetrik grupların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine de neden olur. Anti-yapılar, amphi-yapılara göre daha asidiktir (Ertaş vd., 1987).

### 1.3.4. Oksimlerin Sentezi

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

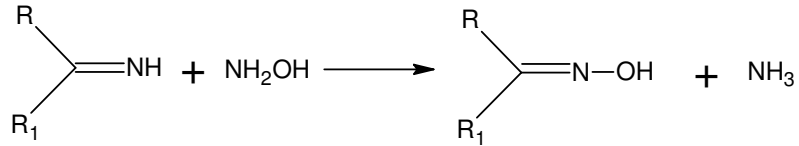
Oksimler genel olarak aldehit ya da ketonların uygun koşullarda hidroksil amin hidroklorür ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda ya da uygun mikrodalga altında gerçekleştirilir (Petree vd., 1978;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

Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır (Nakamura vd., 1979).



#### 1.3.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonlarından

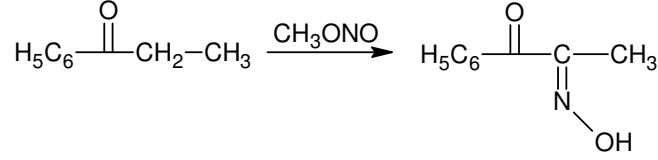
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler.



#### 1.3.4.3. Nitrozolama Metoduyla

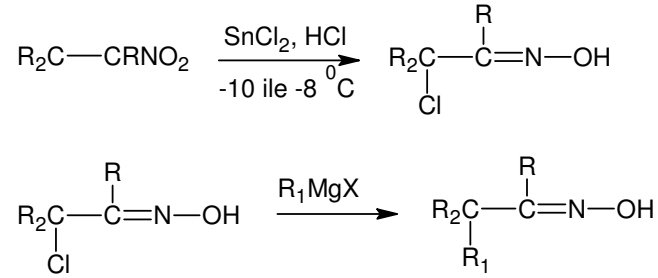
Bunun için C=N grubunda bulunan karbon atomuna karbon atomunu aktive edebilecek bir grubun bağlı bulunması gerekir. Buradaki karbon atomuna CO-OR, CHO,

COR, CONR', COO-, CN, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>OR gibi bir grup bağlı bulunmalıdır (Amarasekara, 2005).



#### 1.3.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Sodyum, kalay klorür, sodyum amalgamı, alüminyum amalgamı indirgen olarak kullanılarak nitrolu bileşiklerden oksim elde edilebilmektedir (Şekil 14) (Abiraj ve Godwa, 2004).

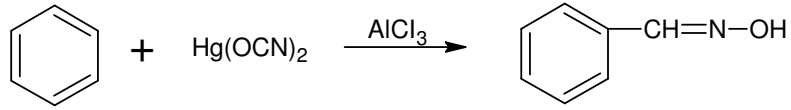


#### 1.3.4.5. Olefinlere NOCI Katılmasıyla

Olefinlere NOCI katılmasında önemli olan olefinin yapısında bulunan çift bağ üzerinde hidrojen olmamasıdır. Yapıda hidrojen yoksa oluşan kararlı yapı her zaman β-halonitroso bileşiğidir. Eğer yapıda hidrojen varsa tautomer yapıda oksim bileşiği oluşur (Constantinos vd., 2005).

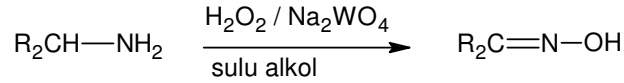
#### 1.3.4.6. Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi

Metotta tek basamakta reaksiyon gerçekleşmesine rağmen bu sentez oksim eldesinde pek kullanılmamaktadır (Serin, 1980).



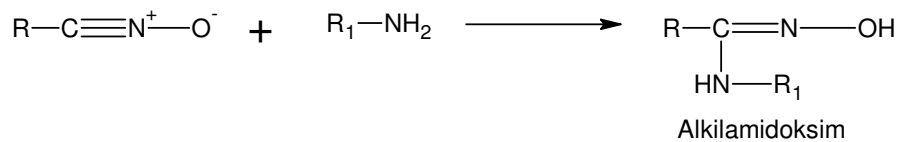
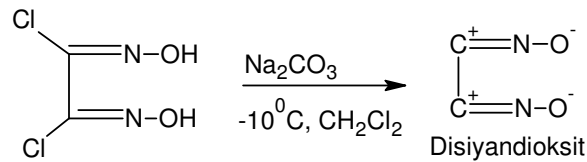
### 1.3.4.7. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Sentezi

Bu yöntem için hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ya da caros asidi ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin dışında ultraviyole ışığı altında aminlerin yükseltgenmesiyle uygun keton yapıları da oluşabilmektedir. Genellikle primer aminlerin yükseltgenmesi ile nitroso bileşikleri oluşmaktadır. Yapıda  $\alpha$  hidrojeni varsa tautomerik oksim bileşiği oluşabilmektedir. Ayrıca yapısında elementel oksijen bulunduran tungsten metalinin katalizör olarak kullanıldığı yükseltgeme işlemleriyle de oksim bileşikleri elde edilebilmektedir (Lijser vd., 2002; Armor, 1985).



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

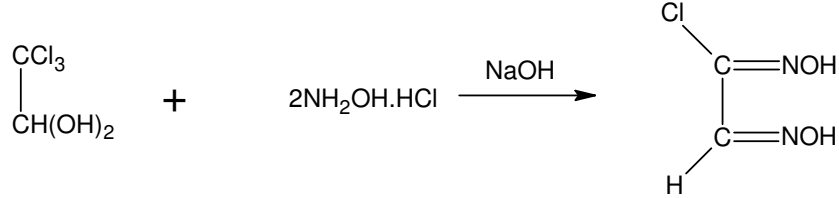
Siyanogen di N oksit katılma reaksiyonlarında bu maddenin çok kararlı olmaması ve hızlı bir şekilde patlayarak başka ürünlere dönüşmesinden dolayı tehlikeli bir metot olarak bilinmektedir (Grundman vd., 1965).





### 1.3.4.9. Kloralhidrat ile Hidroksilamin Reaksiyonundan

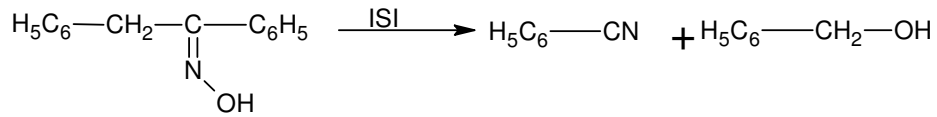
Vic-dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Britzinger ve Titzmann, 1952).



### 1.3.5. Oksimlerin Reaksiyonları

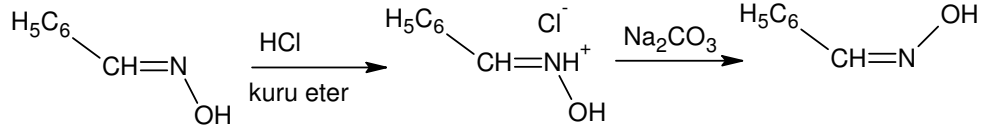
#### 1.3.5.1. Oksimlere Isı ve Işık Etkisi

Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve havaya maruz kaldıkları zaman bazı bozunmalar sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelebilir. Yüksek ısıda bozunmalara sebep olur. Benzofenonoksim ısı tesiriyle bozunduğunda; azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith, 1966).  $\alpha$  hidrojenler varlığında bozunma alkol ve nitrile ayrılma şeklinde olur.



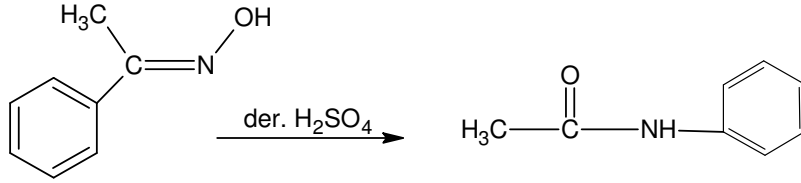
#### 1.3.5.2. Oksimlere Asitlerin Etkisi

Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve farklı geometrik izomerizasyon tuz oluşumunu takip eder. syn- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti-izomerlerini oluşturur.



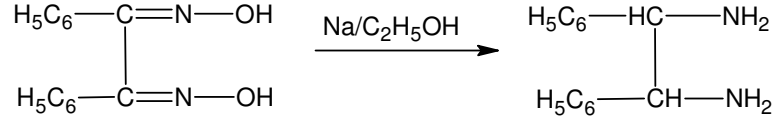
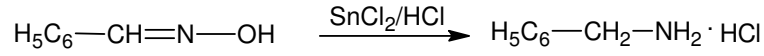
### 1.3.5.3. Beckmann Çevrimi Reaksiyonu

Oksimlerin, katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitler veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-süstitüe amidler meydana gelir. Örneğin, asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (Tüzün, 1999).



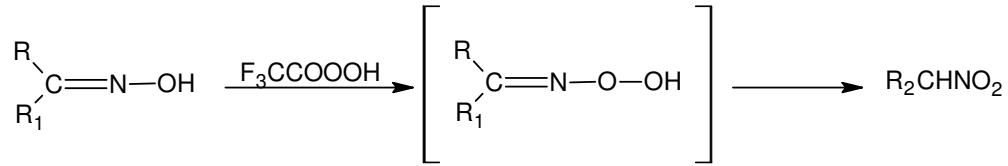
### 1.3.5.4. Oksimlerin İndirgenmesi

Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek primer aminlere kadar indirgenebilirler. Eğer reaksiyon hızlı değilse, reaksiyon esnasında primer aminle imin arasında bir denge oluşarak sekonder amin oluşabilmektedir. Kalay klorür ve kuru HCl, oksimleri yan reaksiyonlar oluşmaksızın imin hidroklorürlere kadar indirger. Raney Nikel'le indirgeme primer aminlere kadar olur. Çinko ile formik ve asetik asitler, nikel-alüminyum alaşımları, alkali ve eterli ortamdaki alüminyum amalgamı gibi reaktiflerle oksimler primer aminlere indirgenirler. Sodyum alkolat vic-dioksimleri diaminlere kolayca indirger. Bazı hallerde katalitik hidrojenleme ile oksimler hidroksil aminlere indirgenebilirler. Fakat oksimleri hidroksil aminlere indirgemek için kullanılan genel yol bunların diboranlarla olan reaksiyonlarıdır. Ketoksimler ise rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde ketiminlere indirgenirler.



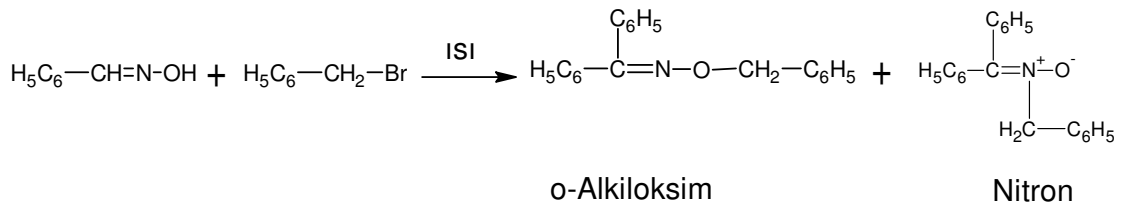
### 1.3.5.5. Oksimlerin Yükseltgenmesi

Oksimler kolayca oksitlenebilen maddeler değildirler. Fehling ve tollens reaktiflerini hidroliz edilmedikçe indirgemezler. Peroksitrifloro asetik asit ile ketoksimler nitroalkanlara çevrilirler.



### 1.3.5.6. Alkilleme Reaksiyonları

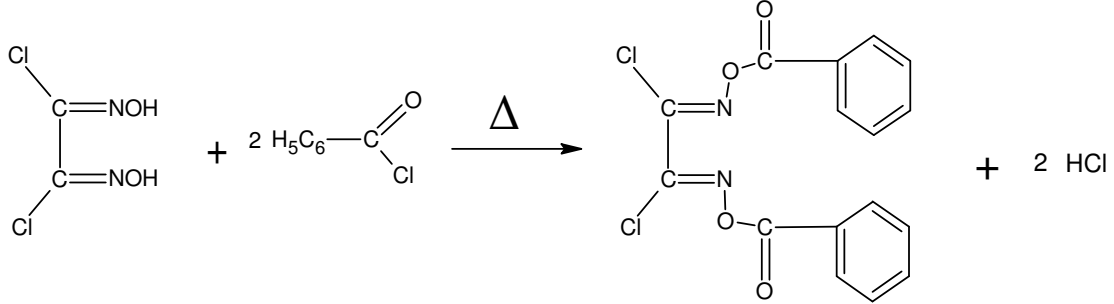
Oksimler alkil halejenürlerle o-alkil türevlerini oluştururlar (Şahin, 2006).



### 1.3.5.7. Açılma Reaksiyonları

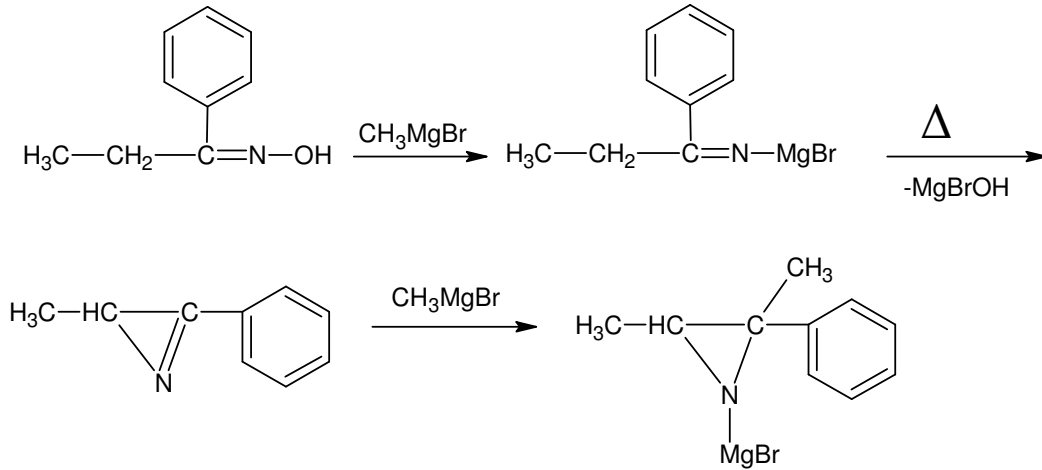
Açılma reaktifleri oksimlerle reaksiyon vererek o-açıl türevlerini oluştururlar. Bunlar genellikle kolay elde edilirler. Fakat açılma reaktifi kuvvetli asit karakteri

gösterirse bu reaksiyon daha zor gerçekleşir. Oluşan bu açıl türevleri çok kararsız bileşikler olduklarından bazik ortamda hidrolize uğrayarak oksimleri oluştururlar (Freeman, 1979).



### 1.3.5.8. Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları

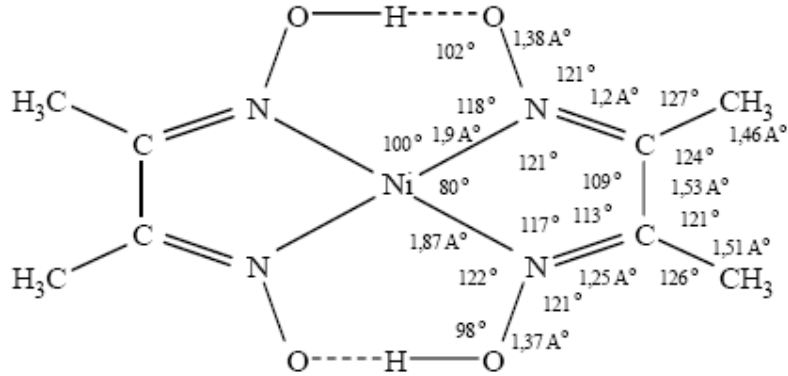
Oksimler Grignard reaktifleri ile reaksiyon verirler. Eğer  $\alpha$ -hidrojeni mevcut ise, aziridin magnezyum türevleri elde edilir (Smith, 1966).



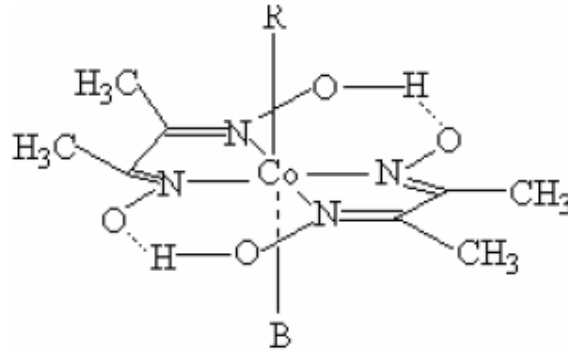
Ayrıca Grignard reaktifleri asetilenik ketoksim eldesinde de kullanılır. Oluşan bu oksimler izoksazollara halkalaşabilirler. Bu halkalaşma yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Bu nedenle oluşan ürün soğutucuda muhafaza edilmelidir.

### 1.3.6. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler geçiş elementleri ve alkali katyonlar ile kompleks verirler; bunların kararlılığı oksim yapısına ve katyona bağlıdır. Bazı basit oksimler ile demir klorür'ün renk reaksiyonu verdiği bilinmektedir. Bunlar analitik kimyada çöktürme ve renk testinde önemli uygulama alanları bulmuşlardır. Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905'te Tschugaeff tarafından nikel dimetilgliksim kompleksinin izole edilmesinden sonra başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerin kullanışını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilgliksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiği keşfeden kişidir.



Yine Tschugaeff tarafından 1907'de dimetilgliksimin Co(III) ile verdiği kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal bazı mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  olarak verilmiştir. Burada X; bir asit anyonu ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$  vb), B; bir organik veya organometalik bazı (pridin, imidazol, trifenilfosfin vb.) ifade eder. Bu kompleksler için önceleri açık bir formül verilmemesine rağmen yapının oktahedral olduğu tahmin edilmiştir. R: Alkil, aril veya  $\text{CN}^-$ , X vb. B: Pridin, trifenilfosfin, imidazol.



Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun aynen B<sub>12</sub> (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır. Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından bis (dimetilglioksimato) Kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekilde görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem yapı oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yapmak suretiyle sağlam bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapı komplekse öyle bir karalılık kazandırır ki kompleks bozunmadan kobalt(I) değerliğine kadar indirgemek mümkündür.

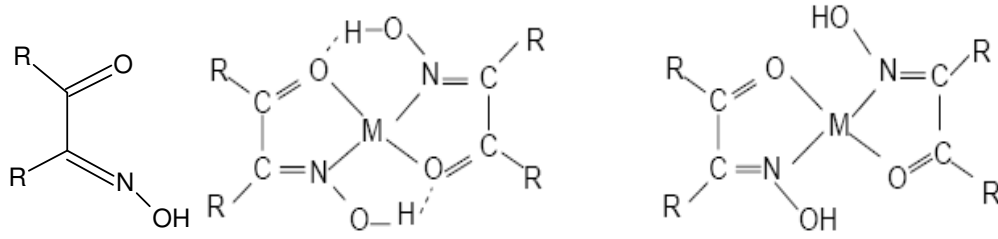
Böyle indirgenmiş kobalt taşıyan komplekse vitamin B<sub>12</sub> literatürüne uygun olarak kobaloksim denilmektedir. Azot atmosferinde NaBH<sub>4</sub> indirgemesiyle oluşan bu kompleks indirgenmiş B<sub>12</sub>'ye benzer reaksiyonlar vermektedir.

$\alpha$ -Dioksimlerin Nikel(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Nikel(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur.  $\alpha$ -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 bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genellikle baskınsa da bunun istisnaları da vardır.

### 1.3.6.1. Monooksimler

#### 1.3.6.1.1. Karbonil Oksimler

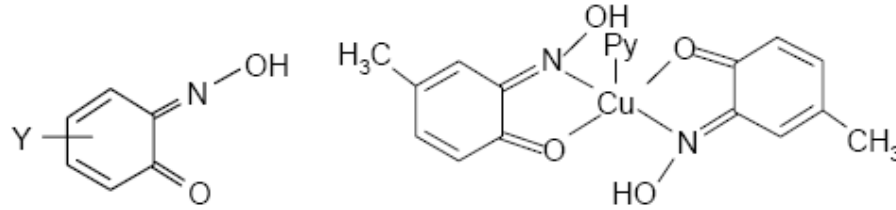
Karbonil oksimler, geçiş metallerinden Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile  $(LH)_2M$  şeklinde kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin yapıları, genellikle kare düzlem veya tetrahedraldir (Chakravorty, 1974).



Şekil 11. Karbonil oksimler ve tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

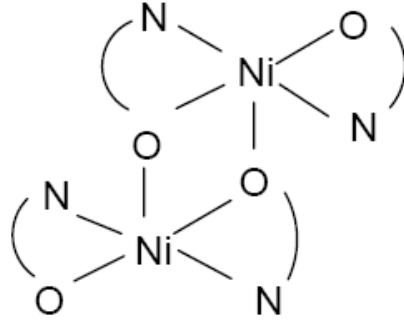
#### 1.3.6.1.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

Halkalı yapıda olan bu bileşikler, Cu(II) ile tetrahedral yapıda kompleksler oluşturur. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan komplekslerin kare piramidal yapıda oldukları X-ışınları analizi ile belirlenmiştir (Chakravorty, 1974).



Şekil 12. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H, CH<sub>3</sub>...)

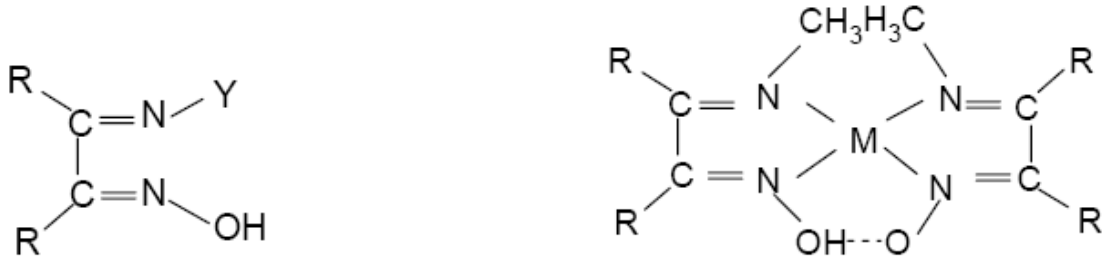
Ni(II) durumunda ise kompleksin yapısının dimerik olduğu anlaşılmıştır (Chakravorty, 1974).



Şekil 13. Nitrozofenol Ni(II) kompleksi

### 1.3.6.1.3. İmin Oksimler

İmin oksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar 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 iki dişli ligand olarak davranır (Chakravorty, 1974).

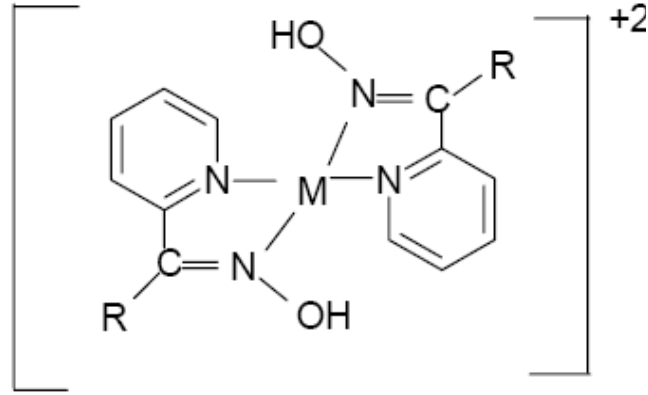


Şekil 14. İmin oksim ve metal kompleksi

### 1.3.6.1.4. Pridin Oksimler

Bu tür ligandlar da bağlanma, halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty, 1974).

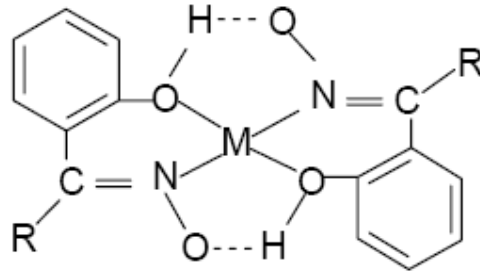




Şekil 15. Pridin oksimlerin metal kompleksi

#### 1.3.6.1.5. Hidroksi Oksimler

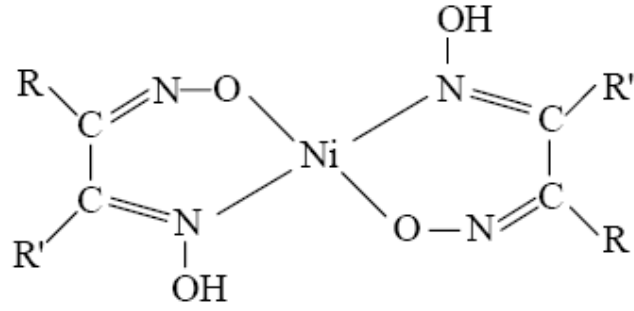
İki dişli ligand olarak davranan bu tür ligandlar, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty, 1974).



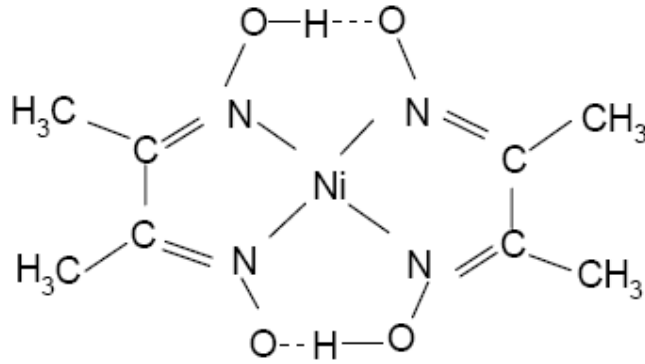
Şekil 16. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

#### 1.3.6.2. Dioksimler

Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin anti- ve amphi- durumunda olmasına bağlı olarak, farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların anti-formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır. Amphi-dioksimler ise, Ni(II)'e N ve O atomları üzerinden bağlanırlar ve sarı yeşil renkte kompleksler verirler (Deveci, 2006).



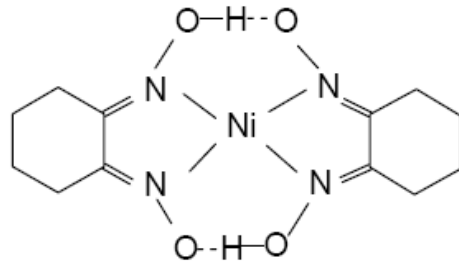
Şekil 17. amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 18. anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

### 1.3.6.2.1. Halkalı Dioksimler

Nioksim olarak bilinen siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi, kırmızı renkli olup, diyamagnetik özellik gösteren kare düzlem yapıdadır. Metal ligand oranı 1:2 olan komplekste, nikel(II) iyonu azot atomlarından bağlanmıştır (Meyer vd., 1969).



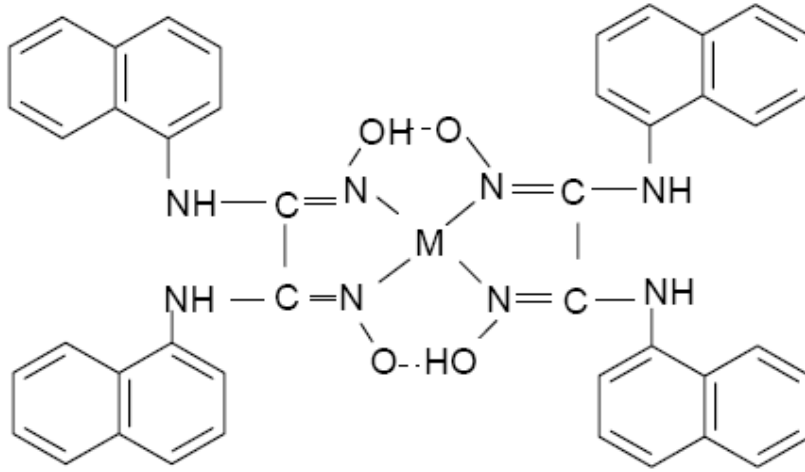
Şekil 19. Siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi

### 1.3.6.2.2. 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 etkileştirilmesiyle N-(1-naftil)aminoglioksim, anti-dikloroglioksim ile etkileştirilmesiyle ise simetrik yapıda N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksim elde edilmiştir.

Komplekslerin her iki türünde de metal ligand bağlanmaları azot atomları üzerinden olup, iki hidrojen bağı teşekkülü ile birlikte kare düzlem yapı oluşmaktadır (Deveci, 2006).



Şekil 20. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi

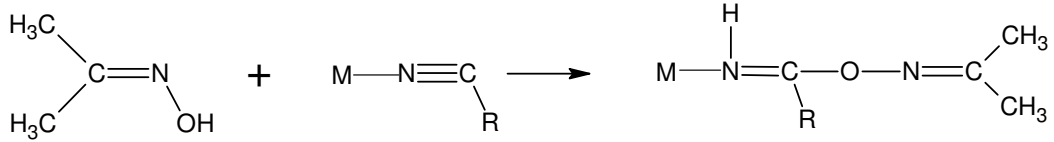
### 1.3.7. Oksimler ve Metal Komplekslerinin Diğer Reaksiyonları

Oksimler ve metal kompleksleri daha önce anlatılan reaksiyonlarla birlikte başka reaksiyonlar da verirler;

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

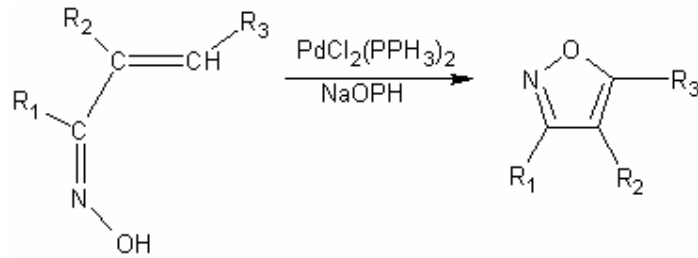
Doymamış türlere (keton, olefin, allen) nükleofil olarak etkirler ve nükleofilik katılma N ya da O atomu üzerinden gerçekleşir (Kukushkin vd., 1996).

Aldoksimler bir geçiş metale bağlyken, koordine nitril dehidrasyon ya da deoksijenasyon yoluyla aldimin ligandına dönüşebilir. Ayrıca oksim ligandları, bir kompleksin yapısındaki koordine ikili ve üçlü bağlar içeren diğer ligandlara katılabilir. Bu tür reaksiyonlara örnek olarak, formaldoksimin O–H bağının C=N bağına katılma tepkimesi verilebilir.



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

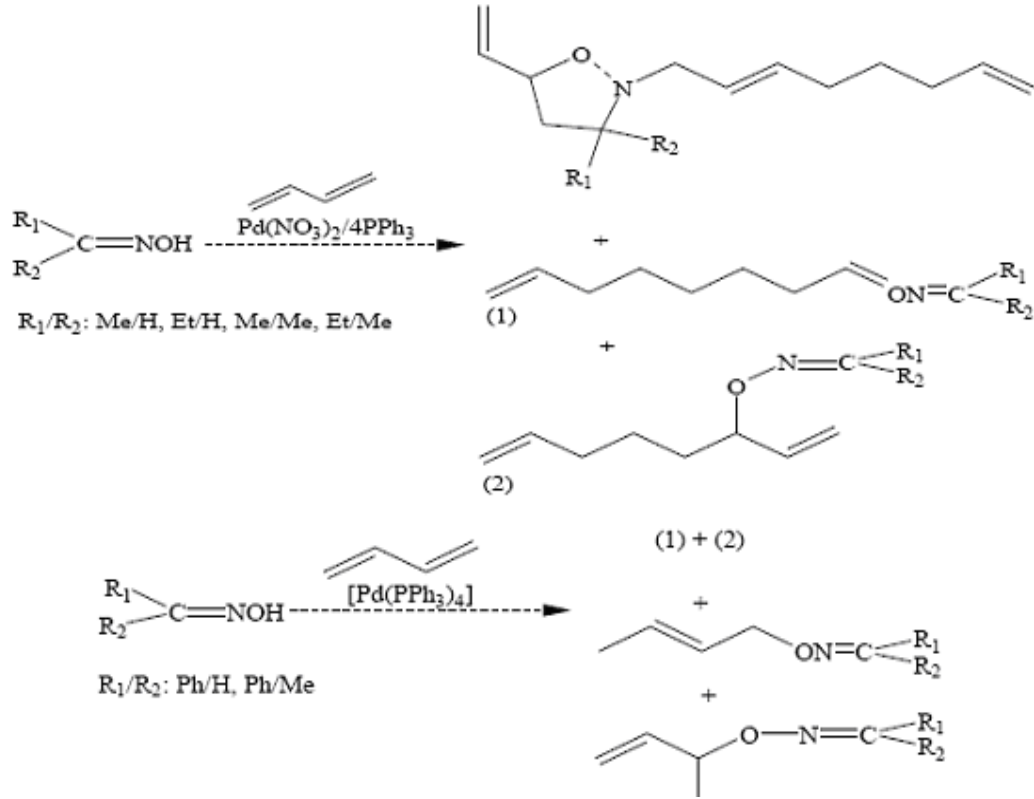
Oksimlerin, koordine olefin ve aren ligandlarına katılmaları ya da alkilasyon ve arilasyon tepkimelerini ele alırsak, oksimlerin alkil halojenürlerle alkilasyonundan o-alkil eterler oluşur. N-alkilasyon bunu takip eden reaksiyondur. Bu tip reaksiyonlara örnek  $\alpha$ - $\beta$  doymamış oksimlerin, izoksazole dönüşümü verilir. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: Ph, R<sub>3</sub>: H, R<sub>1</sub>: t-Bu, R<sub>2</sub>: H, R<sub>3</sub>: Ph, R<sub>1</sub>: Ph, R<sub>2</sub>: Me, R<sub>3</sub>: iPr.



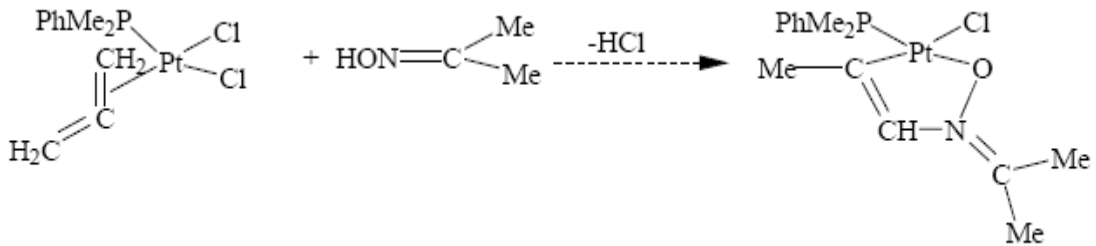
Şekil 21.  $\alpha$ - $\beta$  doymamış oksimlerin, izoksazole dönüşümü verilir

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

Şekil 22’de, oksimlerin Pd katalizli alkillenme reaksiyonu, Şekil 23’de asetoksimin, Pt kompleksindeki allene katılma reaksiyonu görülmektedir. Reaksiyon; azot atomuna nükleofilik saldırı ardından, 1-3 H kayması ve son olarak halka kapanması şeklinde gerçekleşir. Allenin elektrofilik ve oksimin nükleofilik özellikleri reaksiyonun gerçekleşmesinde etkilidir (Kukushkin vd., 1996).

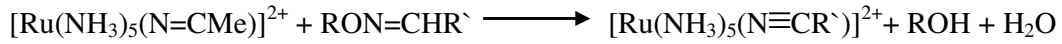
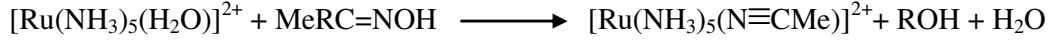


Şekil 22. Oksimlerin Pd katalizli alkillenme reaksiyonu



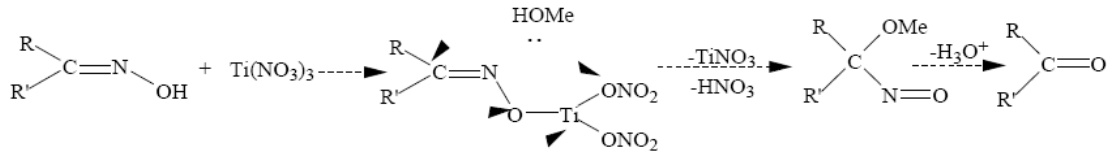
Şekil 23. Asetoksimin, Pt kompleksindeki allene katılma reaksiyonu

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



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

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

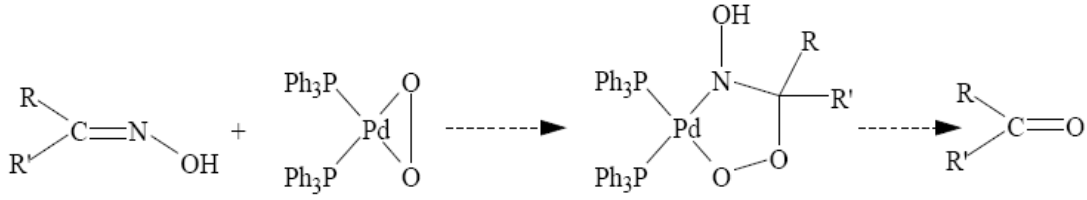


Şekil 24. Oksimlerin oksidatif deoksimasyon prosesi

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

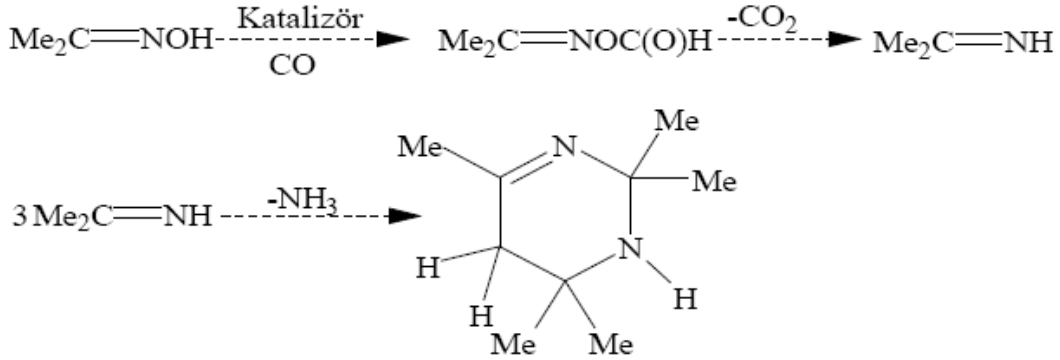
Kukushkin ve arkadaşları çeşitli aldoksim ve ketoksimlerin, analog keton ve aldehitlere metanol içerisindeki Te(II) nitratla muamele edilerek de yükseltgenbildiklerini belirtmişlerdir. Reaksiyon hızlıdır ve oda sıcaklığında 1-2 dakikada gerçekleşir. Benzer yükseltgenmeler Bi(V), Cr(VI), Mn(III), Mn(VII), Fe(III), Co(III), U(VI), Ce(IV), Np(VI) ve Am(V) ile de yapılabildiği belirtilmektedir (Kukushkin vd., 1996).

Bir diğer oksidatif deoksimasyon prosesi ise aşağıdaki gibidir. Ketoksim, ketona dönüşür ve bu reaksiyon bir 1-3 polarsiklokatalim reaksiyonudur. Alkil, aril, benzoil oksimler  $[\text{PdO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  katalizi ile bu tür reaksiyon verirler.



Şekil 25. Oksidatif deoksiasyon prosesi

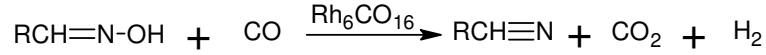
Ketonlardan türeyen oksimler, oksidatif deoksiasyonla ketonlara dönüşürler. Aldoksimler aldehit, nitril ve karboksamidlere dönüşürler. Reaksiyonun radikalik mekanizma üzerinden yürüdüğü tahmin edilmektedir (Kukushkin vd., 1996).



Şekil 26. Ketoksimin imine indirgenmesi reaksiyonu

Ketoksimin imine indirgenmesi reaksiyonunda, kararsız  $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOHC}(\text{O})\text{H}$  ara ürünü oluşur ve  $\text{CO}_2$  ayrılması ardından; amonyak eliminasyonu sonucu trimerizasyon gerçekleşir. Bu reaksiyonda ketoksimlerin imine indirgenmesinde; katalizör olarak  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu^2-\eta^2-\text{Me}_2\text{C}=\text{NO})_2(\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH})_2]$  kompleksi kullanılmış; asetonoksim CO ile 2,3,4,5-tetrahidro-2,2,4,4,6-pentametilpirimidin,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{NH}_3$  vermek üzere deoksijenasyona uğramıştır. Aynı reaksiyon  $\text{PhMeC}=\text{NOH}$  ile gerçekleştirildiğinde;  $\text{PhMeC}=\text{NH}$  elde edilmiştir.

Oksimlerin indirgenmesinde kullanılan bir yöntem metalkarboniller katalizörlüğünde deoksijenasyondur. Aldoksimlerin deoksijenasyonu ile ise nitriller oluşur.



$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  salkımının aksine  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  ve  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  salkımlarının, aldoksimlerin indirgenmesindeki katalitik etkisi zayıftır.  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 'nin, CO varlığında ketoksimlerin ketiminlere indirgenmesinde kuvvetli bir katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir. Diğer geçiş metalleri komplekslerinin katalitik etkilerinin bu derece kuvvetli olmadığı rapor edilmektedir.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  kullanılarak nitrosfenollerin kinonmonoksimlere ve parakinon monoksimlerin de 4,4-dihidroksiazobenzene indirgendiği belirtilmektedir. Düşük değerlikli metal karbonilleri ve diğer organometalik bileşikler dışında, inorganik kompleksler ve düşük/orta değerlikli metal iyonları da oksimleri indirgemedede kullanılabilir (Kukushkin vd., 1996).

Bir diğer reaksiyon; vic-dioksim komplekslerinin Lewis asitleri ile klatroşelatlar oluşturmasıdır. Multisiklik ligand sistemi, metal iyonunu kuşatır. Bu tür reaksiyonlar komplike süstitüsyonlardır. Örneğin;  $^{99}\text{TcO}_4^-$  iyonunun dimetilglioksimle ve  $\text{SnCl}_2$  ile EtOH/HCl'de tepkimesi sonucu kompleks oluşur. Dioksimato komplekslerinin bunun dışında Sn(IV), Ti(IV), Al(III), Ge(IV), B(III) ve Si(IV) ile çalışmaları yapılmıştır (Kukushkin vd., 1996).

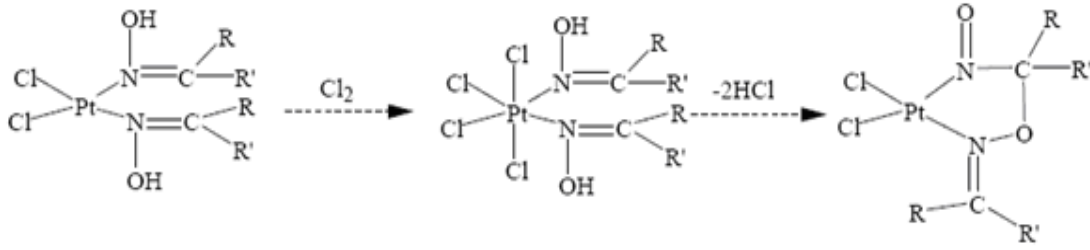
Oksimler zayıf oksoasitlerdir, bazlarla tepkimeye girer ve protonlarını kaybederler. Oksimlerin, metal iyonuna N atomu üzerinden bağlanması asidik karakterini artırır ve oksimato ligandının koordinasyona girmesini kolaylaştırır.

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

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

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





Şekil 27. Bir ketoksimin nitroso türevine dönüşümünü tepkimesi

### 1.3.8. Oksimlerin Kullanım Yerleri

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidadant 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, böcek ilaçlarında, hormonlarda, UV-stabilizatörlerinde kullanılmaktadır. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır.

Oksimler hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır. Oksimlerin kullanım alanlarından bir kısmını şu şekilde sıralamak mümkündür; herbisid olarak kullanılan oksimler (Bellucci ve Gerber, 1984; Searle vd., 1971), insektisid olarak kullanılan oksimler (Bull ve Searle, 1980; Gutman, 1971), fungusid olarak kullanılan oksimler (Haken vd., 1980; Massolini vd., 1989), suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler (Acton vd., 1978; Unterhalt ve Ghori, 1980), deri koruyucu olarak (Mathias, 1965), organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan oksimler (Sikder vd., 1992), fotoğrafçılıkta katkı maddesi olarak kullanılan oksimler (Fuji Photo Film, 1966), parfüm sanayinde kullanılan oksimler (Ochsner, 1984; Toyoda vd., 1993), karbon kağıtlarında kullanılan oksimler (Moore Business Forms, 1978), deterjan sanayinde kullanılan oksimler (Alıkına vd., 1988).

Oksimler analitik, organik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca oksimlere değişik fonksiyonel grupların kolayca takılabilmesi kullanım alanlarının çok olmasına sebep olmuştur. Bazı oksim ve

onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevlerinin fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, epoksit reçinelerinin, lastiklerin v.b. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak, pek çok reaksiyonda katalizör olarak (Zhang vd., 2006) kullanıldıkları bilinmektedir (Carlos ve David, 1972). Vic-dioksim komplekslerinin de gaz sensör (Öztürk vd., 1996) ve sıvı kristal (Gümüş ve Ahsen, 2000) özellikleri vardır.

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David, 1972). Bir oksim türü olan amidoksimler; teknolojiye oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler. Örneğin, birkaç aromatik amidoksim yağ devir sistemlerinde korozyonu önleyici olarak kullanılmaktadır (Kara, 1995). Benamidoksimin 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). Poliakrilamidoksim türevlerinin deniz suyundan uranyum elde edilmesinden en iyi absorban olduğu belirlenmiştir.

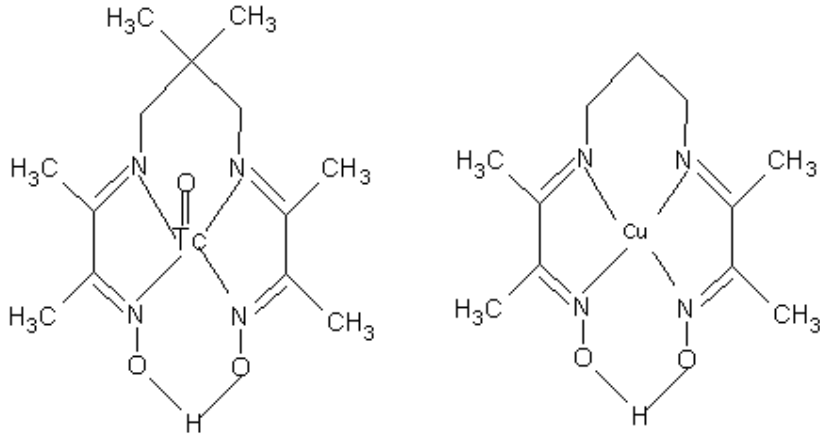
Oksim bileşiklerinin metalleri bağlama özelliği sebebiyle, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılmıştır. Bu bileşikler çevresel materyallerde kirlilik oluşturan metallerin uzaklaştırılmasında ve tayininde de geniş ölçüde kullanılmıştır. Birçok hidroksioksim (Akiba ve Freisher, 1982; Keeney ve Asare, 1984) ve dioksim bileşiği (Kuse vd., 1974; Radi ve Qamhieh, 1988) bu amaçlarla kullanılmıştır.

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

Oksimleri spesifik kullanımına göre örneklendirirsek;

### 1.3.8.1. Tıpta Kullanılan Oksimler

Nükleer Tıpta kalp, beyin ve böbrek sintigrafisi görüntülemelerinde radyofarmasötik olarak oksim ve vic-dioksım kompleksleri kullanılmaktadır. Saha'nın yaptığı çalışmalar sonucunda  $^{99m}\text{Tc}$ -HMP-AO (Hekzametil propilen- Aminoksım)'in beyin sintigrafisinde kullanılabildiği (Saha, 1992), Johnson ve Seldin'in yaptığı çalışmada  $^{99m}\text{Tc}$ -Teboroksım'in kalp sintigrafisinde kullanılabildiği (Johnson ve Seldin, 1990) ve Nomoko ve arkadaşlarının yayınladıkları çalışmada bir Cu-Dioksım kompleksi olan  $^{64}\text{Cu}$ -3,3,9,9-tetrametil-4,18-diazaundekan-2,10-diondioksım'in böbrek sintigrafisinde kullanılabildiği (Nomoko vd., 2003) belirtilmiştir. C- ve N- modifiye bazı oksim ligandları peptit gibi büyük moleküllere bağlanma özelliklerinden dolayı özellikle nükleer tıpta sintigrafik görüntüleme için kullanımı önem kazanmıştır (Mokhir vd., 2004). Şekil 28'de nükleer tıpta radyofarmasötik olarak kullanılan iki kompleksin yapıları verilmiştir.



Şekil 28.  $^{99m}\text{Tc}$ -Hekzemetil propilen aminoksım ve  $^{64}\text{Cu}$ -3,3,9,9-tetrametil-4,8-diazaandekan-2,10-diondioksım komplekslerinin yapıları

Karbonil oksimler, oksim asetat gibi oksim ve oksim asetat türevleri ağrı kesici (analjezik) ve iyileştirici (anti-inflamatuvar) olarak kullanılmaktadır. Bu tür oksimlerin özellikle mide şikayetlerine ağrı kesici etkileri oldukça iyidir. Li ve arkadaşlarının

sentezlediği 2,3-difenilsikloprop-2-en-oksim asetat bu tür oksimlere örnek olarak verilebilir (Li vd., 2002).

Bazı oksimlerin Cu(II), Co(II) ve Fe(II) kompleksleri, hücre zehirlenme özelliği göstermektedir. Bu kompleksler lösemi ve lenfoma kanserlerinde aktif olduğu için kanser hücrelerinin yok edilmesinde kullanılmaktadır (Hall vd., 1999). Obidoksim ve Pralidoksim gibi kas gevşetici ve merkezi sinir sistemini etkileyen piridin-oksimler, özellikle organofosfor zehirlenmelerine karşı kullanılmaktadır. Organofosfor bileşikler oldukça zehirli olup tarımda pestisit olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında bu bileşiklerin askeri amaçlı da kullanımları vardır (Aurbek vd., 2006). Bazı oksim-eter türevleri epilepsi tedavisinde, sakinleştirici olarak (antikonvulsant) ve antibiyotik olarak kullanılmaktadır (Karakurt vd., 2001).

### 1.3.8.2. Tarımda Kullanılan Oksimler

2-Propilbenzaldehyd oksim tarımda böcek öldürücü (intektisid) olarak kullanılmaktadır (Yu vd., 2004). Ticari adları ivermectin ve doramectin olan oksim türevi ilaçlar da tarımda böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır (Buruçe ve Peter, 2001).

Tetraetil pirofosfat oksim kompleksi ve bispiridinyum mono oksimlerin kuaterner tuzları tarımda pestisit olarak kullanılmaktadır (Kuça vd., 2006). Ticari adı aldricab olan [2-metil-2-(metiltiyo)propiyonaldehydo-(metilkarbamoil)oksim] pestisit olarak kullanılan bir diğer tarım kimyasalıdır (Yarsan vd., 1999). Oksamil oksimler ile piridin içeren oksim türevleri (Park vd., 2006) ve tetrahydro-furilmetil içeren oksim türevleri pestisit olarak kullanılmaktadır (Wakita vd., 2004).

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

### 1.3.8.3. Deterjan Üretiminde Kullanılan Oksimler

Oksimler deterjanlarda ve tekstil sanayinde ağartıcı olarak kullanılmaktadırlar ve kullanılan maddelerin çoğu patentlidir.  $R_1R_2C=NOH$  [ $R_1$  ve  $R_2=C_1-C_{22}$ (alkil),  $C_2-C_{22}$  (alkenil),  $C_5-C_{24}$  (aril)] genel formülündeki oksimler ve bunların Fe(II), Mn(II), Ni(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).

#### **1.3.8.4. Boya ve Pigment Olarak Kullanılan Oksimler**

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

#### **1.3.8.5. Polimer Olarak Kullanılan Oksimler**

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

Oksimler,  $H_2SO_4$  katalizörlüğünde amidlere dönüşmektedirler. Bu dönüşüme Beckmann çevrilmesi denir. Bu dönüşüm sentetik fiber monomerlerinin eldesinde önemli bir yöntemdir. Bu yöntemle sikloheksanon oksim  $\epsilon$ -kaprolaktam'a dönüştürülür. Bu da Nylon-6.6'nın monomeridir (Guo vd., 2006).

### **1.3.9. Oksimlerin Spektroskopik Değerleri**

#### **1.3.9.1. UV-Vis**

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

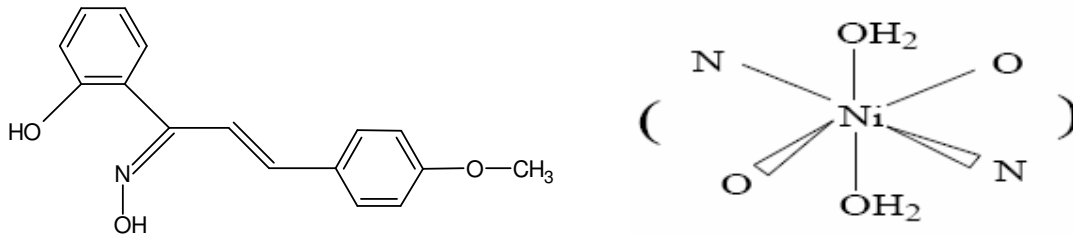
268 nm’lerde absorpsiyon pikleri vermektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). UV-Vis spektrumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ipuçları veren d-d geçişlerinin absorpsiyon şiddetlerinin düşük, oksimlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayırt edilmeleri oldukça güçleşmektedir.

Gliksimler alkol, su gibi çözücülerde 230 nm civarında tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH’ına bağlıdır. Eğer pH=7 den büyükse 230 nm’deki molar absorptivite azalır ve 280 nm’de yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde gliksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır. Ayrıca amfi-klorogliksim asitle muamele edilirse anti-formuna dönüşmektedir.

Oksimlerin s-cis formları genellikle aynı dalga boyunda s-trans formuna göre daha az geçirgenlik gösterirler. Yalnızca metil gliksimler, gliksimlere göre daha düşük dalga boylarında absorpsiyon yaparlar.

Alkil süstitue gliksimler 0,1N NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında dayanıklıdır, fakat bu durum zamana bağlı olarak değişir. Anti-klorogliksim durumunda bu küçük bir değişiklik kendisini gösterir. Fakat amfi-izomer halinde tüm spektrum hemen hemen bütünüyle değişir. 2,5 saat sonunda anti-klorogliksim spektrumuyla aynı hale gelir. 0,1N NaOH çözeltisindeki anti-klorogliksim zamana bağlı olarak yavaşça azalan bir spektrum verir.

Ni(II) kompleksinin 2-hidroksi-4-metoksi-metilkalkon oksim ile oluşturduğu kompleksin oktahedral yapıda olduğunu UV-Vis spektrumundan çıkarmak mümkündür.



Şekil 29. 2-hidroksi-4-metoksi-metilkalkon oksim ve Ni(II) kompleksi

Oktahedral kompleksin UV-Vis spektrumu, tetrahedral ya da kare düzlem yapıdaki kompleksin spektrumundan farklıdır. Benzer şekilde Ni(II)’nin alifatik bir asiloin oksimle

oluşturduğu kompleksin kare düzlem yapıda olduğu belirlenmiştir (Keeney ve Ossea-Asare, 1984).

### 1.3.9.2. Infrared (IR)

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, C=N gerilim titreşimine ait bandların 1600–1665  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, N-O titreşim bandlarının 940–885  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ve O-H titreşim bandlarının 3500–3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olduğu gözlenmiştir. Bu –OH gerilme titreşim bandları seyreltik çözeltilerde bulunmuştur, gaz fazda ise 3600–3500  $\text{cm}^{-1}$  de görülür. Bunun nedeni ise, –OH grubunun serbest olmasıdır (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinden olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde azda olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları, çok az bir kayma ile, 1610–1670  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir. C=N bağının gerilim frekansının değişimi de metal–oksim komplekslerinin metal–ligand bağının sağlamlığını yorumlamada önemli bir parametredir. Oksimler geçiş metalleri ile hem  $\sigma$  verici hem de  $\pi$  alıcı etkileşime girerler. C=N bağındaki gerilim;  $\sigma$  donör bağının kuvveti,  $\pi$  metal–ligand geri bağının varlığı ve moleküller arası hidrojen köprüsünün etkisi ile açıklanır. Kompleksin sağlamlığı arttıkça, C=N bağının titreşim frekansı daha büyük dalga boylarına kayar (Keeney ve Ossea-Asare, 1984).

Oksimlerin IR spektrumunda üç tür hidrojen köprüsü piki görülür: 3300-2900  $\text{cm}^{-1}$ , de polarize hidrojen köprüsünün karakteristik keskin bandı (a), 3450  $\text{cm}^{-1}$  de nitro grubuna bağlı hidrojen köprüsünün keskin bandı (b) ve 3400-2400  $\text{cm}^{-1}$  de polarlığı düşük hidrojen köprüsünün karakteristik geniş bandı (c) (Nakamoto ve Mccarty, 1968). Çoğu metal-oksim kompleksleri (c)'deki türde hidrojen köprüleri oluştururlar. Oksim ligandına elektrofilik ve nükleofilik süstitüsyonların etkisi büyük ölçüde –OH bantlarından gözlenir, bu süstitüsyonlar hidrojen bağının sağlamlığını arttırıcı ya da azaltıcı yönde etki gösterebilir. Süstitüe olan grupları sağlamaştırıcı etkilerine göre sıralanırsa:  $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$  şeklindedir. Bu sıralama hidrojen bağıyla bağlı oksijen atomunun elektron yoğunluğunun değişimi ile açıklanır (Keeney ve Ossea-Asare, 1984).

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde C=N gerilme absorpsiyonu 1685–1650  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülebilir. anti-glioksimlerde C=N titreşiminin 1621  $\text{cm}^{-1}$  civarında zayıf bir

band olarak görülmesi, merkezi simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelmektedir. Bu değer anti-kloroglioksim molekülü için  $1626-1592\text{ cm}^{-1}$  civarında bir dublet şeklindedir.

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

Dimetilglioksim komplekslerinde C=N bağı halkanın bir bölümünü oluşturur. Kompleks oluşumundan sonra C=N bağına ait titreşimde gözlenen kayma geri bağlanmanın etkisi ile açıklanır. Metal iyonunun iyonlaşma potansiyelindeki azalma metalden liganda doğru elektron akışını kolaylaştırır. Bundan dolayı geri bağlanma etkisinin artışıyla, merkez metal iyonuna ait bağ yapmamış d elektronlarının şelat halkasında daha fazla konjugasyona girmesi sağlanır. Bu da C=N titreşim frekansının azalmasına neden olur (Keeney ve Ossea-Asare, 1984). Çift bağı komşu N-O gerilme absorpsiyonu ise dimetilglioksim için  $1000\text{ cm}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir (Gül ve Bekaroğlu, 1982).

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

Vic-dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkün olduğundan; anti-dioksimler amfi-yapılarına nazaran daha yüksek frekansta bulunmaktadır (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990; Koçak ve Bekaroğlu, 1985).

Vic-dioksimlerde  $\nu(\text{N-O})$  bandı  $970-925\text{ cm}^{-1}$  arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimlerde  $952\text{ cm}^{-1}$ , anti-kloroglioksimlerde  $978\text{ cm}^{-1}$ , anti-dikloroglioksimlerde  $1000\text{ cm}^{-1}$ dir (Avram ve Mateescu, 1972).

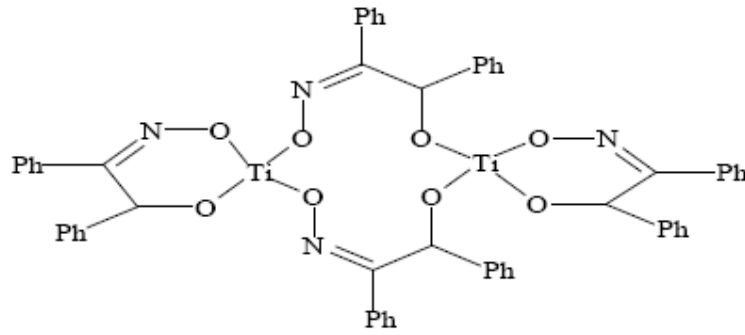


### 1.3.9.3. $^1\text{H}$ NMR

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait  $^1\text{H}$  NMR pikleri yaklaşık 9.00–13.00 ppm arasında gözlenir (Karataş vd., 1991).

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

Literatürde farklı sübstitüentli salisaldoksim ve naftaldoksim Ti(IV) kompleksleri incelenmiş ve her seferinde koordinasyon esnasında sadece oksim ligandının fenolik protonunun verildiği anlaşılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda  $\alpha$ -benzoil oksim için aşağıdaki bağlanma mekanizması önerilmiştir. Yapının Ti–O bağları içeren altı üyeli halkadan oluştuğu ve C=N gruplarının koordinasyona doğrudan katılmadığı düşünülmüştür. Önerilen yapı Şekil 30’da görülmektedir.



Şekil 30.  $\alpha$ -Benzoil oksim Ti(IV) kompleksinin yapısı

Daha sonra altı üyeli halkalarla mono oksimato ve beş üyeli halkalarla bis oksimato Cu(II) komplekslerinin yapı analizi de bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde de

hidroksil ve oksim protonlarının PMR değerlerinden yararlanılmıştır (Keeney ve Ossea-Asare, 1984).

Dioksimlerde O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak anti-, syn- ve amphi-geometrik izomer durumlarına göre  $^1\text{H}$ -NMR piklerinde farklılık gözlenir. Anti- izomerler için 10.00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, amphi- izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve syn-izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve  $^1\text{H}$  NMR pikleri kaybolur (Karataş vd., 1991).

1,2-Asenaftilendioksim'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, oksim protonlarına karşılık 10.20 ppm'de tek pik gözlenmesi yapının anti-formunda olduğunu göstermektedir (Tan ve Bekaroğlu, 1983).

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

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

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

Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar Kleinpehn ve arkadaşları (1967) tarafından detaylı bir şekilde incelenmiştir. 60 oksim bileşiğinin  $\text{DMSO-d}^6$  çözeltisinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarındaki -OH rezonansı, oksim gruplarına bağlı süstitüentlere göre karakteristik değerler gözlenmiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen -OH kimyasal kaymaları 11-10 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde ise 12.5-11 ppm arasında değerler ölçülmüştür (Keeney ve Ossea-Asare, 1984).

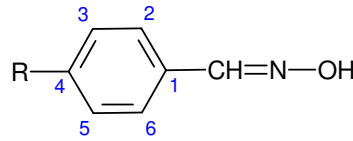
anti-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda hidroksil protonu çok zayıf alana kayar (16-17 ppm).

Çeşitli makrosiklik halkalar içeren çok sayıda vic-dioksim bileşiklerinden genellikle en kararlı olan anti- yapısını izole edilebilmiştir. Diğer taraftan ditiyoferosenofen grubu içeren vic-dioksimlerde, azot atomu üzerinde hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle, altılı bir halka oluşumu amphi- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form elde edilmiş ve az miktarda anti- formuna rastlanmıştır. Nitekim bu bileşiğin amphi- izomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bantlarının yanı sıra  $\text{D}_2\text{O}$  ile 13.28 ppm'de kaybolan pik,  $-\text{OH}$  protonu için karakteristiktir (Ertaş vd., 1987).

#### 1.3.9.4. $^{13}\text{C-NMR}$

$\text{C}=\text{N-OH}$  grubu karbonuna ait  $^{13}\text{C-NMR}$  pikleri mono oksimler için 145–165 ppm arasında (Silverstein vd., 1981), aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertaş vd., 1987).

Gordon ve arkadaşları tarafından sentezlenen bazı anti-oksım ve oksım eterleri için  $^{13}\text{C-NMR}$  değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Bu bileşiklerde  $\text{C}=\text{N-OH}$  için  $^{13}\text{C-NMR}$  piklerinin 140–150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Tablo 3. Oksım ve oksım eterlerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  değerleri (ppm) (Gordon vd., 1984)

R	R	$\text{C}=\text{NOH}$	C-1	C-2-6	C-3-5	C-4
H	...	145.54	130.71	128.00	129.25	130.33
Cl	...	144.24	131.67	129.19	129.11	143.92
OMe	54.93	145.28	123.77	132.36	113.38	160.13
$\text{CO}_2\text{Me}$	51.89	144.52	134.42	129.23	130.16	134.42

### 1.3.9.5. Manyetik Suseptibilite

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

Manyetik suseptibilite ölçümü ile hesaplanan manyetik moment değerleri yardımı ile halojen içeren 2-hidroksi-asetofenon oksim Co(II) kompleksinin 3-kloro türevinin yüksek ve düşük spin yapılarının tanımlandığı belirtilmiştir (Keeney ve Ossea-Asare, 1984).

Metal-oksim komplekslerinin yapı analizinde manyetik suseptibilite ölçümünün kullanılmasına bir diğer ilginç örnek de Cu(II)-asiloin oksim sistemidir. Bu kompleks amorf yapısı ve organik çözücülerin büyük bir kısmında çözünmemesi nedeniyle X-ışını ve molekül ağırlığı tayin yöntemleriyle sağlıklı bir şekilde analiz edilememektedir. Manyetik suseptibilite ölçümleri bu tür komplekslerin oda sıcaklığında 0.74-0.80 BM arasında manyetik moment değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. Bu sonuçlar, organik polimer komplekslerini katalizleyen bakır atomları arasında anti ferromanyetik etkileşimlere dikkati çekmektedir. Her oksijen atomunun iki bakır atomu arasında köprü olduğu ve komşu oksim ligandının metale tesiri ile koordinasyonun mümkün olduğu yapılar tespit edilmiştir.

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

### 1.3.9.6. Elektron Spin Rezonans (ESR)

Elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi yöntemi, literatürde az sayıda metal-oksim kompleksinin yapı analizinde kullanılmıştır. Bu komplekslerden, Pd(II)'nin 2-hidroksil-1-naftaldoksim kompleksi dışındakilerin tamamı aromatik orto-hidroksimlerin Cu(II) kompleksleridir. Bu yöntemle çeşitli 2-hidroksil-5-metilalkilfenon oksimlerin Cu(II) komplekslerinin kararlılık sırası sübstitüente bağlı olarak:  $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7$

şeklinde saptanmış, farklı halojen sübstituentleri içeren ve kuvvetli  $\sigma$  ve  $\pi$  metal-ligand bağına sahip Cu(II) kompleksleri incelenmiş, yapıları aydınlatılmıştır ve elde edilen verilere dayanarak 2-hidroksil-1-naftaldoksimin Pd(II) kompleksinin diamanyetik olduğu belirlenmiştir, bu kompleksler için kare düzlem yapı önerilmiştir.

### 1.3.9.7. X-Işınları

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

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

Kovalent yarıçap ve elektronegatiflik değerlerini göz önüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları (C=N) için  $1.27 \text{ \AA}$ , (N-O) için ise  $1.44 \text{ \AA}$  dır. Oksimlerde (C=N) bağı için ölçülebilen değerler genellikle  $+0,02 \text{ \AA}$  luk bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterir.

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

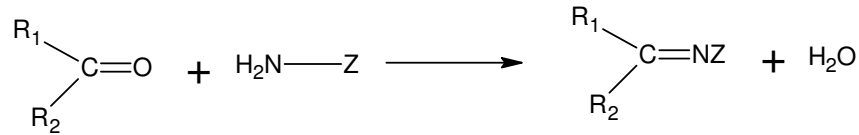
Günümüzde vic-dioksimlerin yapıları yaygın olarak X-ışınları kristalografi yöntemi ile aydınlatılmaktadır. Bu komplekslerde genel olarak metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir. Oluşan moleküller arası hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını artırır ve çözünmelerini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

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. X-ışınları analizi ile iki oksijen atomu arasındaki uzaklık  $224 \text{ pm}$  olarak ölçülmüştür. Bu tür komplekslerde C=N ve N-O bağ uzunlukları sırasıyla,  $130 \text{ pm}$  ve  $134 \text{ pm}$  olarak bulunmuştur. Bu değerler serbest oksim ligandlarıyla karşılaştırıldığında, N-O bağı

uzunluğunun kompleks oluşumu sonucu oldukça kısaldığı, C=N bağ uzunluğunun ise pek fazla değişmediği görülmüştür.

#### 1.4. Schiff Bazları ve Özellikleri

Aldehit ve ketonların, uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyonu sonucu oluşan karbon-azot çift bağı bulunan bileşikler Schiff bazları olarak bilinir (Schiff, 1869). Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere azometin bileşikleri ve karbon-azot çift bağından oluşan fonksiyonel gruba da azometin grubu denir. (Gündüz, 1994).



Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle reaksiyon ortamının susuz olması reaksiyonun tamamlanabilirliğini sağlamaktadır.

$R_1$ ,  $R_2$  ve  $Z$  ne kadar akseptör ve rezonansa katılan gruplar ise azometin bileşiği o kadar karalıdır. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir.

Schiff bazları ilk defa 1860 yılında Alman kimyacı H.Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer vd., 1932). Schiff bazları son yıllarda anorganik kimyanın araştırma sahalarından biri olmuştur. Günümüzde Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu haline gelmiştir. Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi teorik ve uygulamalı bilim dallarında ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Schiff Bazlarının ilk defa ligand olarak kullanılması Analitik Kimya ve Koordinasyon Kimyası açısından önemli bir olaydır. Çünkü o zamana kadar sadece  $NH_3$ ,  $H_2N-NH_2$ , ve  $CN^-$  gibi küçük moleküllü maddeler ligand olarak kullanılmaktaydı (Gündüz, 1998).

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebilir. Ancak her Schiff bazı iyi bir ligand değildir. Örneğin Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumunda -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH, -OCH<sub>3</sub> gibi gruplar ihtiva edenlerdir.

Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli sübstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Gündüz vd., 1989).

Farklı donör gruba sahip Schiff bazlı oksim bileşikleri sentezlenerek bazı geçiş metalleri ile kompleksleri elde edilmiş ve tayinleri yapılmıştır. Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayisinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayisinde kullanımın yaygınlaşması, biyokimyasal aktivite göstermeleri ve özellikle son zamanlarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek çok sayıda Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da artırmıştır.

Schiff bazlarının polimerleştirilmesi sonucunda elde edilen bileşiklerin birçok ağır metalin tutulmasında ve eser element tayininde kullanılabileceği düşünülmektedir. Pek çok organik reaksiyonda metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla, elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır (Şahin, 2006).

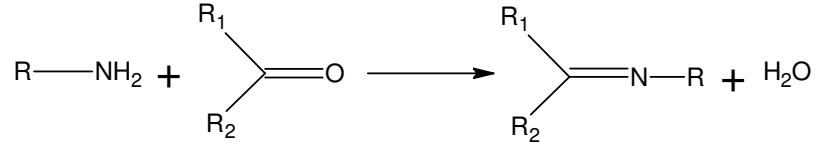
Schiff bazları  $\alpha$ -diimin grupları içeren bileşiklerdir. Azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde metal ile kompleks oluşturmaktadır. Hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler daha önceleri metallerin koordinasyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Son zamanlarda tıp alanlarında antibakteriyel ve antifungal özellikleri incelenmiştir. Kullanılan metal ve liganda bağlı olarak bu özellikler değişmektedir. Son zamanlarda polimerizasyonda Schiff baz ligandlarının kullanımı ile metal komplekslerinin sentezi daha da önemli hale gelmiştir.

Karbonillerin NH<sub>3</sub> ile tepkimesinden elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşir. NH<sub>3</sub> yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan sübstitüe iminler (Schiff bazları) meydana gelir. R-CH=N-R azometin bileşiği aromatik aldehitler ya da aril aminlerden daha dayanıklı iminleri oluştururlar.

Azometin grubundaki azot atomuna elektron verici bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan

oksimler, NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril süstitüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH' larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



Reaksiyon iki yönlüdür ve hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane eşleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (örneğin hidroksilamin, semikarbazit veya hidrazinle) yapıldığı takdirde tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır.

Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlarda suyun uzaklaştırılması gerekli olmamaktadır. Bur durum diaril ve alkilaril ketiminlerin aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha kolay hidroliz olduğunu gösterir (Pratt ve Kamiet, 1961).

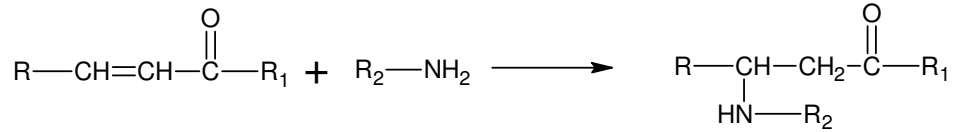
Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüent aldehyde bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı belirtilmiştir (Pratt ve Kamiet, 1961).

Aldehitler, primer aminlerle kolayca Schiff bazı verdikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop bir karışım oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazını elde

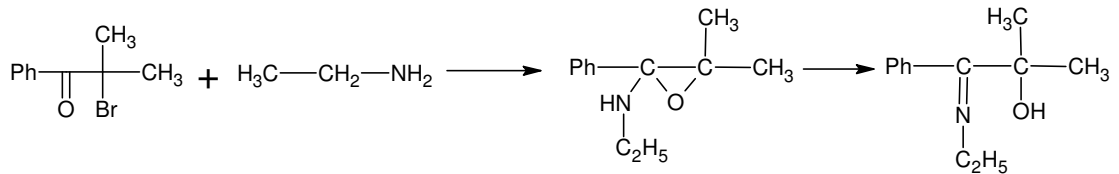


edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Bilman ve Tai, 1958; Patai, 1970).

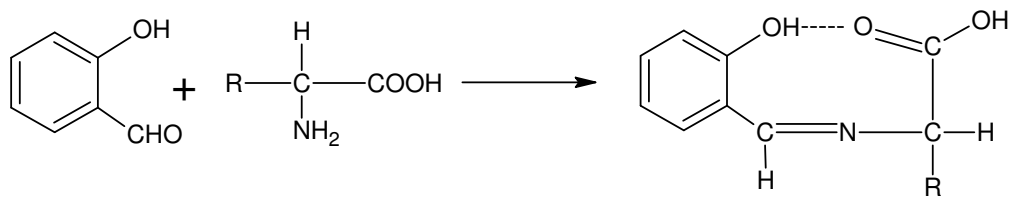
$\alpha$ - $\beta$ - doymamış ketonlar, primer aminler ve amonyakla azometin bileşiği vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu  $\beta$ -amino ketonları oluştururlar.



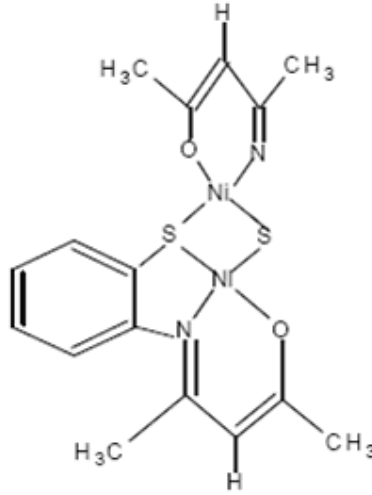
$\alpha$ -Bromoketonlar alkilaminlerle tepkimeye girdiğinde  $\alpha$ -hidroksi iminleri verir. Reaksiyonda ara ürün olarak epoksitler oluşur (Stevens vd., 1963).



$\alpha$ -amino asitlerin o-hidroksi benzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları şelat bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir (Georgross ve Olcay, 1963).



Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranırlar. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto konumunda OH, SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir (Ancin vd., 2002).



Şekil 31. SH grubu içeren komplekslerin yapısı

#### 1.4.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Azot atomunda substituenti bulunmayan küçük molekül ağırlıklı alifatik iminler kolaylıkla polimerleşirler ve bu yüzden bu iminler hakkında literatürlerde çok az bilgi verilmektedir.

Kaynaklarda formaldiminle, ( $\text{CH}_2=\text{NH}$ ), ilgili hiçbir bilgiye rastlanmazken, formaldimin elde etmek için kullanılan tüm reaksiyonlar aromatik heksametilentetramin [ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ] bileşiğini meydana getirmişlerdir. Asetaldimin ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ ) sıvı olarak elde edilmiştir fakat yüksek sıcaklıklarda katı trimer'e dönüştüğünden kaynama noktası ölçülememiştir. Benzaldimin ( $\text{PhCH}=\text{NH}$ ) kararsız bir yağ iken, benzofenon imin ( $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ ) kararlı bir yapıya sahiptir. Azot atomunun substitusyonu iminlerin kararlılığını fark edilir miktarda artırır. İminler, karşılıkları olan aminlerden daha az baziktirler.

#### 1.4.2. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto konumunda OH grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  veya  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ ) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı substitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehytin türüne bağlıdır (Gavranic, 1996).

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristalografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda (Gavranic, 1996; Hökelek, 1995) çok kuvvetli O-H...N şeklinde (Bağ uzunluğu 1,936 Å) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enolimin formunda C—O bağının uzunluğu 1.362 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür (Gavranic, 1996).

Hidrojen bağının varlığı IR, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm<sup>-1</sup> de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm<sup>-1</sup> arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir (Freedman, 1961).

Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının varlığı orto süstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur. Bu seride orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağlarının iki OH grubu arasında O-H...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. O-H...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir.

Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla beşli ya da altılı yalancı (pseudo) halka oluşmaktadır. Altılı halkanın beşli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur (Garnovskii, 1993).

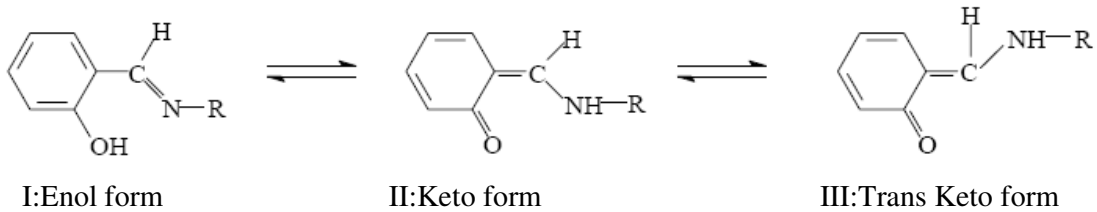
### 1.4.3. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Katı hal çalışmalarında Schiff bazı bileşiklerinin aldehit tarafında orto konumunda hidroksil grubunun varlığı hem termokromik (ısıyla renk değiştirme) hem de fotokromik (ışıkla renk değiştirme) etkilerin temel şartı olarak kabul edilebilir. o-Hidroksi Schiff bazlarının büyük bir bölümü ışık ve ısı etkisiyle proton transferi meydana getirirler. Bu özellikleri onların fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Schiff

bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir (Hadjoudis vd., 1987).

Termokromik türler cis-keto yapı ile meydana gelirken fotokromik türler trans-keto yapıyla oluşmaktadır. Cis-trans dönüşümü termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmelerinden dolayı mümkün değilken fotokromik olanlarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanmaktadır. Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az  $3.5 \text{ \AA}$  olması gerektiği bildirilmiştir. Bu uzaklık moleküler dönmeyi sağlamaktadır. Değerin  $3.5 \text{ \AA}$ 'dan daha düşük olması moleküler dönmeyi engellediğinden molekülün fotokromizm göstermesine engel olmaktadır (Hadjoudis vd., 1987).

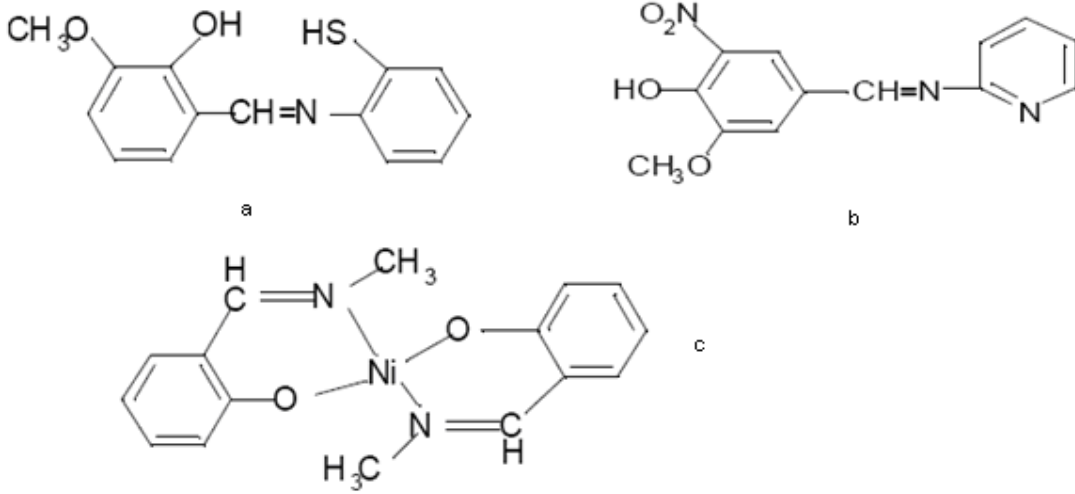
Kristal yapıda aşağıda önerilen model, düzlemsel moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizmi sergiler; I: Enol formu; düşük sıcaklarda kararlı, II: Keto formu; Yüksek sıcaklıklarda kararlı, III: Trans keto formu; düzlemsel olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapı (Moustakali-Mavridis vd., 1978).



Şekil 32. Salisilaldehitten türeyen Schiff bazlarının kristal formları

#### 1.4.4. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

Literatürde, Schiff bazlarının farklı isimlendirilme yöntemleri kullanılmıştır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldimin, benzaldimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir.



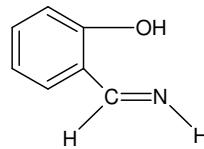
Şekil 33. Schiff bazlarının isimlendirilmesi

- (a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol  
 (b) N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin  
 (c) Bis(N-metilsalisilaldiimino)Ni(II)

Schiff bazlarına azometinler veya iminler de denilmektedir. En yaygın adlandırma alkiliden amin şeklindeki adlandırmadır. Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun adına –imin kelimesi eklenerek veya –aldimin ve –ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılırlar (Forman, 1964).

#### 1.4.5. Schiff Bazlarının Geometrik İzomeri

Aldiminlerde, syn-izomeri, C=N çift bağı çevresindeki hidrojen ve azota bağlı substitüentin çift bağ düzleminin aynı tarafında olması halinde kullanılır.



Şekil 34. Salisilaldiminin syn-izomeri

C=N bağı etrafındaki dönmenin C=C bağına göre daha kolay olması stereoizomerlerin birbirlerine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise karbona göre daha elektronegatif olan azot atomunun azometin bağında bir polarizasyona yol açmasıdır. Eğer azometin grubundaki N atomunda elektron verici grup varsa, (oksimler ve hidrazonlarda olduğu gibi) elektronegatif grubun N atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi polarizasyonun azalmasına ve kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Yani azot atomunda elektron salıcı bir grubun bulunması azometin bağı (C=N) etrafındaki dönmeyi zorlaştırır (Bıçak, 1980).

Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşme de OH grubundaki proton diğer azota aktarılır.

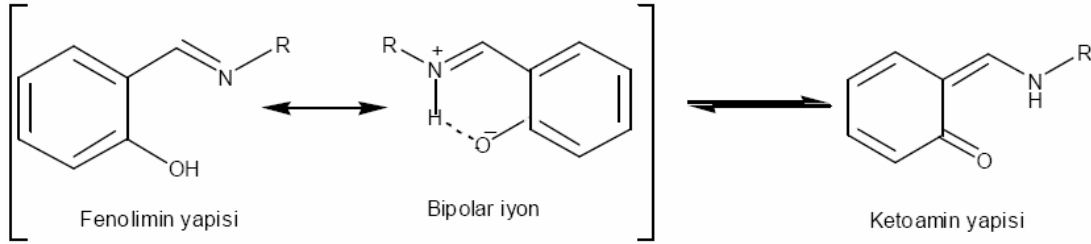
Schiff bazlarının tautomeritik formlarını tanımlamadan önce karbonil bileşiklerinin tautomeritik formlarını tanımlamak gerekir. Karbonil bileşiklerinde  $\alpha$ -hidrojen asitliği, kuvvetli bir baz olmaksızın bile belirgindir. Asidik  $\alpha$ -hidrojeni taşıyan karbonil bileşikleri, tautomerler adıyla bilinen iki yapıda bulunabilirler.

Tautomer, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve  $\alpha$ -hidrojeninin yerinden kaynaklanır. Basit bir ketonunun iki tautomeri vardır; enol ve keto tautomerler karbonil bileşiğinin bilinen yapısı, aynı zamanda onun keto tautomeridir. Vinil alkol yapısında olan enol tautomeri ise alfa karbonundan asidik bir hidrojenin karbonil oksijenine geçmesi ile oluşur. Bir hidrojen atomu farklı yerde bulunduğu için, iki tautomer birbirinin rezonans yapıları değildir. Bunlar dengede bulunan iki farklı yapıdır (Yılmaz, 2000).

Saf bir sıvı içinde enol'e göre keto şeklinin bağıl çokluğu, IR ya da NMR spektroskopisi yardımıyla ölçülebilir. Basit aldehit ve ketonların çoğu öncelikle keto şeklinde bulunmaktadır.

Salisilaldehit ve türevlerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazları farklı tautomerik yapılar meydana getirmektedir. Pridoksal ve salisilaldehit ile yapılan çalışmalarda, Schiff bazlarının ketoamin ve enolimin formlarının bulunduğu ifade edilmiştir (Metzler ve Christen, 1985). Bunlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir. Spetrofotometrik olarak yapılan bu çalışmalarda, ketoamin ve enolimin türlerinin yüzdesinin çözücü polaritesine bağlı olarak değiştiği ve düşük polaritedeki çözücülerde, polar enoliminin tautomerisinin daha fazla bulunduğu ispatlanmıştır. Su ve dimetilformamid daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde ise ketoamin türleri

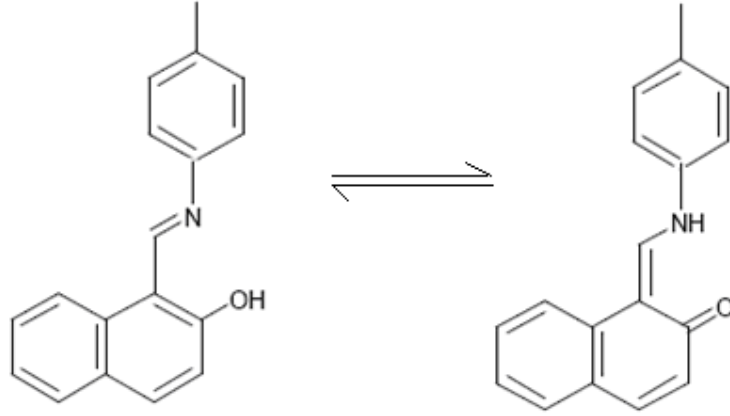
baskındır. Schiff bazlarının spektrofotometrik olarak yapı aydınlatılması, tautomerik dengeler esas alınarak yapılmaktadır (Yılmaz, 2000).



Bu iki tautomerik yapının varlığı  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR, UV gibi spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristalografi yöntemi ile belirlenmiştir (Salman vd., 1990).

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterildi (Işıklan, 1997). Daha sonra 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik (R=amonyak, metilamin ve fenilamin) aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopik yöntemleri ile bulundu (Dudek ve Dudek, 1964; Dudek ve Dudek, 1966). Keto formunun polar çözücüde baskın form olduğu, polar çözücüde alınan UV spetrumunda 400 nm'den büyük dalga boylarında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile de gözlenmiştir (Salman, 1990; Dudek ve Dudek, 1966). 1-(N-fenilformimidol)-2-naftol bileşiğinin mutlak alkolde alınan UV spektrumunda 430-480 nm arasında absorpsiyon bandı gözlenmiş, sikloheksanda alınan ve 430-480 nm arasındaki absorpsiyon bandının kaybolduğu ve 350-400 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir (Dudek ve Dudek, 1966).

Tautomerleşme sonucu naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltır (Salman vd., 1990).

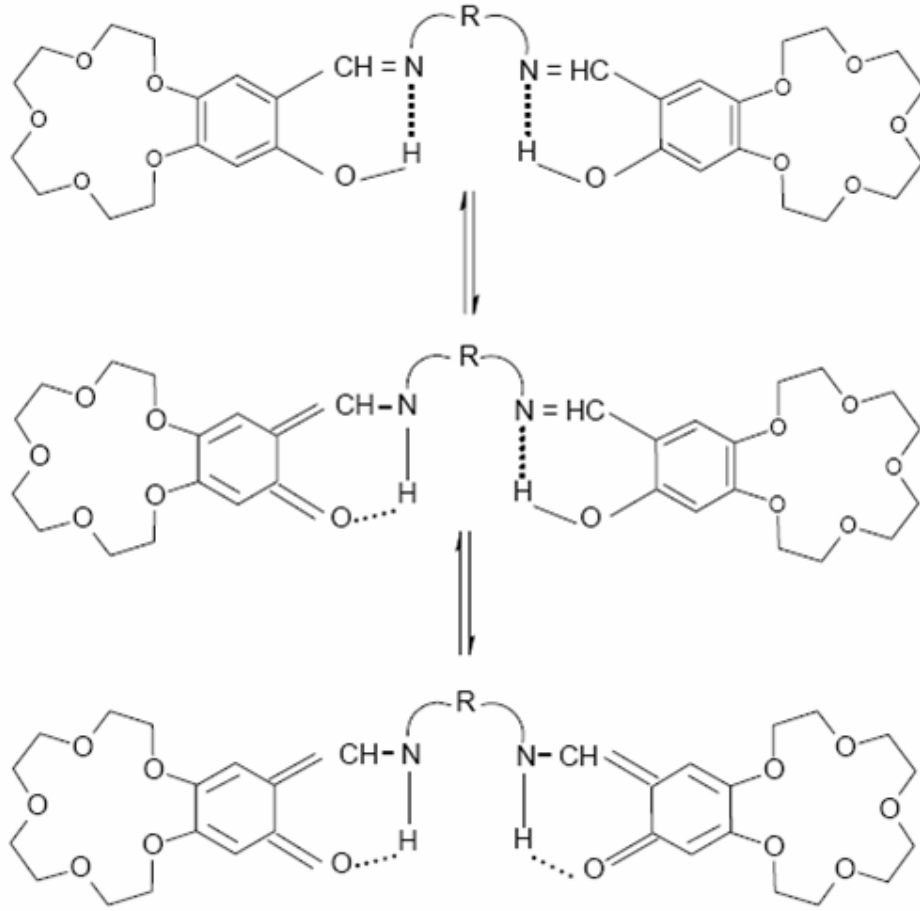


Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keton-amin olmak üzere iki tip tautomeri mevcuttur. Bu iki tautomerin varlığı  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR, UV spektroskopik yöntemlerle ve X-ışınları kristalografisi yöntemi ile belirlenmiştir.

Tautomerizm kimya alanında ve biyokimyada önemli rol oynar. Moleküller arası proton transferi özellikle lazer boyalarında, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde ve polimer koruyucularında gözlenir (Joshi vd., 2002).

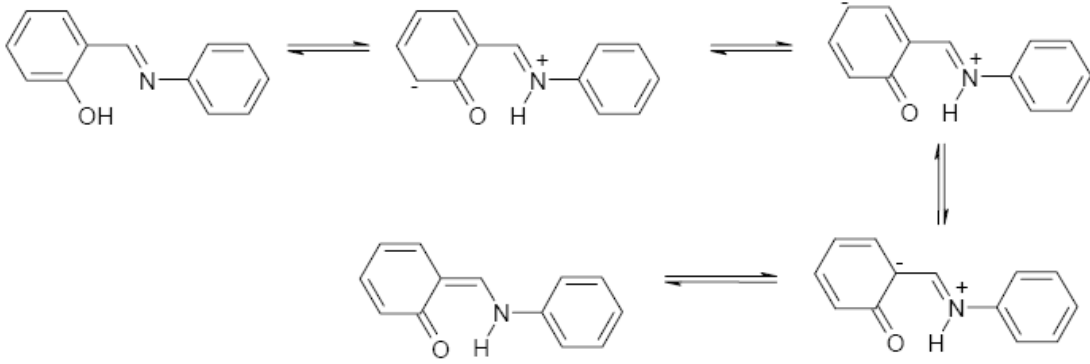
Crown eter içeren ve  $-\text{OH}$  grubuna sahip Schiff bazlarında da fenol-imin keto-amin tautomerisi incelenmiş ve baskın olan formun fenol-imin olduğu tespit edilmiştir (Havyalı vd., 2000). Buna göre çözeltilerdeki tautomerizm çözücü polaritesine ve hidrojen bağı yapma kabiliyetine bağlıdır. Örneğin etanolde keto-amin tautomer oranı, DMSO,  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{C}_6\text{H}_6$  çözeltilerindeki oranından daha fazladır. Buda etanolün diğer çözücülere göre daha fazla hidrojen bağı yapabilme kabiliyetinden kaynaklanmaktadır. Çözelti polaritesinin azalmasıyla keto-amin konsantrasyonu da o ölçüde azalmaktadır ( $\text{EtOH} > \text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_6$ ).





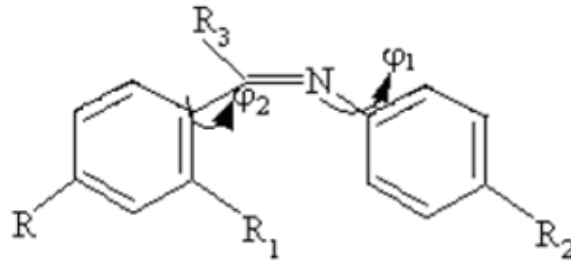
Şekil 35. Crown eter içeren ve orto-OH grubuna sahip Schiff bazlarında fenol-imin keto-amin tautomerik dengesi

o-Hidroksi Schiff bazlarının fenol halkasındaki süstitüentler hidrojen bağının kuvvetini etkilediği gibi tautomerik dengenin de değişmesine neden olmaktadır. OH grubuna göre o- ve p- pozisyonunda elektron çekici grupların varlığı asitliğinin artmasını sağladığı gibi, keto yapısını rezonans ve indüktif etkiyle kararlı halde tutabildiği için hidrojenin azot atomuna göçmesine neden olur. Böyle bir proton transferi keto tautomer oranını artırmaktadır (Filarowski vd., 1999; Filarowski vd., 2002; Wozniak vd., 1995).



Şekil 36. Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar

Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan yapıdır (Garnovskii vd., 1992). Şekil 57’de gösterildiği gibi N-Ar süstitüe olanlar genellikle C=N düzleminde  $\varphi_2$  açısı ile döndürülmüş iken, aldehit aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ( $\varphi_1 = 0^\circ$ ). Bu konformasyonu kuantum mekaniği hesaplamaları ile doğrulanmıştır (Garnovskii vd., 1992).



Şekil 37. Schiff bazlarının stereokimyası

Schiff bazlarının düzlemsel olmayan yapıları sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin amin tarafındaki  $R_2$  grubu elektron çekici bir grup ise  $\varphi_2$  açısı büyümekte, elektron verici ise  $\varphi_2$  açısı küçülmektedir. Orto hidroksi süstitüe olanlarda OH grubu molekülün konformasyonuna çok az etki etmektedir. Örneğin N-fenilbenzaldiminde ( $R=R_2=R_3=H$ )  $\varphi_2$  açısı  $55,2^\circ$  iken, N-fenilsalisaldiminde ( $R=R_2=R_3=H$ ,  $R_1=OH$ ) açı  $49^\circ$  bulunmuştur. Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir. N-fenil-2-hidroksi-1-Naftaldimin kristalde  $41,3^\circ$  iken, dioksan

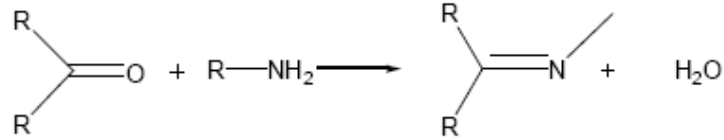
çözeltisinde 48° olarak ölçülmüştür (Garvovskii vd., 1992). Schiff bazlarının yapılarını tautomerik konformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

#### 1.4.6. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

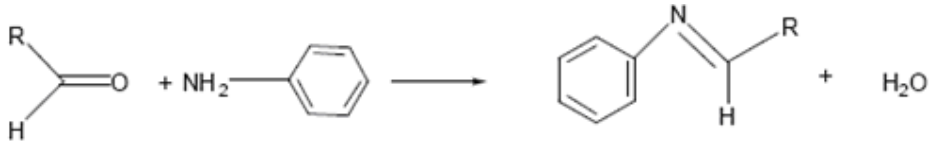
Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit, β-diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise daiminler, aminopirinler, alkil aminler ve aminoasitlerdir.

Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılmaktadır.

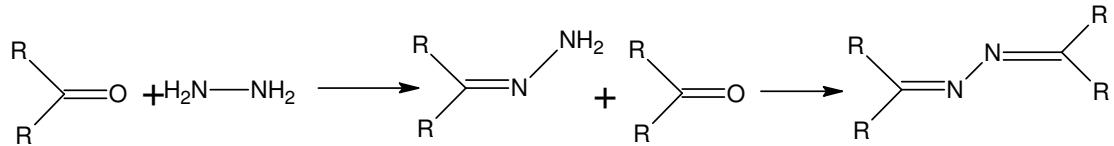
##### 1. Primer bir aminden meydana gelen iminler



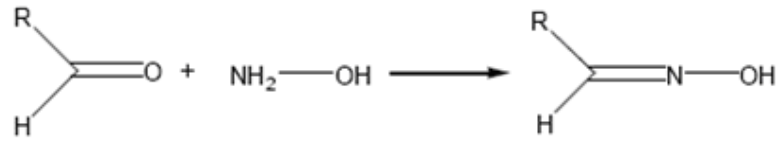
##### 2. Anilinden meydana gelen aniler



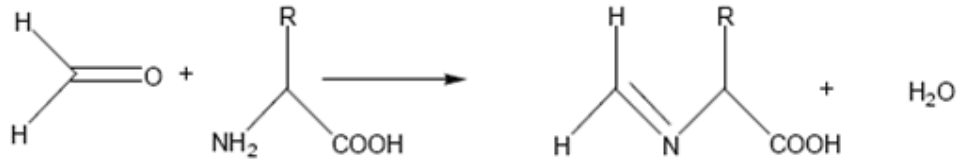
##### 3. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler



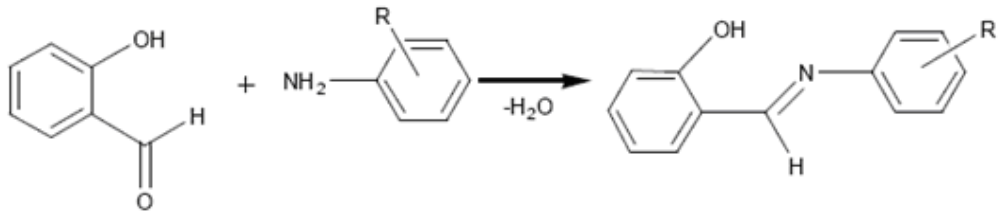
## 4. Hidroksilaminden meydana gelen oksimler



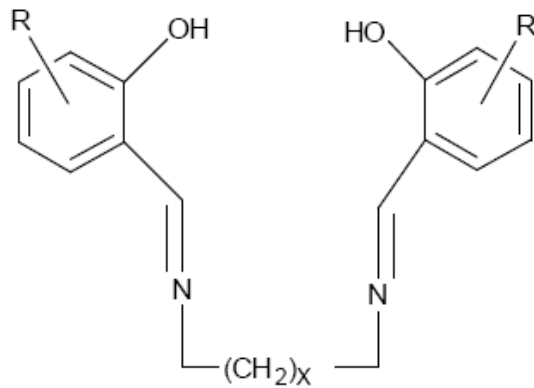
## 5. Aminoasitlerden meydana gelen iminler



## 6. Süstitü aromatik aminlerden türeyenler



## 7. Diaminlerden türeyenler (X=2-12)

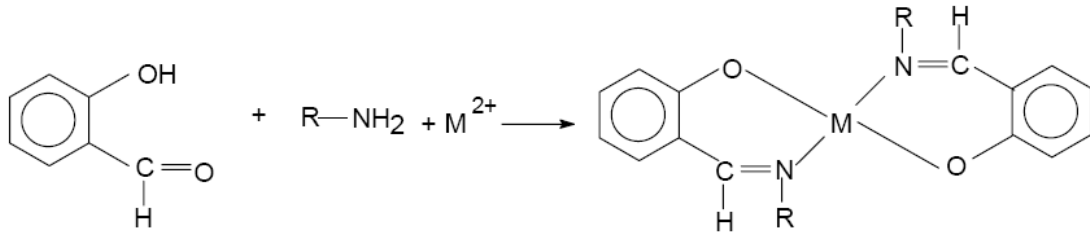


Diaminler ile elde edilen Schiff bazları genel olarak iki ana başlıkta toplanabilir. Bunlar simetrik ve simetrik olmayan (asimetrik) Schiff bazlarıdır. Bunlardan simetrik ve simetrik olmayan Schiff bazları da donör atom sayısına ve çeşidine göre tekrar bölümlere ayrılır (Chattopadhyay vd., 2006).

#### 1.4.7. Schiff Bazlarının Sentezi ve Mekanizması

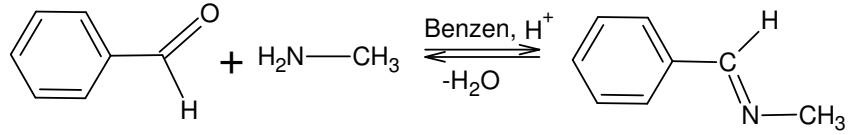
Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller, o-aminofenoller,  $\alpha$ -amino asitler ve amino alkollere asetofenon veya benzaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir.

Salisilaldehitin stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle alkollü veya sulu alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisil aldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).



Şekil 38. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı

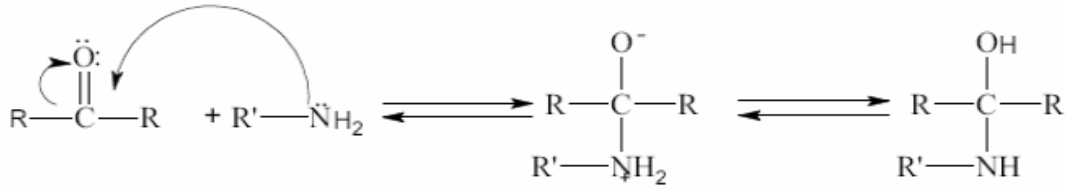
İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum haline geldiği basamak pH'ın önemli olduğu basamaktır. Asit alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH) iyi bir ayrılan gruba ( $\text{OH}^{+2}$ ) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protanlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkendir. Hidronyum iyonu derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH=4 ve pH=5 arasındaki bir pH en uygun olamıdır (Uyar, 1998).



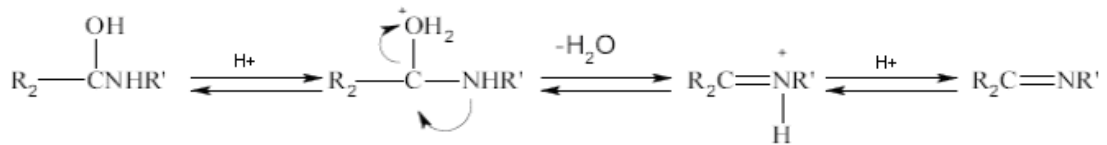
Şekil 39. Schiff bazlarının sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.

### 1. Basamak: Katılma



### 2. Basamak: Ayrılma



Şekil 40. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları

Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dörtüzlü katılma ürünü bir yan asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH gelmiştir. İminler oksijen yerine -NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünleridirler.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondensasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır.

Kondensasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır.  $\alpha$ -pozisyonunda bir sübstituent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondensasyon yapamazlar. Çünkü bu durumlarda başlangıçta oluşmuş iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarında dönüşebilirler. Tersiyer alkil guruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondensasyona uğrarlar.  $\alpha$ - Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonla teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin kondensasyon yapılabilir.

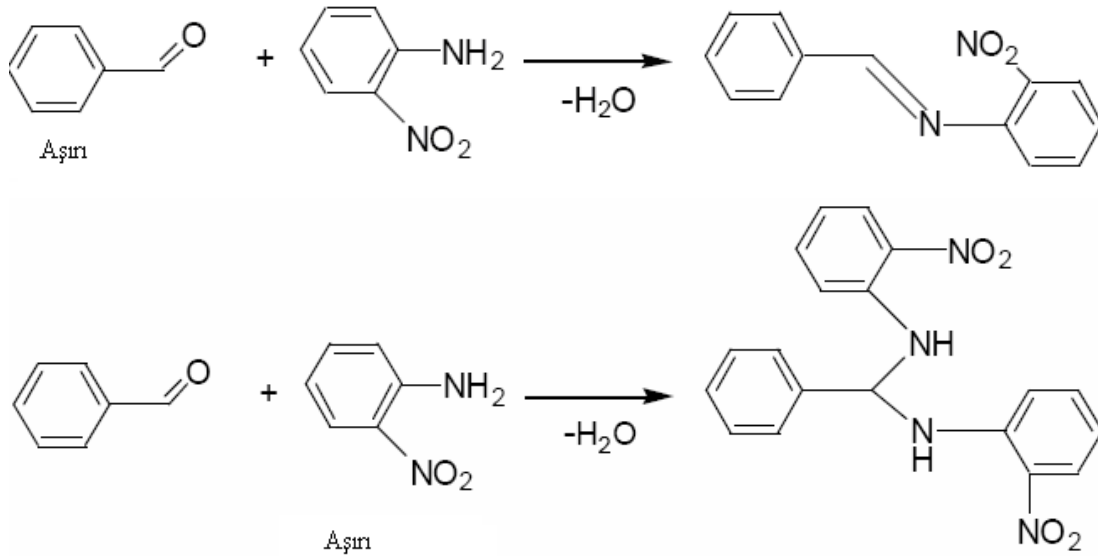
İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. İminlerin hidroliz ve kondensasyon hızlarına asidin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondensasyon, hidroliz ve aldol kondensasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondensasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir (Moffet ve Hoehn, 1947; Grewe vd., 1953).

Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı oluşturabilirler. Azometinler anti izomerleri halinde oluşurlar. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkânsız kılar.

Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin rolü vardır. Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyonun suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi problemleri ortaya çıkar. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan alhedit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler. Ultraviyole irradrasyonunda aldehitlerden Shiff

bazları eldesinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti, karboksilli aside yükseltgemesinden kaynaklanmaktadır (Öztürk, 1998).

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranların da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin o-nitroanilin aşırı benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon o-nitroanilin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz (Öztürk, 1998).

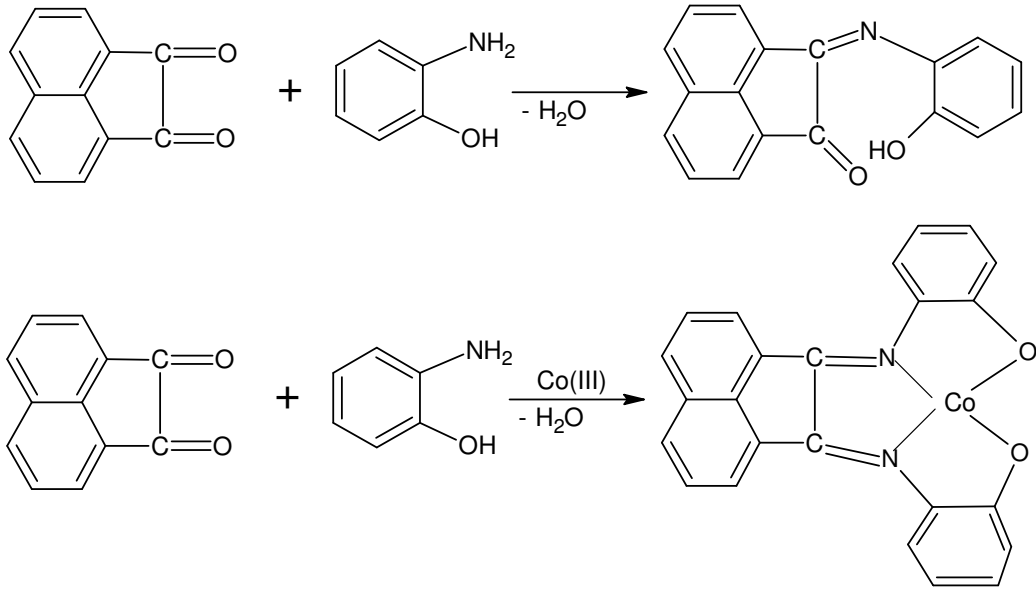


Şekil 41. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi

$\alpha$ -Diketonlardan Schiff bazlarının elde edilmesi ise amin bileşiğinin yapısına, bunlardaki fonksiyonel gruplara ve sterik etkilere de bağlı olduğundan çok daha karışık olur.

Bıçak doktora tezi çalışmasında bir  $\alpha$ -diketon olan asenaftakinon'un metanollü çözeltisinde o-amino fenolle doğrudan reaksiyona sokulduğunda karbonil gruplarından sadece birinin o-amino fenolle azometin bağı oluşturduğunu, aynı reaksiyon Co<sup>2+</sup> ve UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonları varlığında gerçekleştirildiğinde ise, metal iyonlarının yönlendirici etkisi nedeniyle, asenaftakinonda ki her iki karbonil grubunun azometin bağına dönüştüğü belirtmiştir (Bıçak, 1980).





Şekil 42.  $\alpha$ -diketon olan asenaptakinon'un o-amino fenolle değişik şartlarda vermiş olduğu Schiff bazları

Aromatik aldehytlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, aldehytin para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin bulunması reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamiet, 1961).

Ketonlardan özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Cotrell, 1959; Taylor ve Fletcher, 1961). Ultraviyole ışığının da aldehytlerden schiff bazı sentezinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır (Reddeilen, 1910).

$\alpha$ -karbonunda oksim ihtiva eden ketonlar ile primer aminler ve diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan imino-oksım türevleri sentezlenmiş ve bunların bazı geçiş metal komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır (Sing ve Chakravorty, 1980, Data ve Chakravorty, 1983).

### 1.4.7.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan

Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan metod, alifatik ya da aromatik aldehit veya ketonların alifatik ya da aromatik primer aminlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyon çeşitli koşullarda örneğin; gaz halindeki primer amini katı keton eriği üzerinden geçirerek, aminlerin aldehitlerle herhangi bir solvent ve kataliz olmadan direk reaksiyonunda, bazı aldiminlerin hazırlanışında düşük kaynama noktasına sahip çözücü ile suyun azeotrop oluşturarak ortamdan uzaklaştırılmasıyla, aldehitlerin primer aminler ile eter, THF, veya benzen içinde çözülerek ve moleküler elek kullanılarak reaksiyonundan su fazındaki aminlerin ketonlarla direk reaksiyonundan sodyum veya potasyum hidroksit katalizörlüğünde düşük sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilerek yüksek sıcaklık ve basınçta ortama baz ilave edilerek asidik reaktiflerin örneğin p-toluensulfonik asit, metansulfonik asit veya titanyum tetraklorit varlığında dehidrasyon ile gerçekleştirilebilir.

Bu yolla imin oluşumu iki basamakta gerçekleşen işlemdir. İlk basamakta nükleofilik özellik taşıyan amin, kısmi pozitif yük taşıyan karbonil grubuna katılır. Bu katılma reaksiyonu sonrası azot bir proton kaybeder ve azottan ayrılan proton oksijene bağlanır.

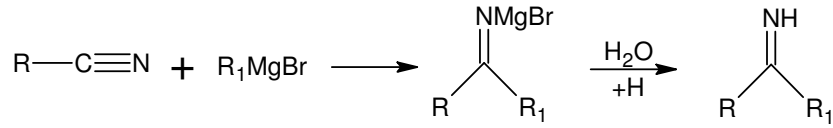
Alifatik aldehit, aromatik aldehit, aromatik keton ve alifatik ketonların aynı primer aminle verdikleri reaksiyonların hızları karşılaştırıldığında reaksiyon hızı sıralaması; aromatik aldehit>alifatik aldehit>alifatik keton>aromatik keton olarak bulunmuştur. Ketonlar ile primer aminlerin reaksiyonunda verimi arttırmak için aldehitlere göre daha yüksek sıcaklık, daha uzun reaksiyon süresi gerekmektedir.

Primer alifatik aldehitlerin aminlerle reaksiyonunda dimerik ve polimerik kondenzasyon görülmektedir. Aromatik aldehit ve aromatik aminler arası gerçekleşen reaksiyonlarda, aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici grup taşıması reaksiyon hızını düşürürken, aromatik aldehitlerin para pozisyonunda elektron çekici grup bulunması reaksiyon hızını yükseltmektedir.

Reaksiyonda kullanılan aminler göz önüne alındığında, kullanılan amin ne kadar zayıfsa reaksiyon hızının da o kadar düşük olduğu gözlemlenmiştir.

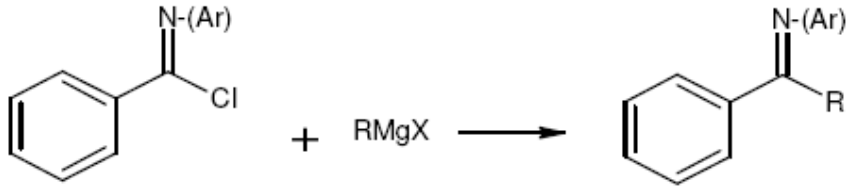
### 1.4.7.2. Organometalik Bileşiklerin Nitrillerle Reaksiyonundan

Grignard reaktifleri nitrillerle ketiminleri oluşturmak için reaksiyon verebilirler. Oluşan ara katılma ürünlerinin ketonlara hidrolize uğramasını engellemek için ortama susuz amonyak veya susuz hidrojen klorür katılarak ara katılma ürünlerinin izolasyonu sağlanabilir. Bu yolla %50 ile 90 arasında verim sağlanabilmektedir fakat oluşan ketiminin ketona hidrolizini engellemek için ketimin susuz ortamda saklanmalıdır.

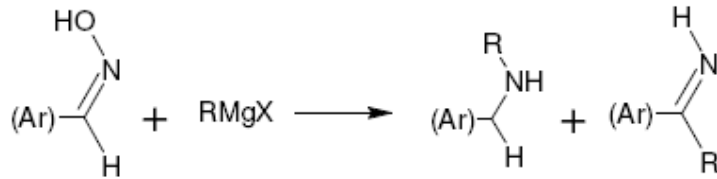


### 1.4.7.3. Organometalik Bileşikler ile C=N Bağlı Bileşiklerin Reaksiyonundan

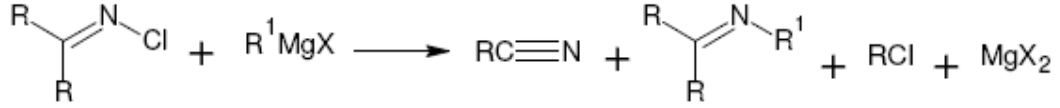
C-klor-N-benzilideanilinlerdeki klor atomunun Grignard reaktifinin aril veya alkil grubuyla yer değiştirmesi sonucu yüksek verimle iminler elde edilebilmektedir.



Aromatik aldehytlerin oksimleri ile Grignard reaktiflerinin reaksiyonu sonucu ana ürün olarak benzilamin elde edilirken, yan ürün olarak ketiminler elde edilebilmektedir.

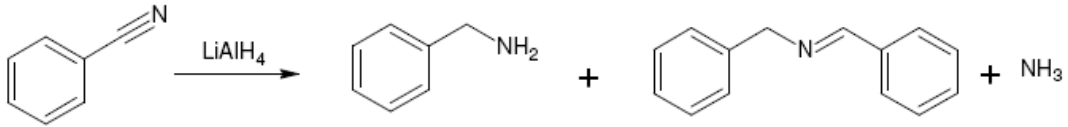


N-kloroiminlere Grignard reaktiflerinin eter ortamında yavaşça eklenmesi %50 imin ve %20 verimle nitril elde edilmesiyle sonuçlanmaktadır.

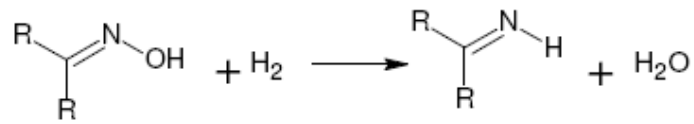


#### 1.4.7.4. Karbon Azot Bileşiklerinin İndirgenmesinden

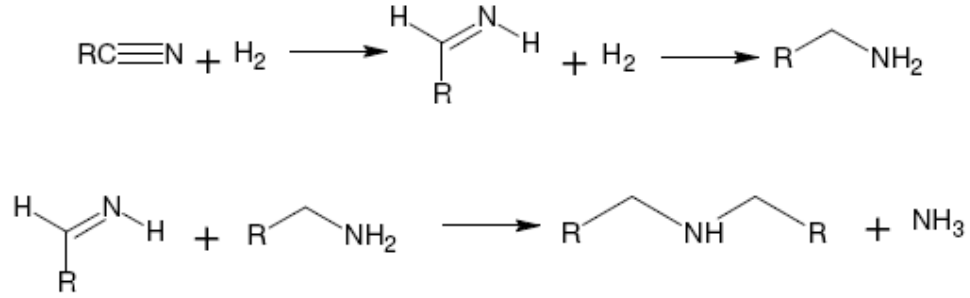
LiAlH<sub>4</sub>'in THF içindeki çözeltisinin aromatik nitrilleri amin ve imin oluşturmak üzere indirgediği bulunmuştur. Reaksiyon sonucu amonyakta oluşmaktadır.



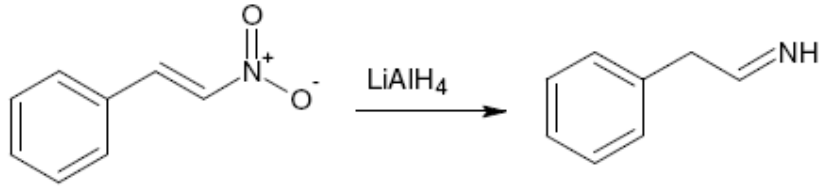
Alifatik ve aromatik ketonların oksimleri, nikel katalizör kullanılarak basınç altında hidrojen tarafından ketiminler vermek üzere indirgenirler.



Nitriller, platin veya nikel katalizör varlığında iminleri vermek üzere hidrojene edilebilirler fakat bu reaksiyonun verimi iminlerin amine doğru indirgenmesi ve kondenzasyon yüzünden düşüktür.

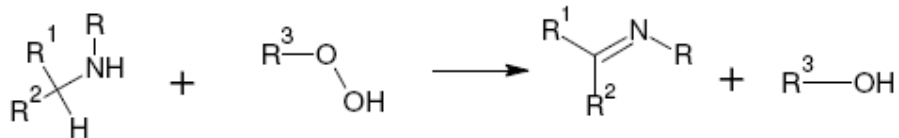


$\alpha$ -Nitrositirenler  $\text{LiAlH}_4$  tarafından  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında ve %20'lik sodyum potasyum tartaratin çözeltisi içinde hidrolize olarak iminlere indirgenebilirler.

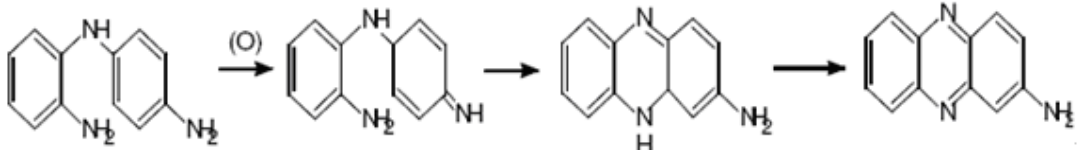


#### 1.4.7.5. Aminlerin Yükseltgenmesinden

Peroksitler ve hidroperoksitler primer ve sekonder alifatik aminleri iminlere yükseltgeyebilmektedir.

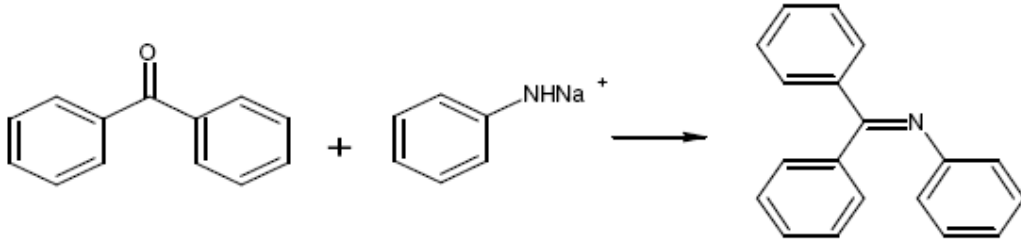


Kompleks aromatik aminlerin nitrobenzene, gümüşoksit ve potasyumferrosiyanit gibi reaktifler ile aromatik iminleri oluşturabildiği son yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur.



#### 1.4.7.6. Metal Amitlerin Reaksiyonundan

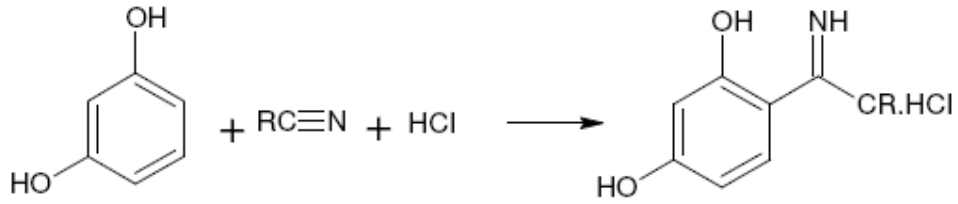
Primer aminlerin kalsiyum veya alkali metal tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyonu sonucunda iminler elde edilebilir.



Sekonder aminlerin alkali, kalsiyum, magnezyum veya alüminyum metal amitlerinin dinitrillerle eter ortamında gerçekleşen reaksiyonundan aromatik yapıdaki  $\alpha$ -siyano iminler elde edilebilmektedir.

#### 1.4.7.7. Fenollerin ve Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksiyonundan

Alkil veya aril siyanürlerin, fenol ve fenol eterlerle hidrojen klorür ya da çinko klorür katalizöründe, eter ortamında reaksiyonu sonucu yüksek verimle ketiminler elde edilmektedir. Dihidroksi fenoller ile fenol mono eterlerde eğer gruplar birbirine meta pozisyonda ise bu reaksiyonla yine iyi bir verimle ketiminlerin eldesi mümkündür. Reaksiyon fenol ve nitrili eter içinde çözüp hidrojen klorürle doyurarak gerçekleştirilir. Daha az reaktif fenoller kullanıldığında reaksiyonu katalizlemek için çinko klorür kullanılır.

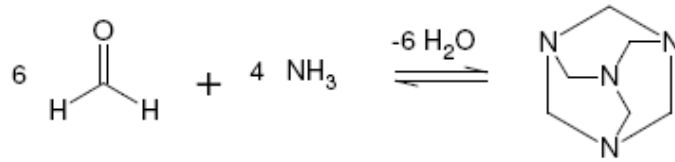


#### 1.4.7.8. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyondan

Aldehit ve ketonlar amonyakla katılma-ayrılma tepkimesi vererek asit katalizörlüğünde iminleri oluşturabilmektedir. Bu reaksiyonla elde edilen iminler pek dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşmektedirler.



Polimerleşme özellikle küçük molekül ağırlıklı primer aldehitlerin amonyakla reaksiyonlarında göze çarpmaktadır. Örnek olarak; formaldehitin amonyakla reaksiyonu sonucu aromatik heksametilentetramin bileşiği oluşmaktadır.



#### 1.4.8. Schiff Bazları Oluşumunda Kondenzasyon

Kondenzasyon iki veya daha fazla sayıda molekülün, aralarında  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{RHN}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{HCl}$  gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşmesidir. Ancak bugün kondenzasyon terimi hemen hemen yeni bir bağın olduğu bütün reaksiyonlar, örneğin aldolizasyon için aldol kondenzasyonu şeklinde kullanılmaktadır. Schiff bazı oluşturan bu

kondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan ve karbonil grubunun reaktifleri olarak tanımlanan reaktifler daima  $-NH_2$  grubu içeren birer amonyak türevi olarak düşünülebilen primer aminler ( $R-NH_2$ ), hidrazin ( $H_2N-H_2N$ ), fenilhidrazin ( $C_6H_5-NH-NH_2$ ) ve semikarbazid ( $H_2N-NH-CO-NH$ ) gibi amin türevleri ile hidroksilamindir ( $H_2N-OH$ ) (Yalçın, 1999).

İminler hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asit etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için ortak bazik çözeltilerde (katalizörsüz) pH'tan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon asitliğin artmasıyla artar. Bu nedenle imin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınılmalı, zayıf asitler kullanılmalıdır.

N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidroliz olmaya yatkındır.

Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırıldığı çözücülerde yapılır.  $\alpha$ -pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.  $\alpha$ -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktifler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi, bu yapıyı oldukça anreaktif kılar.

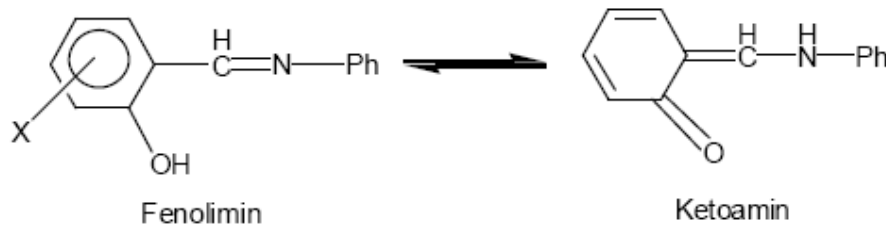
Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüe taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinlerin syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkansızdır (Yılmaz, 2000).



### 1.4.9. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

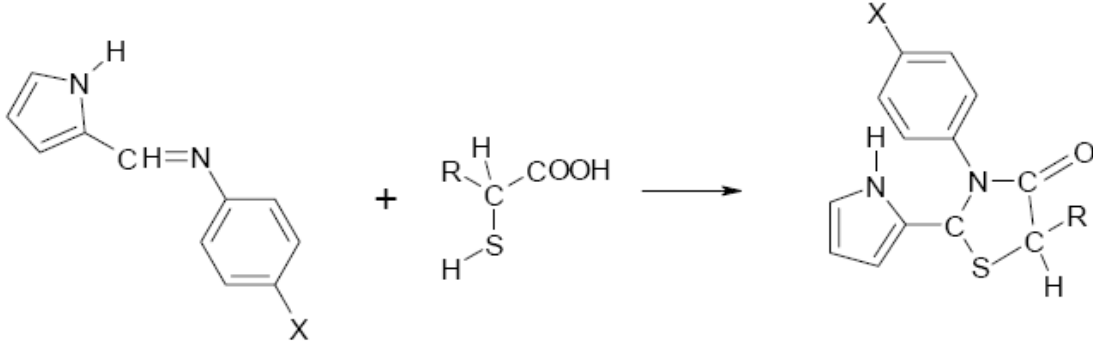
Schiff bazlarında azot atomunda elektronegatif bir sübstitüent bulunduğu takdirde azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile –NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdır. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Bu reaksiyon iki yönlüdür. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmediği için yüksek verimle izole edilebilir.

Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Ketoamin halindeki o- ve p- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır. Alifatik β-diketonların mono azometinle türevleri, ketoamin, ve enolimin olmak üzere iki tautomer formülüne sahiptir. Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkinin de rolü vardır. Orto pozisyonundaki bir sübstitüent m- ve p- pozisyonlarında buldukları konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve α-aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir önem sahiptir (Öztürk, 1998).



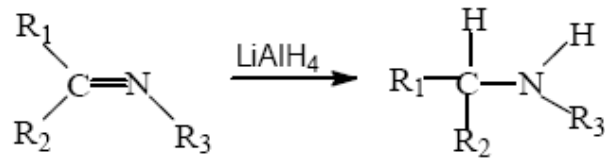
### 1.4.9.1. Halka Kapanma Reaksiyonu

Aydoğan ve arkadaşları, Schiff bazlarının tiyoglikonik asit ve tiyolaktik asitle halka kapanması sonucu tiyazolidinon türevlerini oluşturduğunu göstermiştir (Aydoğan vd., 2001).



### 1.4.9.2. İndirgenme Reaksiyonları

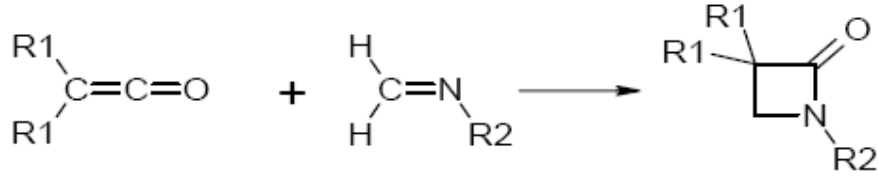
March, 1972'de yaptığı çalışmada Schiff bazlarının LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, Na-EtOH gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebildiklerini bulmuştur (March, 1972).



Schiff bazlarının indirgenmesi genellikle sekonder aminlerin oluşumu ile sonuç verir ve bu reaksiyon organik kimyada önemli bir hazırlayıcı reaksiyondur. Bu reaksiyon, katalitik hidrojenasyon, sodyum ve alkol, elektroliz, alüminyum amalgam, merkaptanlar, magnezyum ve magnezyum iyodür, sodyum borohidrid, lityum alüminyum hidrit, formic asit gibi yöntemler ve reaktifler kullanarak gerçekleştirilebilir.

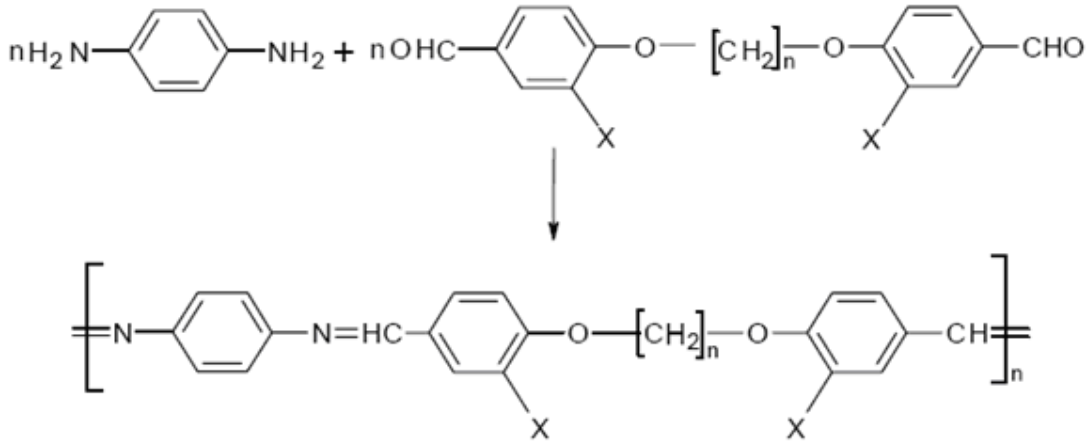
### 1.4.9.3. Siklokatılma Reaksiyonu

March, yaptığı çalışmada Schiff bazlarının keten ile siklo katılma reaksiyonu sonucunda  $\beta$ -laktamları verdiğini göstermiştir (March, 1972).



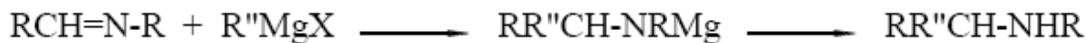
### 1.4.9.4. Polimerleşme Reaksiyonu

Catanescu ve arkadaşları, diaminlerle yaptıkları çalışmada dialdehitte reaksiyona girmesi sonucunda poli(Schiff bazları) elde edildiğini bulmuşlardır (Catanescu vd., 2001).



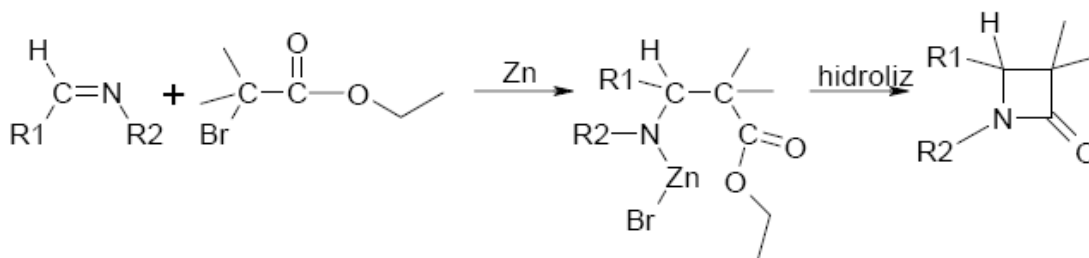
### 1.4.9.5. Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu

March, aldiminlerin Grignard reaktifleriyle hidrolizden sonra sekonder aminleri verdiğini bulmuştur. Ketiminler ise genellikle katılma ürünleri yerine indirgenme reaksiyonu vermektedir. Organolityum bileşikler ise hem aldimin hem ketiminlerle katılma ürünü oluştururlar (March, 1972).



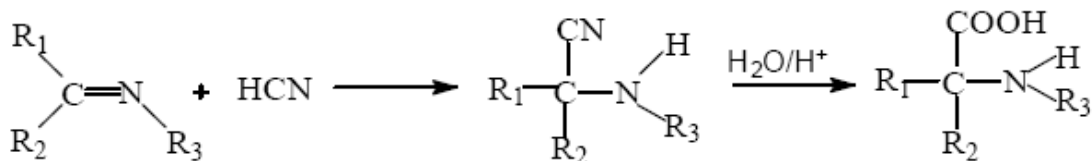
#### 1.4.9.6. Zn ve Haloesterlerle Reaksiyon

March, Schiff bazlarının Zn ve haloesterlerle ile oda sıcaklığında muamele edilmesi sonucunda  $\beta$ - laktamların elde edildiğini göstermiştir (March, 1972).



#### 1.4.9.7. HCN ile Reaksiyonu

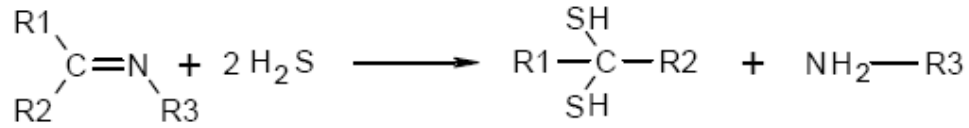
March'ın yaptığı çalışma sonucunda Schiff bazlarının HCN ile reaksiyona girerek nitril türevlerini meydana getirdiği ve bunların hidroliziyle  $\alpha$ -amino asitleri oluştuğu bulunmuştur (March, 1972).



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>= H, Alkil, Aril, OH, NHAr olabilir.

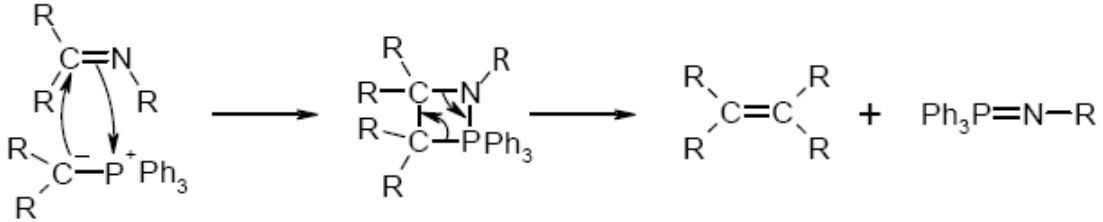
#### 1.4.9.8. H<sub>2</sub>S ile Reaksiyonu

Schiff bazlarının H<sub>2</sub>S ile muamelesi sonucunda geminal ditiyoller elde edilmektedir (March, 1972).



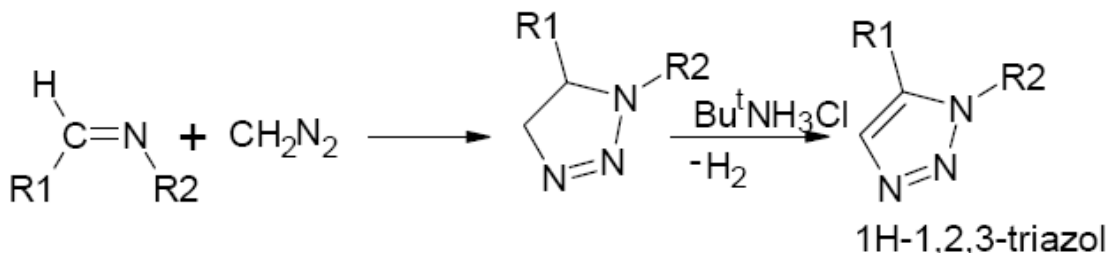
#### 1.4.9.9. Fosforanlarla Reaksiyonu

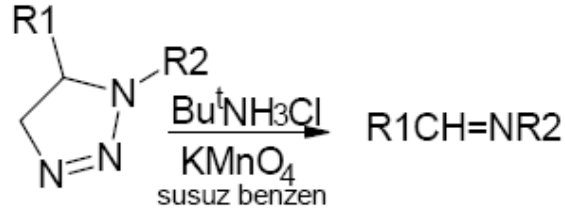
Schiff bazları fosforanlarla reaksiyonu sonucu alkenleri oluştururlar (March, 1972).



#### 1.4.9.10. Diazometanla Reaksiyonu

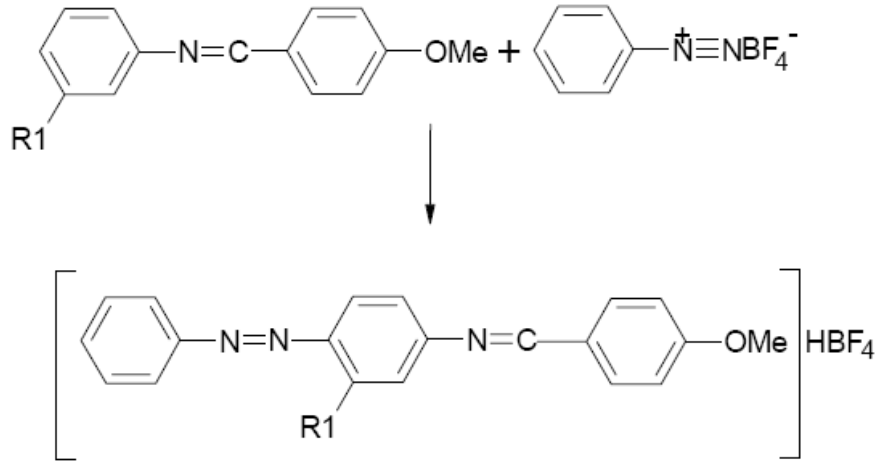
Schiff bazlarına dioksan-su karışımında (NiO<sub>2</sub>) katalizörü yanında diazometan katılırsa karşılıklı gelan 1,2,3-triazolinler meydana gelir. 1,2,3-Triazolin türevleri tersiyer-butilamonyum klorür ve potasyum permanganatın benzen-su karışımında yaklaşık 4 saat geri soğutucu altında kaynatılması halinde 1H-1,2,3-triazollere dönüşür. Eğer 1,2,3-triazolin tersiyer-butilamonyum klorür ve potasyum permanganat ile susuz benzende 1 saat geri soğutucu altında kaynatılırsa 1,2,3-triazolin, imin oluşturmak üzere bozunur.





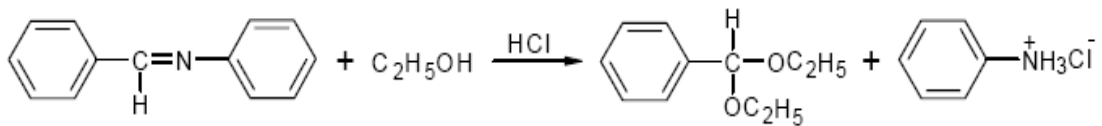
#### 1.4.9.11. Kenetlenme Reaksiyonları

Schiff bazları diazonyumtetrafloroborat tuzlarıyla reaksiyona girerek karşılık gelen azo-azometin bileşiklerini oluştururlar (Fishwick vd., 1991; Karaer, 1997).



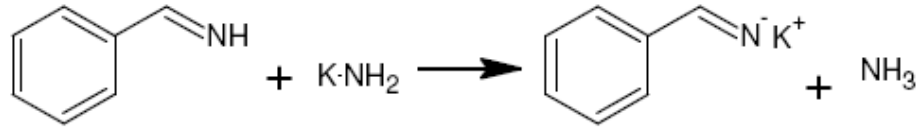
#### 1.4.9.12. Alkollerle Reaksiyonları

Schiff bazları asidik ortamda kuru alkollerle ile etkileştirildiğinde karşılık gelen asetal türevlerini oluştururlar (Kırk ve Othmer, 1954).



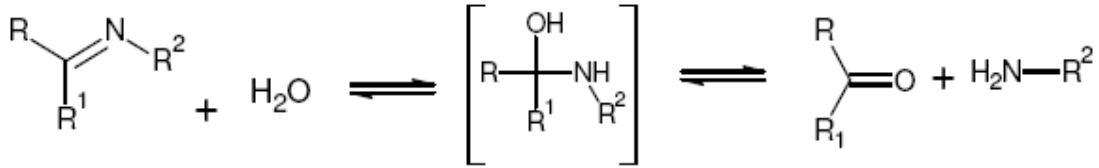
### 1.4.9.13. Tuz Oluşumu

Schiff bazları mineral asitlerle birlikte tuz oluşturabilirler fakat bu tuzların hazırlanması veya su çözeltisi içinde tutulması zordur. Azot atomunda substituenti bulunmayan iminler bazlarla da tuz oluşturabilirler. İminlerin magnezyum ve lityum tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle reaksiyonu sonucu olduğundan iyi bilinmektedir. Ayrıca benzaldimin ( $\text{PhCH=NH}$ ) potasyum amid ( $\text{KNH}_2$ ) ile reaksiyona sokulduğunda potasyum tuzu meydana gelmektedir.



### 1.4.9.14. Hidroliz

Schiff bazı sentezindeki metotlardan biri olan karbonil bileşikleri ve aminlerin reaksiyonun da tüm basamakların tersinir olduğu bilinmektedir. Sonuçta Schiff bazlarının hidroliziyle başlangıç maddelerinin elde etmek mümkündür. Hidroliz gerçekleşirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit veya keton ile amini meydana getirir. Hidroliz reaksiyonun hızı  $[\text{H}^+]$  ilk kuvvetine bağlıdır ve hidroliz reaksiyonlarının genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleştiği söylenebilir (Kırk ve Othmer, 1954).



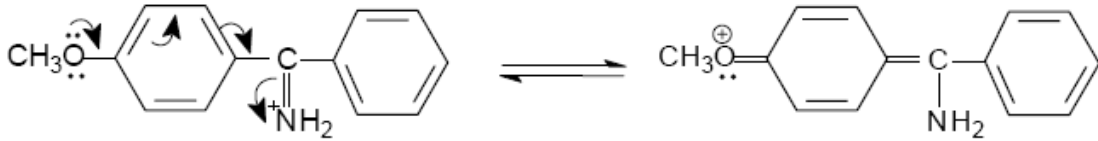
Schiff bazlarının oluşum reaksiyonuna göre reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle

ortamın susuz olması gerekmektedir. Denge su kaybıyla sağa kayabilir. Bu nedenle azeotropik damıtma ya da  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gibi nem çekici maddelerle denge sağa kaydırılır. Azeotropik damıtma yapabilmek için kondensasyonlar genellikle su ile azeotropik bir karışım yapabilen (etanol vb.) bir çözücüde yapılır.

Azot atomunda en az bir tane ortaklanmamış elektron çifti içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler. Çünkü azot atomuna elektronegatif bir süstitüent bağlanmış olması iminlerin termodinamik kararlılıklarını hissedilir derecede artırır. Örneğin azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile  $-\text{NH}$  gurubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil veya aril süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize daha çok dayanıklıdırlar.

Konjügasyonun azometin bağının termodinamik kararlılığını artırması nedeniyle alkil aril ketiminler, alifatik ketiminlerden diaril ketiminler de alkil aril ketiminlerden daha kararlıdır.

Orto ve para metoksi süstitüentli diaril ketiminler de oldukça yavaş hidrolizlenirler. Hidrolize karşı dayanıklılıkları rezonans yapabilmelerinden ileri gelir.

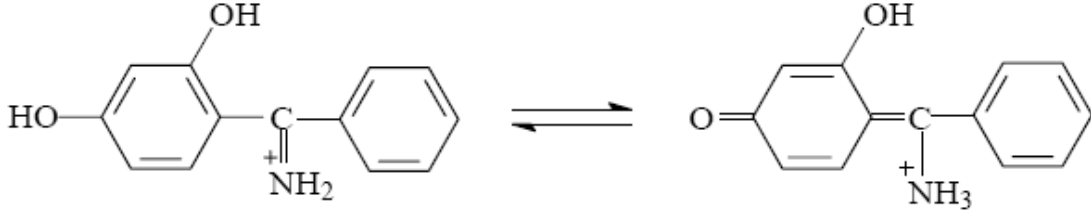


Şekil 43. Para metoksi süstitüentli diaril ketiminlerin rezonans yapıları

Orto pozisyonundaki bir süstitüent meta ve para pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı daha dayanıklı yapmaktadır.

Konjügasyon ve indüktif etkiler dışında birçok faktör azometin bağının reaktifliğini etkiler. Orto ve para hidroksi süstitüentli diaril ketiminler hidrolize karşı alışılmışın dışında dayanıklıdır. Bunun nedeni fenol  $\leftrightarrow$  imin, keto  $\leftrightarrow$  amin tautomerizmidir.

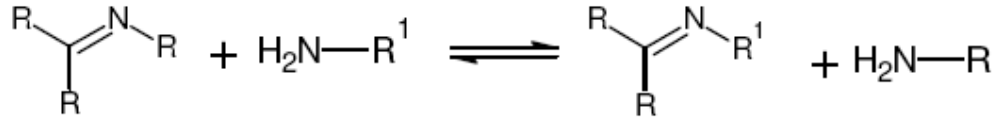




Şekil 44. Orto ve para hidroksi süstitüe diaril ketiminlerde tautomerizmi

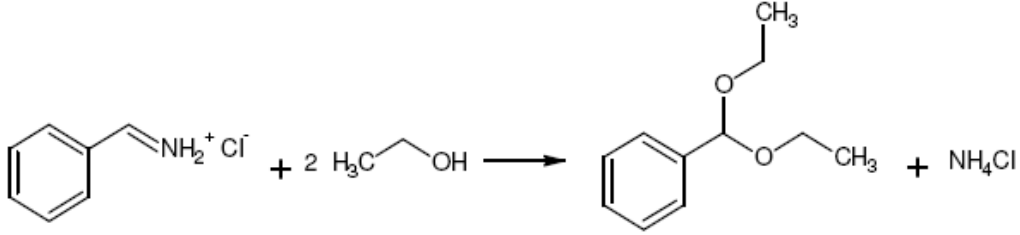
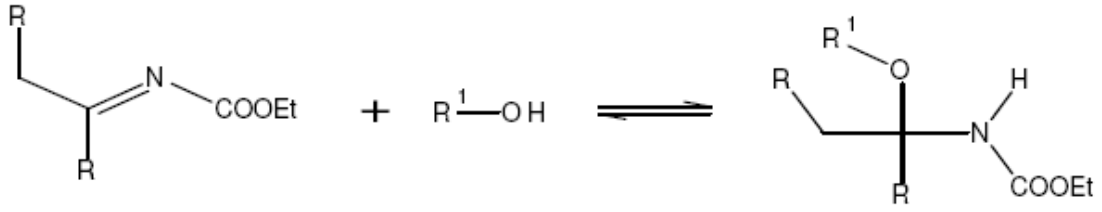
#### 1.4.9.15. Aminlerin Katılması

Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonu genellikle yer değiştirme, transalkilidenasyon, ile sonuç verir ve ortamdan bir amin distilasyon ile uzaklaştırılmadığı sürece denge reaksiyonu halinde yürür. Sekonder aminler Schiff bazları ile reaksiyon vermezler. Reaksiyona giren primer aminin bazikliği arttıkça, yer değiştirme reaksiyonun hızı lineer bir biçimde artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonlarında asitlerin katalizörlüğüne ihtiyaç yoktur.



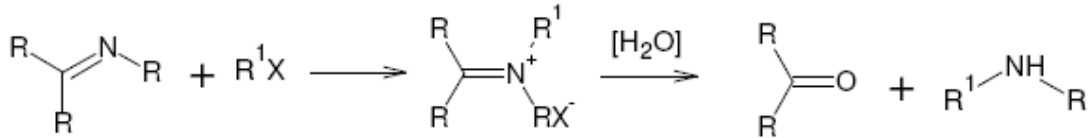
#### 1.4.9.16. Alkolizasyon

Schiff bazlarının alkolizasyonu iki basamakta gerçekteşir. İlk basamak geri dönüşebilir bir reaksiyondur ve ürün olarak karbinolamin eter oluşmaktadır. Asit katalizörlüğünde alkolizasyon devam ettirilirse geri dönüşümsüz ikinci basamakta ürün olarak asetal ve amin tuzu elde edilebilir.



#### 1.4.9.17. Alkilizasyon ve Açilizasyon

Schiff bazları imin tuzları oluşturmak üzere genel alkilizasyon reaktifleri ile reaksiyon verebilirler, fakat bu reaksiyonların hızı iminlerin bazikliğinin zayıf olmasından dolayı yavaştır.

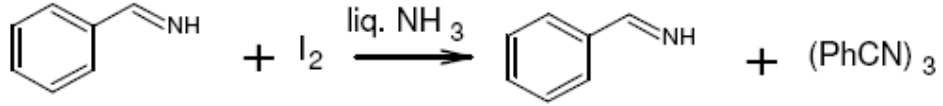


Schiff bazlarının açilleşmesine fazla önem verilmemekle birlikte, basit açilizasyonun azot atomun substitue olmayan Schiff bazlarında gerçekleştiği bilinmektedir. Bu durumun istisnası ise N-alkil iminlerden N-açil imin tuzlarının oluşumudur.

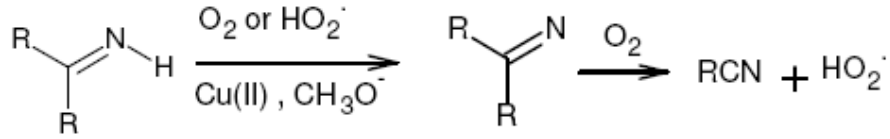
#### 1.4.9.18. Yükseltgenme

Aldiminler kolaylıkla yükseltgenebilirler fakat aldiminler hidrolize yatkın bileşikler olduklarından yükseltgenme reaksiyonlarını susuz ortamda gerçekleştirmek gerekir.

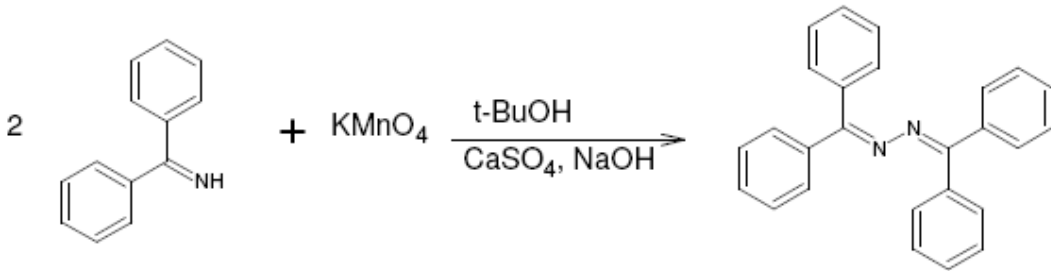
Benzaldimin sıvı amonyak ortamında iyodür ile kolaylıkla yükseltgenebilir ve ürün olarak benzamidin ve trimerik benzonitril oluşur.



Aldiminler genel olarak oksijen ile serbest zincirleme radikal reaksiyonu ile nitrillere yükseltgenebilirler.



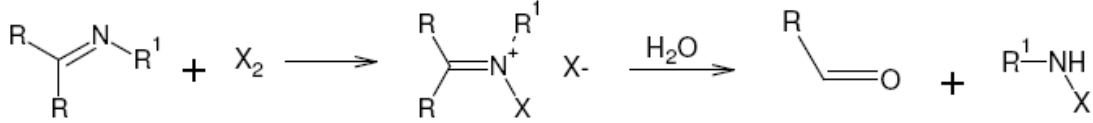
Ketiminlerin yükseltgenmesi ile peroksitler ile gerçekleşebilir. Yeterli miktarda yükseltgen reaktif kullanıldığında ketone ve nitrozo dimer oluşabilir. Azot atomu substitue olmamış ketiminler  $\text{KMnO}_4$  varlığında azot atomundaki dimerizasyon ile azinlere dönüşebilir.



#### 1.4.9.19. Halojenleştirilmesi

Schiff bazlarının halojenleştirilmesi serbest halojenler, alkil hipokloritler veya hipoklorik asit ile gerçekleştirilebilir fakat oluşan ürünün yapısı Schiff bazının yapısına bağlı olduğu kadar reaktiflerin de yapısına bağlıdır. N-susbtitue aldiminler ile serbest

halojenler katılma ürünleri oluşturabilirler. Oluşan ürünler su ile aldehit ve haloamine kolaylıkla hidroliz olabilir.



#### 1.4.10. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Metal komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi (March, 1972), aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak kondensasyonu (Fernández vd., 2001), aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur (Krygowski vd., 1997). Alkoldeki çözünlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı metal asetatlar en uygun bileşiklerdir. Metal nitrür ve klorürlerinin kullanımı, ligand önce NaOH veya KOH ile etkileştirildikten sonra mümkün olmaktadır. Bilinen yöntemler arasında en etkili olanı ligandı sentezleme ve izole etmekle başlar. İki değerlikli metal iyonları (başlıca  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  ve  $\text{VO}^{+2}$ ) yaygın olarak kullanılır. Schiff bazları uygun metal tuzlarıyla metanol veya etanol çözeltisi içinde tepkimeye sokulur (Nathan ve Traina, 2003). Genellikle ligandı deprotonlandırmak için asetat veya hidroksit tuzları kullanılır (Hovey vd., 1959; McCarthy vd., 1955). Alternatif olarak trietilamin baz olarak kullanılabilir veya metanol ya da etanolde daha sonra baz olarak davranan metoksit veya etoksit iyonları oluşturmak için sodyum ya da potasyum metali kullanılabilir (Yamada ve Nishikawa, 1973; Srivastava vd., 1983).

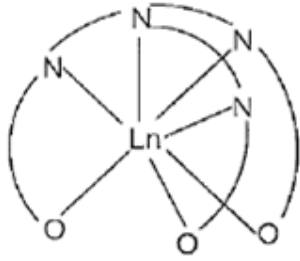
Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu kompleks bileşiklerinin çoğu boyar madde özelliği göstermektedir. Örneğin, 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden meydana gelen (2-piridil metilen amino) fenolün  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Cr}^{+3}$  ile oluşturduğu kompleksler boyar madde özelliği gösteren bileşiklerdir (Papic vd., 1984; Grabaric vd., 1993).

Süstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de süstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıklarının ayrıntılı olarak incelenmesi, onların kullanım alanlarını daha da genişletecektir.

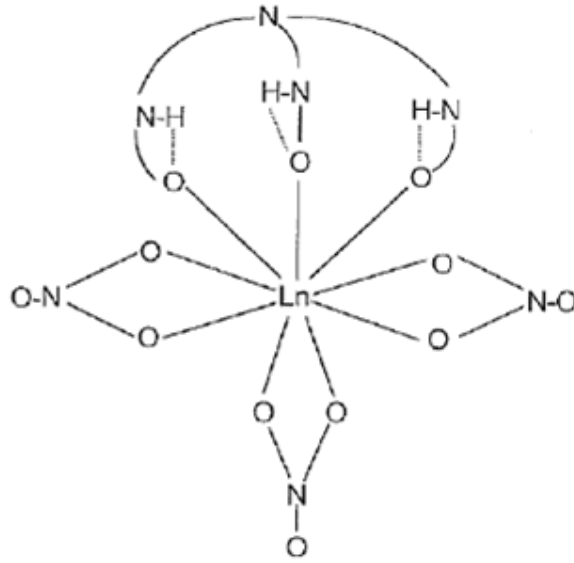
Yedi veya daha yüksek koordinasyon sayılı metal kompleksleri çoğu zaman daha az ilgi görmüştür. Fakat 6 dişli ligand ihtiva eden kompleksler daha nadirdir. Metal

iyonları ve apikal 3'lü azot atomları arasında tris (2-aminoetil) amin (tren) bağlı tripodal aminlerden türetilen Schiff bazlarının farklı geçiş metalleri için zayıf olduğu bulunmuştur.

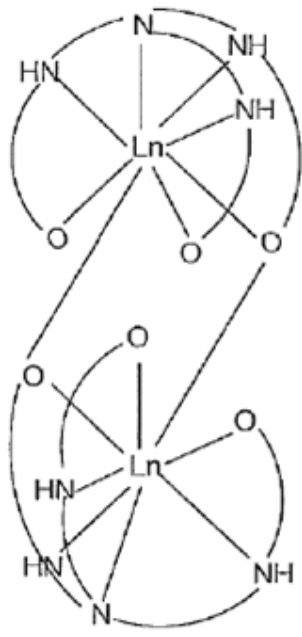
İlgili tren esaslı Schiff bazları ile lantanitlerin çalışmasında belirtilmiştir ki, ( $\text{Yb}^{+3}$ ) lantanit ile koordinasyon yapan bir tripodal Schiff bazın 4 azot atomu ile kompleks yaptığı zaman oldukça kararsız ve daha hassas metal-iyon bağı oluşturarak imin C=N bağlarının hidrolizi artmaktadır. Bu sorunun düzeltilmesi için son yıllarda birkaç amin fenol ligandları ve onların lantanit kompleksleri belirtilmiştir ve burada ligandlar reaksiyon şartlarına bağlı olarak ya üç dişli kafes ya da altı dişli koordinasyon şeklinde kapsüllenmek suretiyle oluşmaktadır.



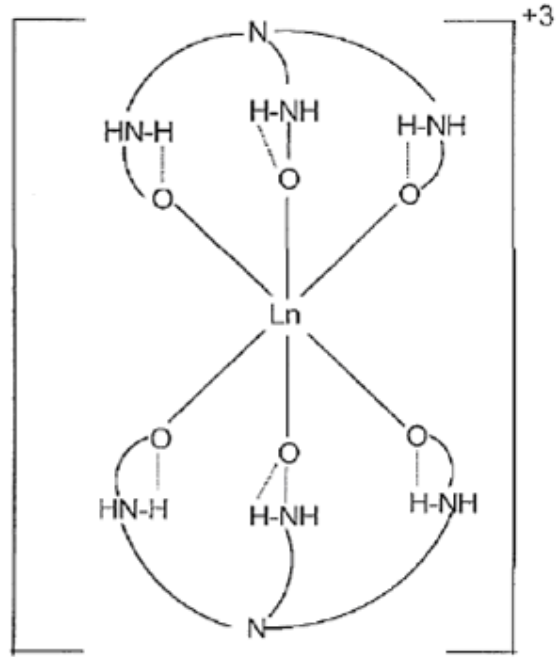
Encapsulated



Capped



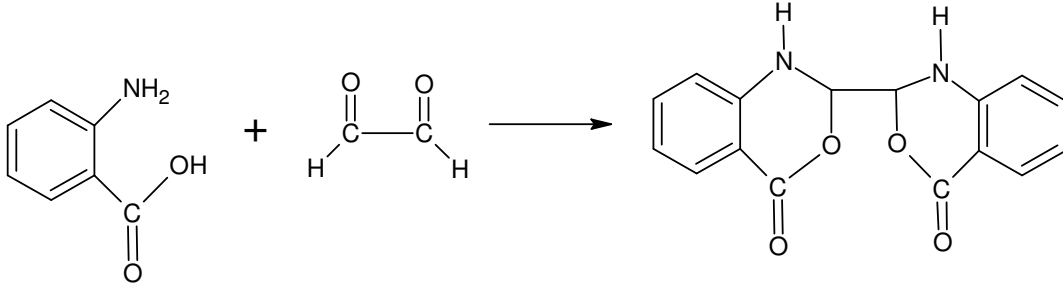
Encapsulated



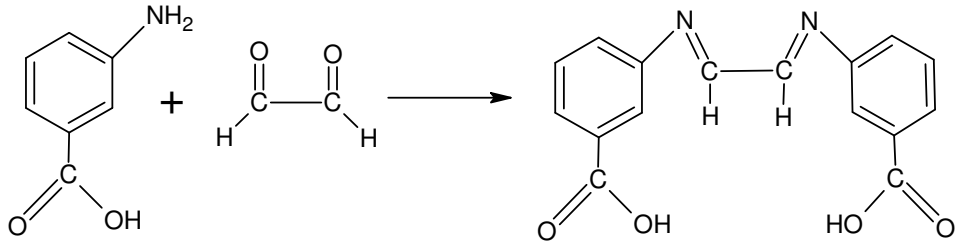
Bicapped

Bimetalik kompleksler biyolojik sistemlerde önemli katalitik rol oynamakta ve bazı enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Bu tür komplekslerde oksijen köprüsü iki metal merkezi arasında yakın ilişkinin sağlanması ile (ancak bağ olmaksızın yakınlığı) belirleştirmeyi kolaylaştırmaktadır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri model komplekslerde avantajlıdır ve bu köprüler büyük çok dişli ligandlarla birleşebilmesi ile iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir.

Robson, Schiff baz ligandları bir tür fenol-köprülü sınıfındadır ve çok dişli ligandlar, makrosiklik olmayan yapıları da her bir metal için üç şelatlaşmış koordinasyon verdiği belirtilmiştir (Krautıl ve Robson, 1980). Bu ligandlar genelde N ve O donör atomlarını ihtiva ederler.

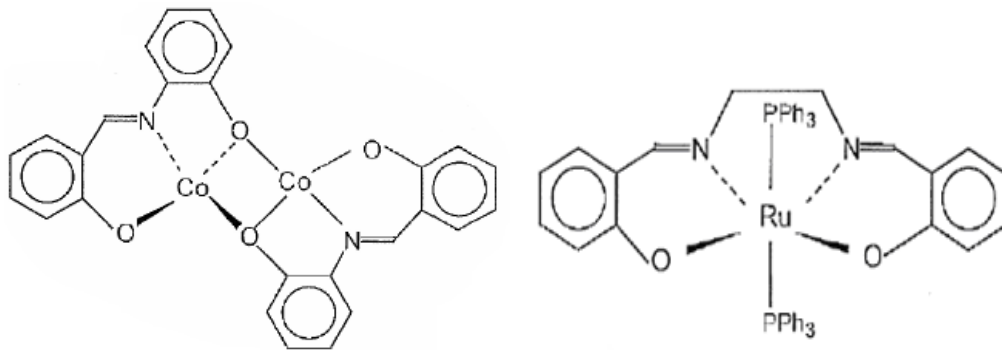


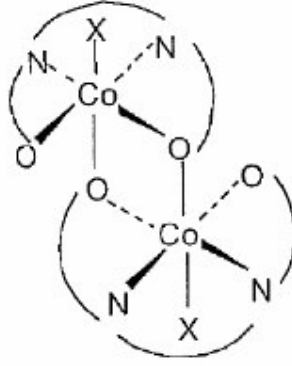
-meta durumunda ise bu halka oluşumu mümkün değildir.



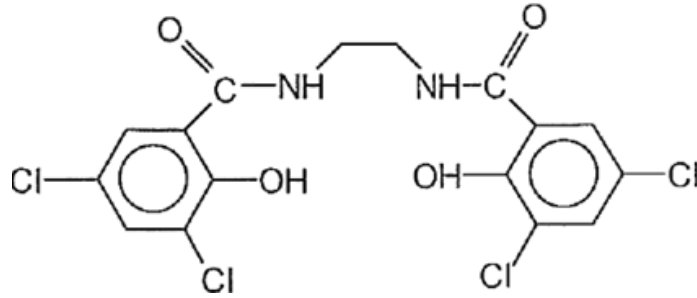
En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu asidik (iki OH) ve dört dişli (2N,2O) bir ligandır. Diğer Schiff bazları mono, di, tri veya tetra fonksiyonlu olabilir (Cotton vd., 1999).

Hem mononükleer hem de binükleer ve polimerik türlerin oluşumunu kompleks çeşitlerine örnek olarak verebiliriz.

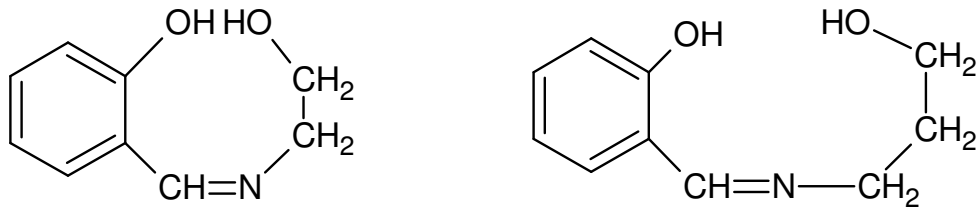




Oksidasyona oldukça dayanıklı ve dolayısıyla yüksek oksidasyon basamaklı metallere ( $Ru^+$  gibi) komplekslerinin yapılmasında oldukça kullanışlı olan bir ligand türü aşağıda verilmiştir.

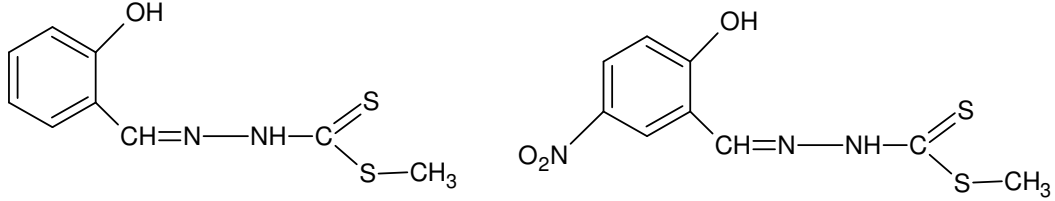


Binükleer Schiff baz komplekslerinin çoğu, ONO ve ONS donör atomlar içeren üç dişli Schiff bazlarından hazırlanmaktadır. Bu Schiff bazları salisilaldehit veya asetilketon ile o-aminofenoller, aminoalkiller, aminoasitler, o-aminotiyofenoller ve aminotiyoller'in kondenzasyonundan elde edilirler. Bu ligandların yapısal formülleri şöyledir.

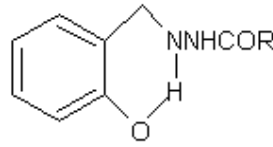




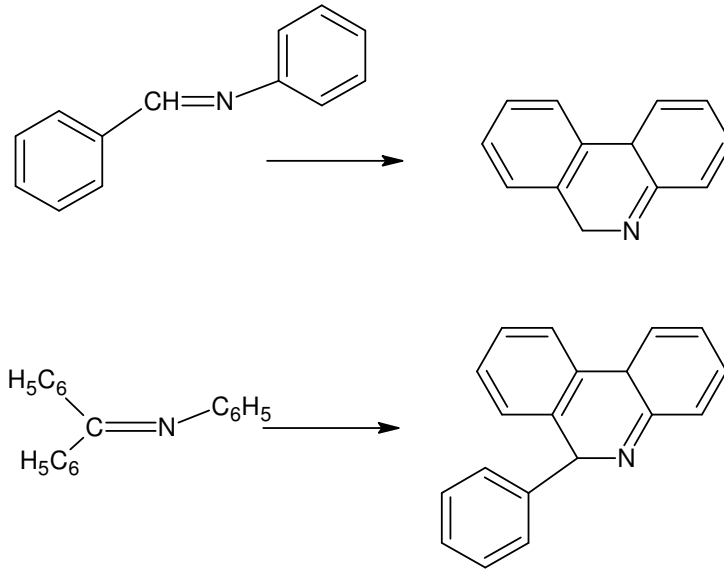
Salisilaldehit (veya asetilaseton) ile S-metilditiyokarbazit'in kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazları;



Salisilaldehit ya da asetilaseton ile mutlak etanolde arilhidrazon'un kondenzasyonu şekilde görülmektedir (Patai, 1970).



Schiff bazlarının halkalı yapılarına örnek vermek gerekirse,



Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur. Schiff bazları  $RCH=NR_1$  genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve  $R_1$  alkil veya aril süstitüentleridirler.

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-süstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır.

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabilceği tespit edilmiştir (İspir, 2005).

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi de giderek artmaktadır. Aromatik aminler Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Mohamed vd., 2005).

Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekküllü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca ligadların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan vd.,1992). Jack-Bean üreaz enzimi ve

bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (İspir, 2005).

C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede de reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır.

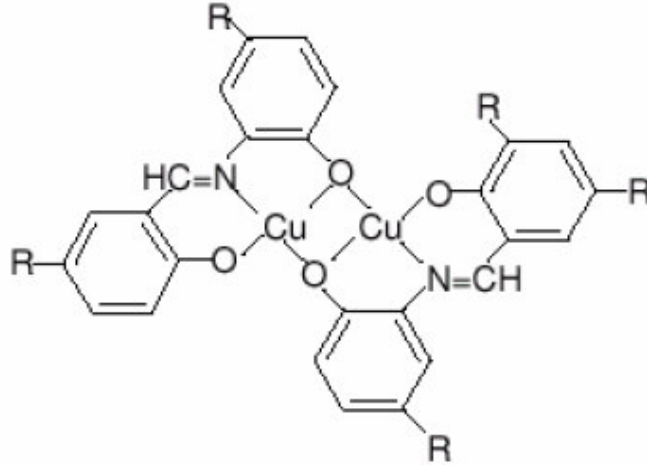
Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır.

Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, literatürde oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir.

Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan, 1992). Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı

hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costamagna vd., 1992).

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazları incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür.



Şekil 45. Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali

#### 1.4.10.1. Dört koordinasyonlu Schiff Bazı-Metal Kompleksleri

##### 1.4.10.1.1. Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Sentezi

MNO<sub>2</sub> veya MN<sub>4</sub> koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar;

- a) Metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi
- b) Aldehit, amin ve metal tuzunun template kondensasyonu
- c) Aldehidato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu, şeklinde açıklanabilir.

Ayrıca elektrokimyasal yöntemlerle de metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenmesiyle komplekslerin sentezi mümkündür (Garnovskii vd., 1992).

Metal asetatlar, alkolde çözünebildiklerinden ve orta kuvvette zayıf asit tuzu olduklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Bunların yerine metal nitrat ve klorürlerin

kullanımı da mümkündür. Schiff bazlarının sentezinde çözücü olarak mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofur ve bu çözücülerin karışımları kullanılabilir.

#### **1.4.10.1.2. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası**

Dörtlü koordine Schiff bazı metal şelatları kare düzlem veya tetrahedral yapı oluştururlar ve cis-trans olmak üzere iki tip geometrik izomerleri vardır (Garnovskii vd., 1992). Yapının hangi geometride olduğunu büyük ölçüde azota bağlı olan R grubu belirler. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığı azalır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda merkez atomuna da bağlıdır. Özellikle Ni(II) ve Co(II) gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözültide düzlemsel↔tetrahedral dengesi mevcutken katı halde bozuk düzlemsel veya yalancı tetrahedral yapı mevcuttur. Kuantum mekanik hesaplamalarda, düzlemsel yapı ile tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı, elektronegativitesi yüksek donör atomlardan hazırlanan komplekslerde azalmaktadır (Işıklan, 1997). Ayrıca literatürde altı koordinasyon sayılı oktahedral komplekslere de rastlanmaktadır.

#### **1.4.10.1.3. Schiff Bazlarının Cu(II) Kompleksleri**

Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri ile ilgili çalışmalar 1930'lu yıllarda başlamıştır. Bu komplekslerinin anti bakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı bu alandaki çalışmalar artarak devam etmektedir. Cu(II), kare düzlem veya tetrahedral yapıda kompleksler verebilir. Ayrıca Cu(II) kompleksleri muhtelif ligandlar ile çok değişik geometrilere sahip kompleks oluşturdukları bilinmektedir. Bunun nedeni yüksek simetrik geometriye sahip yapılarda Jahn-Teller etkisinden kaynaklanmaktadır. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, kare düzlem veya tetrahedral yapının olup olmadığı magnetik süsseptibilite ölçümlerinden büyük ölçüde anlaşılır. Ancak Cu<sup>2+</sup> d<sup>9</sup> sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramanyetikdir. Bundan dolayı magnetik süsseptibilite ölçümleri ile geometri kesin olarak belirlenemez. Literatürde Cu(II) komplekslerinin genelde kare düzlem trans N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tipinde olduğu ve çözültide yalancı tetrahedral komplekslerin olduğu ifade edilmiştir (Işıklan, 1997).

Literatüde Cu(II)'nin yapmış olduğu oktahedral kompleksler de bulunmaktadır (Saydam ve Yılmaz, 2000). Ayrıca Cu(II) kompleksleri, elektrokimyasal yolla da sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal yöntemin avantajı  $ML_2$  tipi komplekslerin hazırlanabilmesidir. Diğer yöntemlerde  $ML_2$  tipinin yanında  $MLA$  ( $A = \text{Çözücü}$ ) tipi kompleksler de oluşabilmektedir (Işıklan, 1997).

#### 1.4.10.1.4. Schiff Bazlarının Ni(II) Kompleksleri

Ni(II) komplekslerinin de anti bakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı bu alandaki çalışmalar artan şekilde devam etmektedir. Nikel(II) bileşikleri oktahedral, trigonalbipiramidal, kare piramidal, tetrahedral ve kare düzlem olarak isimlendirilen 4, 5 ve 6 koordinasyonlu geometrilerdedir. Yapıyı belirleyen en önemli faktörler sıcaklık ve konsantrasyondur (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Genellikle nötral ligandlar özellikle amin ve su molekülleri altı koordinasyonlu yapıyı tercih ederler. Nikelin su içinde çözünmesiyle oluşan  $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  ve  $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$  en çok bilinen oktahedral yapılardır (Cotton ve Wilkinson, 1988).  $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$  bileşiğindeki su molekülleri özellikle aminler ile kolayca yer değiştirir ve örneğin  $trans-[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{+2}$  veya  $[Ni(en)_3]^{+2}$  gibi bileşikler verirler (Cotton ve Wilkinson, 1988).

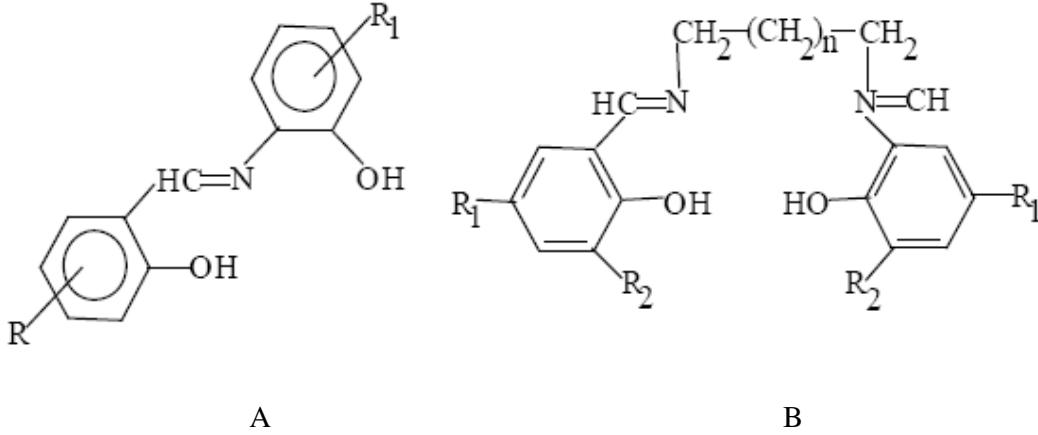
Geçiş metallere beş koordinasyonlu yapılar kare piramidal bileşikler içermekle beraber genelde trigonal bipiramidal yapıdadırlar. Birçoğu dört dişli "tripod" adı verilen  $[N(CH_2CH_2NMe_2)_3]$  tarzı ligandlar içerirler (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Dört koordinasyonlu bileşiklerin çoğu kare düzlemdir.  $d^8$  konfigürasyonunun sonucu düzlemsel ligand d orbitallerinden  $d_{x^2-y^2}$ 'nin yüksek enerjiye sahip olmasına sebep olur ve ligandın  $8e^-$ 'u Jahn-Teller dejenerasyonu sonucunda  $10 Dq$ 'nün altında kalan düşük enerjili diğer 4 tane d orbitaline yerleşir. Bu orbitaller düşük enerjili olması nedeniyle bağlayıcı orbital özelliği artar ki bu durumda  $10 Dq$ 'nün altında kalan 4 tane d orbitalinin tamamen dolması son derece kararlı kare düzlem bileşiklerin oluşmasını sağlar. Buna karşılık  $10 Dq$ 'nün üstünde olan ve yüksek enerjili orbital de ( $d_{x^2-y^2}$ ) anti bağ orbitali olur. Tetrahedral koordinasyonlarda ise anti bağ orbitalinin kullanımı kaçınılmazdır.. Yüksek enerjili orbital de anti bağ orbitali olur. Tetrahedral koordinasyonlarda ise anti bağ orbitalinin kullanımı kaçınılmazdır (Cotton ve Wilkinson, 1988).



## 2- Üç Dişli ve Dört Dişli Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Üç dişli Schiff bazları (A) orto-aminofenol ve alifatik amiono alkollerin salisilaldehitlerle kondenzasyonu sonucunda elde edilebilir. Alifatik veya aromatik diaminlerin salisilaldehit türevleri ile kondenzasyonu sonucunda ise dört dişli salisilaldiminler (B) meydana gelir.

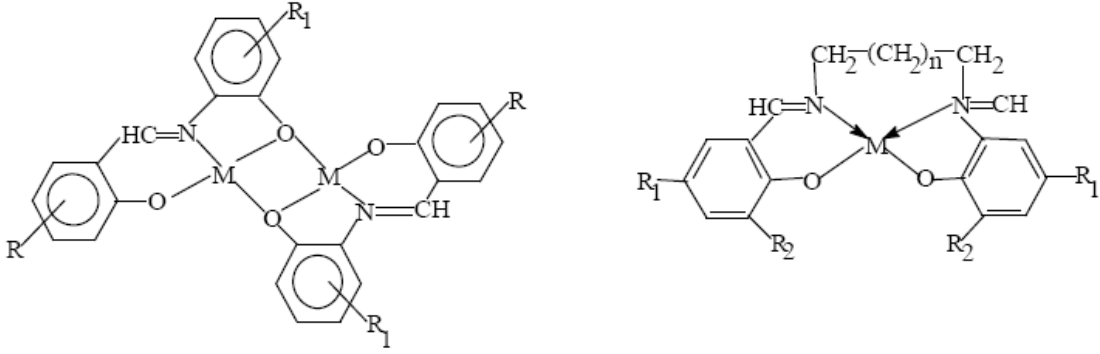


R, R<sub>1</sub> = H, alkil halojenler, NO<sub>2</sub>, CN, OR, aril R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, alkil, halojenler, NO<sub>2</sub>, OR, aril  
n=2-12

Şekil 46. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları

Üç dişli ligandlar geçiş metalleri ile iki çekirdekli M<sub>2</sub>L<sub>2</sub> tipi metal kompleksleri oluşturur. Bu komplekslerde metal iyonları salisilaldehit veya fenolün oksijen atomu üzerinden bağlanır ve metaller arasında çok kuvvetli antiferromanyetik etkileşme meydana gelir. Bu etkileşmenin değeri ligandın sübstitüentlerine ve metalle doğrudan bağlanan atomlara bağlıdır (Yamada, 1966). Dört dişli salisilaldiminler ise genellikle ML tipi tek çekirdekli kompleksler oluştururlar. Ancak dört dişli salisilaldiminlerin iki çekirdekli kompleksler oluşturabilmesi de mümkündür ve literatürde benzer bulgular vardır.





M = Cu(II), Co(II), Ni(II), VO(II), Fe(II), Mn(II)  
 R,R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub> = H,halojenürler, NO<sub>2</sub>, CN, CHO, OR, alkil, aril  
 n = 2-12

Şekil 47. Üç ve dört dişli salisilaldiminlerin iki ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları

Ligandlar; merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de  $\Pi$  orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem s donör hem de  $\Pi$  donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılığının bir nedenidir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Öztürk, 1998)

Schiff bazı metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır (Metzler vd., 1980). Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür (Helmut, 1976).

Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler. Kompleks bileşiklerinin

özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir.

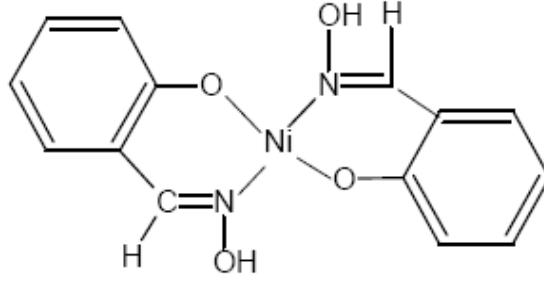
Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilere olabilmektedir.

Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında magnetik süsseptibilite ölçümleri çok önemli ipuçları vermektedir. Ni(II), Pd(II), Pt(II) iyonları dış orbitallerinde 8 adet d-elektronu bulundurmaktadır. Bu iyonlar  $dsp^2$  hibridizasyonu ile koordinasyona girerler ise oluşturacakları kompleks, kare düzlem ve diamagnetik olacaktır. Fakat metal iyonu  $sp^3$  orbitalleri ile koordinasyon yaparsa Hund kuralına göre iki tane çiftleşmemiş paralel spinli elektron kalır. Böyle bir durumda bileşiğin spin değeri  $s=1/2+1/2=1$  olacağından bu kompleks tetrahedral ve paramanyetik özellikte olur.

Kobalt atomunun nikelden bir elektron eksikliği olduğu için  $dsp^2$  hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerek kare düzlem kompleks, Co(II) iyonu  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile bağ yaptığında ise, yapının tetrahedral ve üç çiftleşmemiş elektrondan dolayı paramanyetik özellikte olması beklenir.

Azometin bağındaki azot atomunun serbest elektron çifti taşıması bu grubun elektron verici olmasına yani bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu serbest elektron çiftini metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur. Azometin grubunun bazik olması, eşleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (örneğin; fenolik OH grubu gibi) bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli ve altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir (Demirhan, 1997). Bu kompleksler suda çok az çözünür.



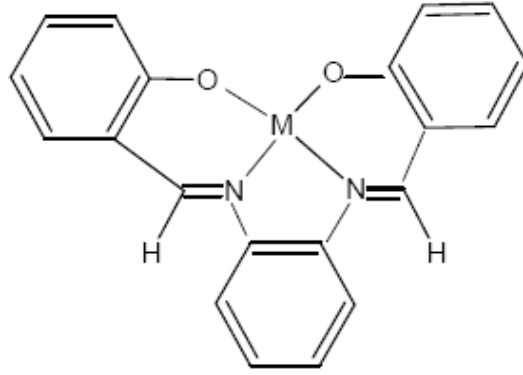
Şekil 48. Salisilaldoksım'in Ni(II) kompleksi

Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları kare düzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki substitüentlerin karakterine de bağlıdır.

Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metot magnetik susseptibilitesinin ölçümüdür. Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler ( $Ni^{+2}:[Ar]3d^84s^04p^0$ ). Bu iyonların dörtlü koordinasyon yapıları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer  $dsp^2$  hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse böyle bir kompleks kare düzlem yapıda ve diamagnetik olacaktır. İyonlar  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde ise tetrahedral yapıda ve paramanyetik bir kompleks oluşur (Bıçak, 1980).

Kobalt atomu nikel atomundan bir eksik elektrona sahiptir ve  $dsp^2$  hibrit orbitalleriyle bağ yapan Co(II) iyonunun kompleksleri kare düzlem yapıda ve bir tane eşleşmemiş elektron taşıdıklarından paramanyetikdir. Kobalt(II) 'nin  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile oluşturduğu tetrahedral yapıdaki komplekslerde ise üç tane eşleşmemiş paralel spinli elektron bulunduğu için paramanyetikdir. Kobalt(III)'ün  $d^2sp^3$  hibrit orbitalleri ile bağ yaparak oluşturduğu oktahedral komplekslerde ise eşleşmemiş elektron yoktur. Oktahedral yapıdaki Co(III) kompleksleri diamanyetikdir.

Çinko(II) atomu d orbitalinde on elektrona sahiptir ve  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile tetrahedral yapıda diamanyetik kompleksler oluşturur. Salisilaldiminin ve salisilaldoksımın Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri kare düzlem yapıda ve diamanyetikdir. Mokhles'in sentezlediği N,N'-bis(salisilaldehit)o-fenilendiamin Ni(II) kompleksi kare düzlem yapıda ve diamanyetik, Cu(II) kompleksi ise kare düzlem yapıda ve paramanyetikdir (Mokhles, 2001).

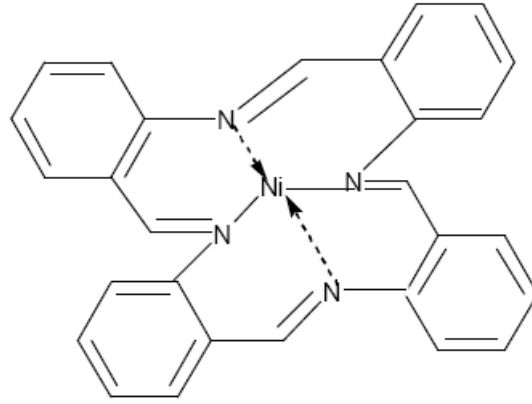


Şekil 49. Mokhles'in sentezlediği metal kompleksi

#### 1.4.10.3. Schiff Bazlarının Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonunda oluşan Schiff bazı ile kompleks verebileceği gibi, kondenzasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayarak reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedirler. Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında  $\alpha$ -diketonlarla kondenzasyonu Schiff bazı verecek şekilde olurken, metal iyonları bulunmadığı takdirde  $\alpha$ -diiminler polimerik kondenzasyon ürünlerine dönüşürler.

Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedir. Organik kimyada büyük halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılabilirler. Örnek olarak; o-aminobenzaldehit'in kendi kendine kondenzasyonu bir trimer verdiği halde, metal iyonları varlığında dört dişli (tetradentat) makrosiklik bir bileşik meydana getirir. Ancak Ni(II) iyonları kullanıldığında, ikinci bir ürün olarak üç dişli bir ürünün pseudo-oktahedral yapıda bir nikel kompleksi elde edilir.



Şekil 50. o-Aminobenzaldehit'in Ni(II) ile oluşturduğu kompleks

#### 1.4.11. Schiff Bazları Kullanım Alanları

Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktivitesi nedeniyle büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini artırmıştır.

Günümüzde, spektral yöntemlerin gelişmesiyle biyokimyasal bazı reaksiyonların mekanizmaları açıklanabilmektedir. Canlılarda bazı reaksiyonların Schiff bazları üzerinden yürüdüğü; Schiff bazlarının aldehit ve amin komponentlerinin toksik etkilerini yok ettikleri ve serbest metal iyonlarını şiddetle bağladıkları bu şekilde belirlenmiştir. Bu yüzden Schiff bazları farmakolojide ve biyoorganik kimyada yaygın olarak kullanılır.

Likit kristal yapımında kullanılan madde türevlerinin çoğu Schiff bazlarıdır. Ayrıca Schiff bazı metal kompleksleri radyofarmostik madde olarak da radyoloji alanında kullanılır.

Schiff bazlarıyla yapılan çalışmaların artmasının nedenlerinden birkaçını sıralarsak;

1) Schiff bazları uygun aldehit veya ketonun primer aminle kondenzasyonu ile çok kolay elde edilebilir. Çoklu kondenzasyon proseslerinde kompleksin düzlemsel ya da üç boyutlu bileşikler bir basamakta elde edilebilir.

2) Genellikle ilave olarak d6n6r grupları (O, S, P, vb) içerebilir ve bu yapılar biyolojik sistemlerin aydınlatılması ve metal iyon kompleksleri için uygun yapılardır.

3) Alternatif olarak Schiff bazları template etkiyle elde edilebilir. Bu y6ntem istenen kompleksleri doğrudan doğruya verir. Bununla beraber, bu kompleksler farklı metal tuzlarıyla reaksiyona girdiği zaman metallerin yer değiştirmesi reaksiyonlarına uğrayabilir. Bu sentetik y6ntem, başka t6rl6 y6ntemlerle erişilemeyen kompleksleri verir. Bu y6ntem yeterli saflıkta ve y6ksek y6zdede istenilen kompleksleri verirler.

4) Schiff bazları aldehit yada ketonun ve amin gruplarının alifatik yada aromatik zincirlere uygun grupların eklenmesiyle işlevsel hale gelebilir.

5) Daha esnek ve hidrolize daha az duyarlı poliimin t6revleri, uygun indirgenlerle muamele edildiğinde indirgenerek kompleksin bozunmasına yol açabilir. Bunlar uygun sentez y6ntemleriyle indirgenirse NH grupları içeren bileşikler oluşur ve daha fazla işlevsel hale gelebilir.

6) Bazı Schiff bazlarında olağandışı kompleksleşme g6r6lebilir, 6rneğin sarmal yapılar, uygun d6n6r ya da uygun zincirler içeren imin t6revleriyle elde edilebilir.

7) Silika gibi uygun bir desteğe bağlanabilir. B6ylece değişik kataliz6r ve değişik y6zey elde edilmiş olur.

8) Spesifik metal iyonları için ta eter, tiyoeter, poliaza t6revleri gibi ligandlarla birlikte bulunduğunda çok iyi ligandlardır. B6ylece tek liganda (Schiff bazı ve ta eter parçası) farklı koordinasyon birleşmesi ve farklı metal iyonları tanıma proseslerini yada çeşitli seçicilik kabiliyetiyle ilginç sistemlere yol açar (Vigato ve Tamburini, 2004).

Schiff bazları ya da iminler,  $R_2C=NR-$ , primer aminlerle aldehit ya da ketonların kondenzasyon 6r6nleridir ve bunlar metal komplekslerinin hazırlanmasında kapsamlı olarak kullanımlarını sağlar. B6yle ligandlar iki y6nl6 optik verileri depolamak için organik malzemeler gibi potansiyel uygulamalarıyla beraber ilginç foto-fiziksel 6zelliklere sahiptir (Rix vd., 2005).

İmin bağı, çok y6nl6 fiziksel ve kimyasal 6zelliklere sahiptir ve iminler biyolojik katalizde 6nemli rol oynarlar.  $C=N$  bağı kararsız, tekrar biçimlenebilir ve hidrolizlenebilir.  $C=N$  gerilme frekansındaki y6kselme genellikle Lewis asitleri reaksiyonuyla ya da iminlerin protonlanmasıyla olur (Wang ve Poirier, 1997).

Schiff bazları sentetik patlayıcı olan siklonik (RDX)'in hazırlanmasında, lastiğin vulkanizasyonunda hızlandırıcı ve ayrıca antioksidan olarak kullanılır. Schiff bazları boya, parf6m ve ilaç end6strisinde kullanılmakta (Biricik vd., 2005) ve salisilaldimin gibi bazı

Schiff bazlarının güçlü antioksidan özelliğinin yanı sıra yağların kokuşmasını da önlediği bildirilmektedir (Taş vd., 2005).

Genelde renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilir (fenilin mavisi ve naftol mavisi gibi...) Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılmaktadır. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe önem kazanmaktadır. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır. Oluşan Schiff bazları keskin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle de metal miktarlarının tayininde de kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir.

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilerin diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gaz yağı içerisinde metal deaktivatör olarak kullanılır. Polisikloksan ve PVC'nin stabilasyonu için disalisitidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazın nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir.

Formaldehit, amonyakla halkalı yapıda bir bileşik olan heksametilentetramin oluşturur.  $\text{NH}_3$ 'ün formaldehide katılması ile başlayan ve bunu izleyerek  $\text{H}_2\text{O}$  eliminasyonu reaksiyonunda ele geçen heksametilentetramin, ürotropin adı altında tıpta üriner sistem antiseptiği olarak değer taşır.

İminler ya da schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyo-sentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları  $\alpha$ -aminoasitlerin,  $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir,  $\alpha$ -aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi sonucu organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. Bu işlemde, ihtiyaç fazlası aminoasidin amino grubu, bir keto-aside taşınır.

### 1.4.12. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Schiff bazlarının metal kompleksleri moleküler oksijen taşınmasında kullanılmaktadır. Schiff bazlarının bazı Cu(II) komplekslerinin biyolojik aktivite gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca Schiff bazı kompleksleri bazı reaksiyonları katalizlemede kullanılır.

Aminoasitlerden oluşan Schiff bazları: nikel, krom, kobalt, kalay, rutenyum, çinko, kadmiyum ve demir gibi metal iyonları ile kompleks oluşturucu özelliğe sahip maddelerdir. Bu kompleksler, çeşitli endüstri dallarında kullanılırlar ve kimya biliminin birçok bölümünü ilgilendiren önemli bir sınıftır.

Salisil aldiminler ve kompleksleri çok ilginç reversible oksijen bağlama yetenekleri, katalitik aktivite, olefinlerin hidrojenasyonu, amino gruplarının transferi, fotokromik özellikleri ve toksik metallere aşırı kompleksleşme ilgileri nedeni ile antidot olarak, sentezlenmiş ve incelenmişlerdir. Ayrıca salisilaldehit grubu taşıyan Schiff bazları, hemoglobin ve sitokrom gibi oksijen taşıyan metaloenzimler gibi görev yapma kabiliyeti olan model bileşik olarak, biyolojik amaçla araştırılmıştır.

Süstitüe o-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyal boyayabilme özelliği incelenmiştir. Kompleksin termal kararlılığının iyi derecede olduğu görülmüştür. Polistiren reçinelerin boyanmasında sarı ya da turuncu renk elde edilmiştir. Boyanmış reçine üzerindeki boyanın ısı ve ışığa karşı dayanıklılığının iyi olduğu belirlenmiştir. Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkil diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının nikel şelatlarının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir (Orthmer, 1968).

Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill, 1982). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Tarafer, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında (Smith, 1990), polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak (Allan, 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanarak uçak yapımında,



televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde (Öztürk, 1998) ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

### 1.4.13. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

#### 1.4.13.1. UV-Vis

C=N sistemi ultraviyole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil gruplarıyla konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve ketonların anilleri genellikle sarıdır (Smith, 1965).

Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları incelendiğinde 210-400 nm arasında iki pik verdiği gözlenir. Bunlar Tablo 4’de gösterilmiştir.

Tablo 4. Schiff bazlarının UV-Vis Spektrumları

n $\rightarrow$ $\pi^*$ geçişleri	280-400 nm
hidrojen bağı	400 nm
C=N grubu	
$\pi$ - $\pi^*$ geçişleri	210-272 nm

#### 1.4.13.2. Infrared (IR)

Geçiş metal komplekslerinin IR spektrumlarında metal-ligand titreşim bantları uzak-IR’de ( $650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ) görünür. Metal-azot (M-N) titreşim bantları amin komplekslerinde  $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkar (Djebbar vd., 2001).

Asetonil aseton ve türevlerinin metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarında metal-oksijen (M-O) titreşim bantları  $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında, metal-kükürt (M-S) titreşim bandı  $420\text{--}440\text{ cm}^{-1}$  arasında bulunmuştur (Burger ve Ruff, 1965). Sulu komplekslerde ise su molekülü, koordinasyon suyu halinde veya kristal suyu halinde bulunur.

Su molekülü koordinasyon halinde ise -OH düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim bantları  $650\text{--}880\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkar. Eğer su molekülü kristal suyu halinde ise zayıf hidrojen köprüleri vardır. Suyun gerilme titreşimleri  $3350\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$

aralığında, eğilme titreşimleri  $1630-1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkar (Gül ve Bekaroğlu, 1982).

Ar-CH=N-Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde  $1637-1626\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde frekans verir. Cloughert, Sousa ve Wyman inceledikleri on yedi anil'in frekans sıklığını  $1631-1613\text{ cm}^{-1}$  bulmuşlardır. Sodyum borhidrit ile N-benzilaniolinlerin benzerliği seçilen bileşikler azaldığı zaman absorpsiyonun gözden kaybolması yüzünden band aralığı elde edilememiştir (Patai, 1970 ).

Tablo 5. Aromatik Schiff bazlarının C=N IR spektrumları ( $\text{cm}^{-1}$ )

BİLEŞİKLER	( $\text{cm}^{-1}$ )
N-benzilidianilin	1631
N-(2-hidroksi)benzilidianilin	1622
N-(4-hidroksi)benzilidianilin	1629
N-(4-metoksi)benzilidianilin	1630
N-(2-nitro)benzilidianilin	1621
N-(4-asetilamino)benzilidianilin	1629
N-(4-dimetilamino)benzilidianilin	1626
N- benzilidianilin-2-aminofenol	1629
N- benzilidin-N`-dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi)benzidilin-2-aminofenol	1624
4-dimetilamino)benzilidin-2-aminofenol	1613
N-N`-dibenzidilin-4-fenildiamin	1628

Azometin taşıyan çok sayıda bileşiğin incelenen IR spektrumlarında karbonda ve azotta değişik süstituentler bulunmasına ve konjugasyona göre C=N gerilim bandının  $1610-1670\text{ cm}^{-1}$  arasında çıktığı görülür. Witkop aromatik Schiff bazlarında C=N gerilim bandının  $1626-1639\text{ cm}^{-1}$  arasında olduğunu ortaya koymuştur (Witkop ve Beiler, 1954).

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ve  $\nu(\text{OH})$  frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan  $\nu(\text{OH})$  frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-şelat halka sisteminin yaklaşık  $2700-2800\text{ cm}^{-1}$  aralığında bandı gözlenir ve  $3500$

$\text{cm}^{-1}$  in üzerinde  $\pi$  bağında OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu ile OH bandı kaybolur. Schiff bazlarının yapısındaki  $-\text{N}=\text{C}-$  grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık  $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir.

IR spektrum ile yapı tayini Schiff bazlarında  $\text{C}=\text{N}$  çift bağına ait gerilme titreşim frekansı ve diğer bağlara ait titreşim frekansları Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 6. Schiff bazları ve diğer grupların IR Spektrumlarındaki frekansları

Grup	Titreşim frekansı, $\text{cm}^{-1}$
$-\text{C}=\text{N}-$	1690-1600
N-H	3500-3350, 1600
C=O	1750-1650
C-N	1400
C=C	1610-1670

Azometin ( $\text{C}=\text{N}-$ ) grubunun absorpsiyonu  $1689\text{-}1471\text{ cm}^{-1}$  bölgeleri arasında gözlenmektedir.  $\text{C}=\text{N}$  gerilme titreşimi, değişken şiddette olmakla beraber,  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir (Silverstein vd., 1981). o-hidroksi Schiff bazlarında keto formunun delokalize  $\pi$  bağı taşıyan karbonil  $\text{C}=\text{O}$  grubundan kaynaklanan keskin bandlar  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'den daha büyük değerlerde gözlenmektedir. 5-Nitro-N-salisilidenetilamin üzerine yapılan çalışmalarda asetonitril içerisinde alınan spekturumda karbonil frekansının  $1680\text{ cm}^{-1}$  geldiği gösterilmiştir (Majers vd., 2000). Bu da keto karakterin artmasıyla karbonil frekansının yükseldiğini göstermektedir.

IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimlerini de gözlemek mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda  $1550\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  ve  $1360\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde iki kuvvetli absorpsiyon gösterir. Molekül içi hidrojen bağlı sistemlerde  $3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelirken moleküller arası hidrojen bağlı sistemlerde  $3550\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$  arasında absorpsiyon gözlenmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkarken aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri  $1600\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$  ve  $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ve  $\text{CH}_2$  için alifatik C-H asimetric gerilmesi  $2926\text{ cm}^{-1}$  ve simetric C-H gerilmesi  $2853\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3$  için asimetric C-H gerilmesi  $2962\text{ cm}^{-1}$  ve simetric C-H gerilmesi  $2872\text{ cm}^{-1}$

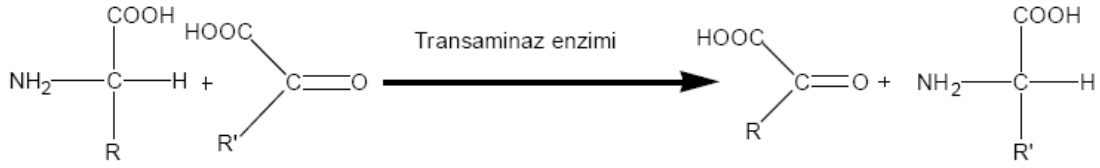
gözlenir. Aromatik halkaya klor bağlanmasıyla oluşan C-Cl bağı gerilme titreşimi 1096-1089  $\text{cm}^{-1}$ , florun varlığında C-F gerilme titreşimi 1250-1100  $\text{cm}^{-1}$ , C-Br gerilme titreşimi 1090-1025  $\text{cm}^{-1}$  ve C-I gerilme titreşimi de 1080-1025  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gelmektedir (Silverstein vd., 1981; George ve McIntyre, 1987; Gündüz, 1988; Köksal, 1996).

### 1.4.13.3. NMR

Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağına yöneliktir. Ancak Hammett,  $\sigma$  sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına substituent etkilerini ilişkilendirmiştir ve aldehit halkasındaki para substituentlerle bir ilişkisinin varlığı gösterilmiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitusyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir. Jeong ve arkadaşları sentezledikleri 1,2-bis(naphthylideneimino)ethane isimli Schiff bazına ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında azometin protonunu 9,16 ppm, karbonunu ise 177,6 ppm de tespit etmişlerdir.

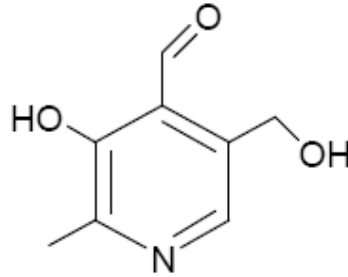
### 1.4.14. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Shiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri amino asit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları  $\alpha$ -aminoasitlerin,  $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir.  $\alpha$ -aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi bir transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoaside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası aminoasidin amino grubu, bir keto-aside taşınır.



Şekil 51. Transaminasyon reaksiyonu

Organizma çok önemli olan bu transaminasyon reaksiyonun bir dizi ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir (Fessenden ve Fessenden, 1992). Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil -Salisilaldehit yapısı pridoksal için önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 52. Pridoksal (B<sub>6</sub> Vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Bu pridoksal fosfat aldehit grubu ile enzim içindeki lizin asidi Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekilde bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak pridoksamini oluşturur. Ayrıca bazı Schiff bazlarının da anti bakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Öztürk, 1998).

## 1.5. Metaller

### 1.5.1. Nikel

Atom numarası 28, atom ağırlığı 58,70 g/mol, elektron konfigirasyonu [Ar] 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>, metal çapı 125 pm, 1. İ.E. 737 kJ/mol, 2.İ.E. 1753 kJ/mol, 3.İ.E. 3393 kJ/mol, yükseltgenme basamağı 2, E.N. 1455 °C, yoğunluğu 8,91 g/cm<sup>3</sup> olan VIII B grubu elementidir.

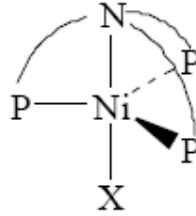
Yerkabuğunda bolluğu bakımından 24. sıradadır. Başlıca cevherleri sülfürler, oksitler ve silikatlardır. Nikel alaşımda, kaplamacılıkta ve diğer alanlarda kullanılır. Nikelin en kararlı yükseltgenme basamağı +2' dir. +3 değerlikli nikel zor elde edilir. Bu özellik nikelin, nikel-kadmiyum (NiCd) hücreleri gibi elektrot maddesi olarak kullanılmasını sağlar (Petrucci ve Harwood, 1995).

Nikel(II) koordinasyon sayısı 3'ten 6'ya kadar olan pek çok sayıda kompleks oluşturur. Nikel(II)'nin maksimum koordinasyon sayısı altıdır. Yüksüz ligandlar özellikle aminler trans-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ve [Ni(en)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> gibi kompleksler oluşturmak için oktahedral yapı [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> iyonundaki su molekülleriyle yer değiştirir. Bu kompleksler, hekzaaquanikel iyonunun yeşil renginin aksine mavi ya da mor renklidir. Oktahedral nikel(II) kompleksleri manyetik açıdan diğerlerine nazaran daha basit davranır. Yarılan d orbitallerinden ve enerji düzeyi diyagramından bunların iki çiftleşmemiş elektrona sahip olduğu görülmüştür ve manyetik moment aralığı 2,9–3,4 BM'dir.

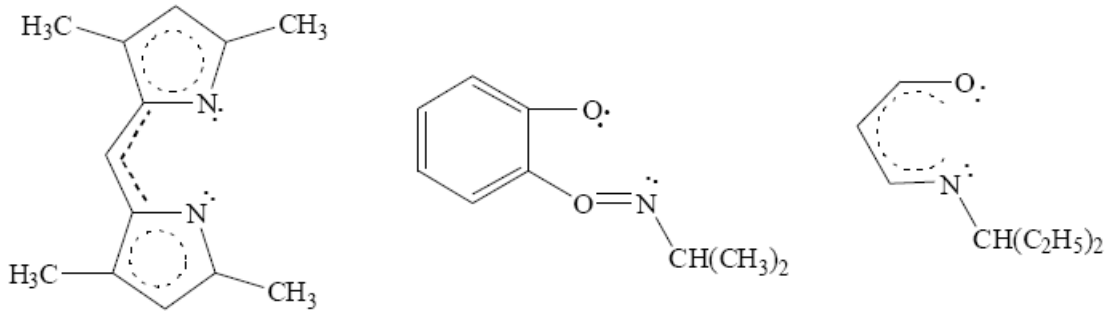
Tablo 7. Nikelin oksidasyon dereceleri ve sterokimyası (Cotton ve Wilkinson, 1988)

Oksidasyon Durumu	Koordinasyon Sayısı	Geometrisi	Örnekler
Ni <sup>-</sup>	4		[Ni <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> ] <sup>-2</sup>
Ni <sup>0</sup>	3		Ni[P(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -o-Me) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>
"	4	Tetrahedral	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-4</sup>
Ni(I), d <sup>9</sup>	4	Tetrahedral	Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br
Ni(II), d <sup>8</sup>	3	Trigonal	Ni[(NPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
"	4	Kare düzlem	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>
"	4	Tetrahedral	[NiCl <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>
"	5	sp	[Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>-3</sup>
"	6	Oktahedral	NiO, [Ni(NCS) <sub>6</sub> ] <sup>-4</sup>
"	6	Trigonalprizma	NiAs
Ni(III), d <sup>7</sup>	5	tbp	NiBr <sub>3</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
"	6	Oktahedral	[NiF <sub>6</sub> ] <sup>-3</sup>
Ni(IV), d <sup>6</sup>	6	Oktahedral	K <sub>2</sub> NiF <sub>6</sub>

Nikel(II)'nin pek çok sayıda trigonal bipiramidal ve kare piramidal kompleksleri vardır. Trigonal bipiramidal (tbp) komplekslerinin çoğu pp<sup>3</sup> ve np<sup>3</sup> gibi tripod ligandlarından birini içerir. Beşinci iyon (X); H, SR, RSO<sub>3</sub> ve R'de olabilmesine rağmen tipik bir halojen iyonudur ve bu yüzden kompleks +1 katyondur.

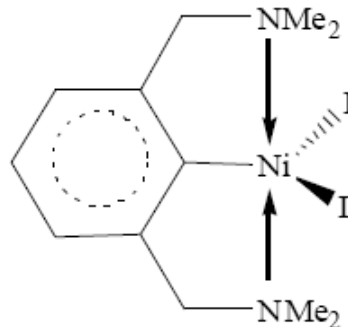


[Ni(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> iyonu genelde sp geometrisine sahiptir fakat [Cr(en)<sub>3</sub>][Ni(CN)<sub>5</sub>]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinde de kristalografik olarak iki bağımsız [Ni(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> iyonu vardır ve biri sp diğeri de tbp geometriye sahiptir. Bu bileşikten su çıkarıldığında kristal yapı değişir ve tbp sp'ye döner. Nikel(II)'nin (X' in halojen ya da SPh, L'nin fosfon, fosfinoksit ve L-L'nin aşağıda gösterilen bidentat ligandlarından biri olduğu durumlarda) NiX<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NiX<sub>3</sub>L<sup>-</sup>, NiL<sub>2</sub>X<sub>2</sub> ve Ni(L-L)<sub>2</sub> tipinde tetrahedral kompleksleri vardır.



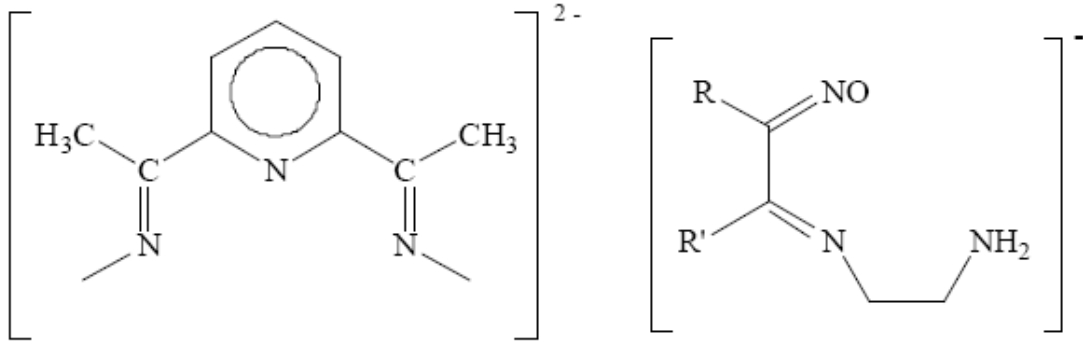
Dört koordinasyonlu nikel(II) komplekslerinin büyük kısmı kare düzlem geometriyi seçer. Bu durum  $d^8$  konfigürasyonun sonucudur. Düzlemsel ligand d orbitallerinden birini yüksek enerji seviyesine ( $dx^2-y^2$ ) çıkarır ve 8 elektronu diğer dört orbitale dağıtır fakat antibağ orbitallerinden birini boş bırakır. Diğer yandan tetrahedral konfigürasyonda da antibağ orbitallerinin bulunması kaçınılmazdır. Nikel(II)'nin düzlemsel kompleksleri her zaman diyamanyetiktir ve bunlar 450–600 nm aralığında orta yoğunlukta görülen absorpsiyon bantları nedeniyle kırmızı, sarı, kahve renklidir. Dialkilamit,  $[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3]^-$  ve  $\text{Ni}_2(\text{NR}_2)_4$  gibi nikel(II) kompleksleri trigonal kompleksler olarak bilinir. Bunlardan sonuncusu iki  $\mu\text{-NR}_2$  grubuna ve Ni–Ni bağına sahiptir.

Nikel(III),  $d^7$ 'nin makrosiklik azot ligandlı ve peptitli pek çok sayıda kompleksi vardır. Ni(II)'nin bir elektron oksidasyonu ile oluşan makrosiklikler için makrosiklikteki halkanın ve boşluğun büyüklüğü Ni(II)/Ni(III) potansiyel indirgenmedeki etkiye sahiptir. Bazı Ni(III) makrosiklikler Ni(IV)'de yükseltgenebilir.  $\text{EDTA}^{4-}$  gibi bazı açık zincirli ligandlar ve deproton olmuş peptitler sulu çözeltilerde kararlı kompleksler verirler.  $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2$ 'nin halojen oksidasyonu ile yapılan tersiyer fosfin kompleksleri Ni(III) komplekslerine örnek olarak verilebilir. Benzer olan organometalik bir türev aşağıda gösterilmiştir.





Florlama ile yapılan  $M_2NiF_6$  alkali tuzları kırmızı ya da mor renklidir ve  $BaNiO_3$  ve  $[NiNb_{12}O_{38}]^{12-}$  gibi okso türleri Ni(IV)'e sahiptir. Ni(II)'nin oksidasyonu ile elde edilen Ni(IV)'ün oktahedral komplekslerine örnek olarak fosfin ligandlı  $[dipos_2NiCl_2]^{2+}$ , dimetilgliksimat  $[NiDMG_3]^{2-}$  bileşiklerini ve aşağıda gösterilen oksimlerini verebiliriz.



Ni<sup>-</sup> ve Ni<sup>0</sup> bileşikleri  $\pi$  bağılı ligandlarla çok az elde edilmiştir. Nikel (I) komplekslerinin çoğu fosfin ligandlarını içerir ve tetrahedral yada tpb yapıya sahiptir ve d<sup>9</sup> konfigürasyonundan zannedildiği gibi paramanyetiktir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

### 1.5.2. Bakır

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

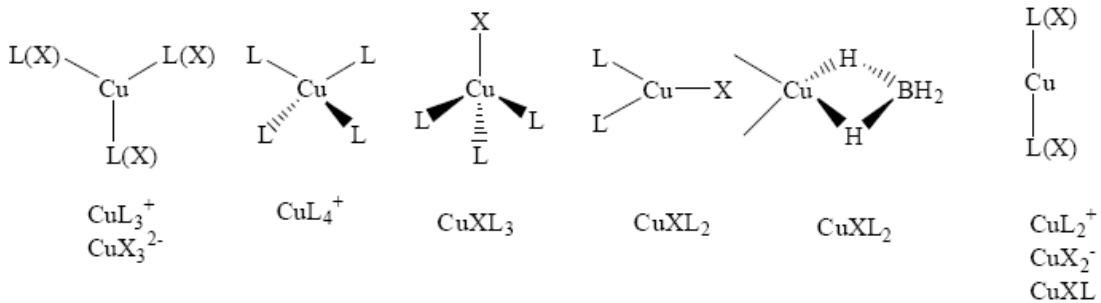
Bakır doğada sülfürlerle, karbonatlarla metal olarak geniş bir şekilde yayılmıştır (Cotton ve Wilkinson, 1988). En önemli mineralleri kalkopirit ( $CuFeS_2$ ) ve kalkosit ( $Cu_2O$ )'tir (Shriver ve Atkins, 1999). Bakır yumuşak ve şekil alabilen kırmızı bir metaldir. Pirinç gibi alaşımlarda kullanılır ve altınla tamamen karışabilir. Havada oksitlenir. Bakır kırmızı alevde oksijenle  $CuO$ 'yu vermek üzere reaksiyona girer, daha yüksek sıcaklıkta da  $Cu_2O$  oluşur. Sülfür ile de  $Cu_2S$  oluşturur. Bakır oksijenin varlığında  $HNO_3$  ve  $H_2SO_4$ 'te kolayca çözünür (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Tablo 8. Bakırın oksidasyon dereceleri ve sterokimyası

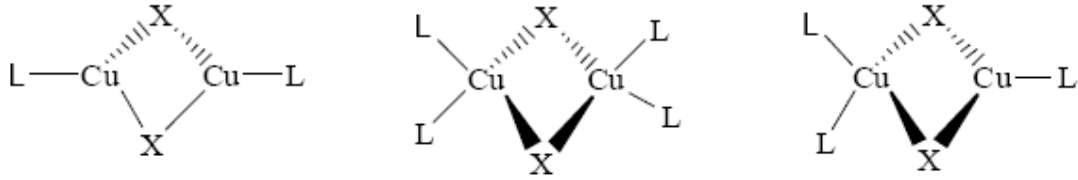
Oksidasyon Durumu	Koordinasyon Sayısı	Geometrisi	Örnekler
Cu(I), $d^{10}$	2	Lineer	$\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{KCuO}$ , $\text{CuCl}_2^-$
"	3	Düzlemsel	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
"	4	Tetrahedral	$\text{CuI}$ , $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$
"	5	sp	$[\text{CuLCO}]$
"	6	oktahedral	$\{(\text{Ph}_2\text{MeP})_3\text{ReH}_5\}_2\text{Cu}^+$
Cu(II), $d^9$	3	Trigonal düzlemsel	$\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2$
"	4	Tetrahedral (bozunmuş)	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$
"	4	Kare düzlem	$\text{CuO}$ , $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$
"	6	Oktahedral (bozunmuş)	$\text{CuCl}_2$ , $\text{K}_2\text{CuF}_4$
"	5	tbp	$[\text{CuCl}_5]^{-2}$
"	5	sp	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$
"	6	Oktahedral	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$
"	7	Pentagonal bipiramidal	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dps})]^{+2}$
"	8	Dodekahedron	$\text{Ca}[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{Me})_4]6\text{H}_2\text{O}$
Cu(III), $d^8$	4	Kare düzlem	$\text{KCuO}_2$
"	6	Oktahedral	$\text{K}_3\text{CuF}_6$
Cu(III), $d^7$	6		$\text{Cs}_2\text{CuF}_6$

Bakır(I) halojenür ve diğer kompleksleri, ligandlarla bakır(I) halojenürlerin direk etkileşmesi ya da ligand varlığında  $\text{Cu}^{2+}$ 'nin indirgenmesinden elde edilir. Bileşiklerin stokiyometrisi, monodentat, bidentat, polidentat yapıları ve iki, üç, dört koordinasyonlu bakır atomlarının yapısı hakkında bilgi verir.

Tek çekirdekli türler, L; ligand olmak üzere aşağıdaki gibi gösterilebilir.



İki çekirdekli türlere örnek  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}$ ,  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4$  ve  $\text{CuX}_2\text{L}_3$  bileşikleri verilebilir.  $\text{CuX}_2\text{L}_3$ 'e örnek olarak üç ve dört koordinasyonlu  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$  bileşiği verilebilir.



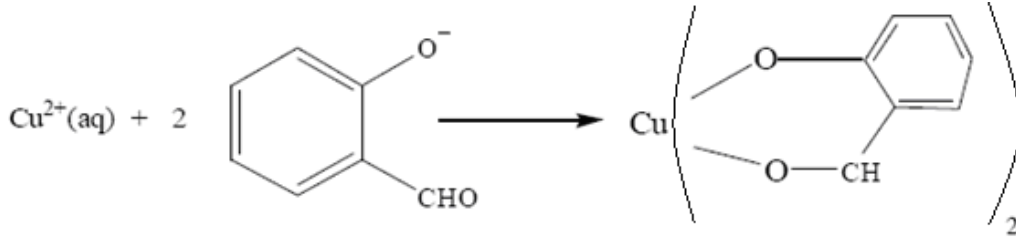
Tetramerik yapılar da bakır benzoat ve diğer bileşikleri dört bakır atomu bulundurlar ve paralelkenar bir yapıya sahiptirler. Tetramerik  $\text{Cu}_4(\text{I})$  kompleksleri paralelkenar, dikdörtgen ya da kare durumunda dört bakır atomuna sahip olabilir. Beş çekirdekli kompleksler;  $[\text{Cu}_5(\mu\text{-St-Bu})_6]^-$  bileşiğinde  $\mu\text{-SR}$  ile  $\text{Cu}(\text{I})$  trigonal bipiramidal'dir. Bu yapı  $\text{Cu}_4\text{MgPh}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{LiPh}_6$ ,  $[\text{Cu}_5\text{Ph}_6]$ ,  $[\text{Cu}_3\text{Li}_2\text{Ph}_6]^-$  ve aril türlerde bulunmuştur. Altı çekirdekli kompleksler;  $[\text{HCuPR}_3]_6$  gibi hidritler fosfinin varlığında  $(\text{CuOt-Bu})_4$ 'nün hidrojenlenmesi ile elde edilir.

$\text{Cu}(\text{I})$  bileşikleri kolaylıkla  $\text{Cu}(\text{II})$  bileşiklerine oksitlenir. Fakat  $\text{Cu}(\text{III})$ 'e oksitlenmesi oldukça zordur.  $\text{Cu}(\text{II})$ 'nin komplekslerine ilaveten pek çok sayıda suda çözünebilen anyon tuzları vardır.  $\text{Cu}(\text{II})$ 'nin klor kompleksleri sulu çözeltilerde oluşturulmuş ve pek çok tuz izole edilmiştir.  $\text{MCuCl}_3$  tuzları genelde  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  iyonlarını ve iyi ayrılabilir anyonları tutmak için  $(\text{Ph}_4\text{P}^+)$  gibi büyük katyonları içerir.

$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  bileşiğinde oda sıcaklığında kübik formda  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun azot atomları düzgün sekizyüzlü yapıdadır. Biçimi bozulmuş tetrahedral türler de oluşur ve  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_4](\text{NO}_3)_2$  tetrahedral ve kare düzlem arasında bir ara üründür. Benzer bozunmuş  $\text{Cu}(\text{II})$ , N ve bazı dipirrometan gibi hacimli substituentlerle bazı Schiff baz komplekslerinde bulunmuştur. Bazı istisnalar hariç yüksüz dört koordinasyonlu  $\text{Cu}(\text{II})$  kompleksleri şelat ligandları ile düzlemsel koordinasyon oluşturur. Pek çok  $\text{Cu}(\text{II})$  tuzları suda kolaylıkla çözünür ve aqua iyon verir. Sulu çözeltilere ligandların eklenmesi, ardarda su moleküllerini yerinden çıkararak komplekslerin oluşmasına yol açar. Normal yolla  $\text{NH}_3$  ile  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2-}$ ,...,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  oluşur. Sulu çözeltilerde beşinci amonyağın eklenmesi olabilir fakat altıncısı sadece likit amonyakta oluşur. Bu farklı davranışın nedeni Jahn–Teller etkisi ile bağlantılıdır. Bu nedenle  $\text{Cu}(\text{II})$  iyonu çok kuvvetli beş ve altıncı ligandları bağlayamaz ( $\text{H}_2\text{O}$ 'yu bile).

Halojenür çözeltilerde mümkün olan çeşitli türlerin denge konsantrasyonları koşullara bağlıdır.  $\text{CuCl}_5^{3-}$  düşük oluşuma sahip olmasına rağmen büyük katyonlar tarafından çözeltilerde çöktürülür. Pek çok diğer  $\text{Cu}(\text{II})$  kompleksleri ligandlarla sulu

çözeltilerin muamelesiyle izole edilebilir. Ligandlar yüksüz yapıda olduğunda suda çözünemeyen kompleksler çöktürülür ve organik çözücünden yeniden kristallendirme ile saflaştırılır. Bis(asetilasetonato)bakır(II) kompleksini örnek gösterebiliriz:



Son zamanlara kadar Cu(III)'ün birkaç kompleksi bilinirken şimdilerde ise Cu(III)'ün önemli biyolojik rolü olduğu keşfedilmiştir. Pek çok deprotona peptitlerin ve diğer ligandların Cu(III) kompleksi yapılmıştır. Cu(III)'ün  $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$  bileşiminden başka kare ya da beş koordinasyonlu diğer bileşiklerinin hepsi diyamanyetiktir. Cu(III)'ün deprotona peptit kompleksi bazik çözeltilerde kararlıdır. Asidik çözeltilerde kararlı olan Cu(III)'ün katyonik kompleksi elektroliz ile yapılır ve ligand olarak deprotona diglisiletildiamin'e ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}_2$ ) sahiptir. Bakır(III) ayrıca, Cu(II)/Cu(III) potansiyelinin halka boyutuna bağlı olduğu  $\text{N}_4$ -makrosiklik komplekslerde ve bir de tetradentat Schiff baz komplekslerinde oluşur (Cotton ve Wilkinson, 1988).

## **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**

Et<sub>2</sub>O Emir Kimya(Ankara, Türkiye), bakır(II)perklorat, Ni(II)perklorat Fluka Chemie AG(Buchs, Switzerland), 1,2-Fenilendiamin, 2,3-bütadion monoksim, EtOH, MeOH dötörodimetilsülfoksit ve dötörokloroform Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir.

### **2.3. Cihazlar**

NMR Spektrofotometresi : Varian XL-200 NMR

Infrared Spektrofotometresi : ATI Unicam Matson 1000 Model FT

UV-VIS Spektrofotometresi : ATI Unicam UV2 Model UV/Vis

Kütle Spektrofotometresi : Micromass Quattro LC-MS/MS

Manyetik Suseptibilite : Ölçümler ODTÜ ve Rize Üniversitesinde alındı.

## 2.4. Deneyleer

### 2.4.1. (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim (H<sub>2</sub>Pymdo) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

#### 2.4.1.1. (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim Sentezi (3)

2,6-Diaminopridin (1.09 g, 10 mmol) ve 2,3-butadion monoksim (2.19g, 20 mmol), H<sub>2</sub>O (15 ml) içerisinde oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı, daha sonra sıcaklık 80°C'ye çıkartılarak 1 saat karıştırıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. Bu işlemde sonra çözelti oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Oluşan yeşil renkli toz kristaller vakum filtresinde süzöldü ve EtOH ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu.

#### 2.4.1.2. (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim ile Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (4)

Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (1.85 g, 5 mmol) ve ligand (1.375 g, 5 mmol), 20ml H<sub>2</sub>O içinde 30 dk karıştırıldıktan sonra çözeltinin sıcaklığı 80°C'ye çıkartılarak 2 saat daha karıştırıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Elde edilen kahverenkli karışım sıcakken süzöldü. Çözelti soğuduğunda koyu kahverenkli toz kristaller elde edildi. Elde edilen bu kristaller sırası ile H<sub>2</sub>O, EtOH ve Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

#### 2.4.1.3. (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim ile Dinökleer Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (5)

25 ml kuru MeOH de çözünen mononökleer bakır kompleksi (0.962 g, 2 mmol), çözeltisine, 10 ml MeOH deki Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.64 g, 2 mmol) çözeltisi ve yine 10 ml

MeOH deki 1,10-fenantrolin monohidrat (0.4 g, 2 mmol) çözeltisi ilave edilerek 30 dk karıştırıldıktan sonra 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Koyu kahverenkli karışım süzüldü, katı ürün ayrıldı ve EtOH ve Et<sub>2</sub>O ile yıkayıp vakum altında kurutuldu.

**2.4.1.4. (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino} pridin-2-il)imino]bütan-2-on oksim ile Trinükleer Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (6)**

25 ml kuru MeOH deki çözünen mononükleer bakır kompleksi (0.962 g, 2 mmol), çözeltisine, 10 ml MeOH deki Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.37 g, 1 mmol) çözeltisi ilave edildikten sonra 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Elde edilen açık kahve renkli çökelek süzüldü ve EtOH ve Et<sub>2</sub>O ile yıkayıp vakumda kurutuldu.

**2.4.2. 2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim (H<sub>2</sub>L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi**

**2.4.2.1. 2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim Sentezi (8)**

Daha önce literatürde asetik asit ortamında sentezlenen bu ligand literatürde (Voloshin vd., 1997) mevcut olan şartlara göre daha basit ve daha ılımlı şartlarda şu şekilde elde edilmiştir. 50 ml EtOH deki 2,3-butadion monooksim (10.2 g, 100 mmol) çözeltisine hidrazin hidrat (2.1 g, 40 mmol) ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı süzüldü. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 24 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Elde edilen madde EtOH ortamında kristallendirildikten sonra toz kristaller süzüldü, soğuk EtOH ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

#### **2.4.2.2. 2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim ile Dinükleer Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (9)**

Bu ligand ile elde edilmiş dinükleer bakır(II) kompleksleri literatürde (Voloshin vd., 1997) mevcut olmasına rağmen, yeni tetra nükleer komplekslerin sentezi için dinükleer bakır(II) kompleksler sentezlenmiştir. Kompleksler aşağıda belirtildiği gibi hazırlanmıştır. 30 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki ligand (1 g, 5 mmol) çözeltisine, 25 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO da Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (1.85g, 5 mmol) çözeltisi ilave edildi. Bu karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Karışım süzüldü ve süzülen çözelti soğutulduğunda kahve renkli toz kristaller oluştu. Süzülen kristaller EtOH ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

#### **2.4.2.3. 2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim ile Dinükleer Nikel(II) Kompleksinin Sentezi (10)**

Bu ligand ile elde edilmiş dinükleer nikel (II) kompleksleri literatürde (Voloshin vd., 1997) mevcut olmasına rağmen, yeni tetra nükleer komplekslerin sentezi için dinükleer nikel(II) kompleksler sentezlenmiştir. Kompleksler aşağıda belirtildiği gibi hazırlanmıştır. 30 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki ligand (1 g, 5 mmol) çözeltisine, 25 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO da Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (1.83 g, 5 mmol) çözeltisi ilave edildi. Bu karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Karışım süzüldü ve süzülen çözelti soğutulduğunda kırmızı-kahve renkli toz kristaller oluştu. Süzülen kristaller EtOH ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

#### **2.4.2.4. 2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim ile Tetranükleer Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (11)**

20 ml EtOH deki, dinükleer bakır(II) (0.92 g, 1 mmol) kompleksi çözeltisine, 10 ml EtOH deki Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.64 g, 2 mmol) ve ayrıca 10 ml EtOH deki 1,10-fenantrolin monohidrat (0.4 g, 2 mmol) çözeltisi ayrı ayrı sırası ile karıştırılarak ilave edildi. Bundan sonra karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 5 saat sonunda reaksiyonun



sonlandığı tespit edildi. Elde edilen karşımda çöken yeşil-kahve renkli katı madde süzöldü ve sırası ile H<sub>2</sub>O, EtOH ve Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

#### **2.4.2.5. 2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim ile Tetranökleer Nikel(II)-Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (12)**

20 ml EtOH deki, dinökleer nikel(II) (0.91 g, 1 mmol) kompleksi çözeltilisine, 10 ml EtOH deki Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.64 g, 2 mmol) ve ayrıca 10 ml EtOH deki 1,10-fenantrolin monohidrat (0.4 g, 2 mmol) çözeltilisi ayrı ayrı sırası ile karıştırılarak ilave edildi. Bundan sonra karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltilinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 5 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Elde edilen karşımda çöken kırmızı-kahve renkli katı madde süzöldü ve sırası ile H<sub>2</sub>O, EtOH ve Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

#### **2.4.3. 2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon, (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) ligandı ve Komplekslerinin Sentezi**

##### **2.4.3.1. 2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon, (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) Ligandı Sentezi (17)**

Bu reaksiyon iki basamakta gerçekleştirildi. Birinci basamakta; 30 mL EtOH deki 2,5-hekzadion (4.56g, 40 mmol) çözeltilisine, hidrazinhidrat (4 g, 80 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Çözeltilinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 12 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Süzölen çözeltiden elde edilen beyaz renkli ürün, hekzan-2,5-dion dihidrazon EtOH ile yıkandı ve (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO da kristallendirildi. Vakum filtresinden süzölen ürün vakum altında kurutuldu. İkinci basamakta; Bu elde edilen hekzan-2,5-dion dihidrazon (2.84 g, 20 mmol) ve salisilaldehit (4.9 g, 40 mmol), 20 ml EtOH de oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. . Çözeltilinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 24 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda çöken ürün süzöldü ve EtOH ile yıkandı. Daha sonra tekrar EtOH de sıcakta çözülecek kristallendirmeye bırakıldı. Oluşan sarı iğne şeklindeki kristaller vakum filtresi ile süzöldü ve vakum altında kurutuldu.

#### **2.4.3.2. 2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon ile Bakır(II) Kompleksi Sentezi (18)**

20 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki ligand (0.35 g, 1 mmol), çözeltilisine yine ayrıca 20 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisi ilave edildikten sonra karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda sıcak karışım süzüldü ve süzüntü kristallenmeye bırakıldı. Çöken koyu kahve renkli ürün süzüldü, H<sub>2</sub>O ve EtOH ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

#### **2.4.3.3. 2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon ile Nikel(II) Kompleksi Sentezi (19)**

20 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki ligand (0.35 g, 1 mmol), çözeltilisine yine ayrıca 20 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisi ilave edildikten sonra karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda sıcak karışım süzüldü ve süzüntü kristallenmeye bırakıldı. Çöken kırmızı renkli ürün süzüldü, H<sub>2</sub>O ve EtOH ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

#### **2.4.4. 2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol, (H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi**

##### **2.4.4.1. 2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol Ligandının Sentezi (22)**

15 ml EtOH de ki 2,5-hekzadion (2.28 g, 20 mmol) çözeltilisine, 5 g (40 mmol) o-aminotiofenol ilave edildi. Bu karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 24 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda reaksiyon ortamında çöken beyaz renkli katı ürün vakum filtresinde süzüldü ve EtOH ile yıkandı. Burada elde edilen beyaz katı madde tekrar (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O (4/1) karışımında kristallendirildi. Beyaz iğnemsî kristaller vakum filtresi ile süzüldü ve yine vakumda kurutuldu.

#### **2.4.4.2. 2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol ile Bakır(II) Kompleksi Sentezi (23)**

20 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki ligand (0.32 g, 1 mmol), çözeltilisine yine ayrıca 20 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisi ilave edildikten sonra karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda sıcak karışım süzüldü ve süzüntü kristallenmeye bırakıldı. Çöken yeşil-kahve renkli ürün süzüldü, H<sub>2</sub>O ve EtOH ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

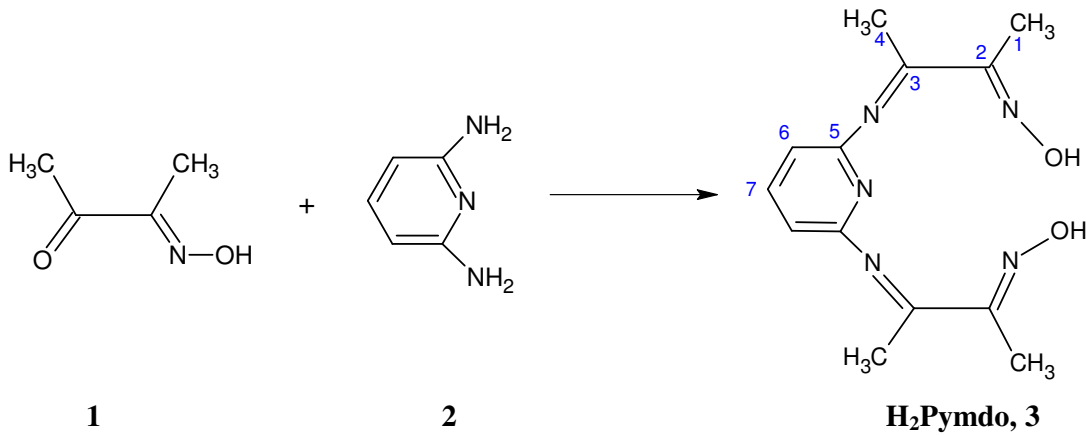
#### **2.4.4.3. 2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol ile Nikel(II) Kompleksi Sentezi (24)**

20 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki ligand (0.32 g, 1 mmol), çözeltilisine yine ayrıca 20 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO daki Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisi ilave edildikten sonra karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda sıcak karışım süzüldü ve süzüntü kristallenmeye bırakıldı. Çöken kırmızı renkli ürün süzüldü, H<sub>2</sub>O ve EtOH ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

### 3. BULGULAR

#### 3.1 (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino]pidrin-2-il)imino]bütan-2-on oksim (H<sub>2</sub>Pymdo) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

2,3-butadion monoksim (1) ve 2,6-Diaminopridin (2) birleştirilerek (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino]pidrin-2-il)imino]bütan-2-on (3) (H<sub>2</sub>Pymdo) oksim elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar önerilen yapıyı doğrulamaktadır.



(2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1metilpropiliden]amino]pidrin-2-il)imin]bütan-2-on oksimin (3) ve bakır(II) kompleksleri (4,5,6) hazırlandı. Bu bileşiğin ve komplekslerinin spektroskopik verileri Tablo 9’da H<sub>2</sub>Pymdo’nun (3) <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri, Tablo’10 da H<sub>2</sub>Pymdo (3) ve Cu(II) komplekslerinin (4,5,6) manyetik moment ve Uv-vis spektrum değerleri ve Tablo 11’de H<sub>2</sub>Pymdo (3) ve Cu(II) komplekslerinin (4,5,6) IR değerleri verilmiştir.

Tablo 9. H<sub>2</sub>Pymdo (3) <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (TMS /CDCl<sub>3</sub>)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	OH	H <sub>2</sub> O
<sup>13</sup> C(δ/p.p.m.)	8.27	197.36	157.1	25.15	156.3	140.5	97.75	-	-
<sup>1</sup> H (δ/p.p.m.)	2.05	-	-	2.38	-	5.89	7.94	11.8	4.57

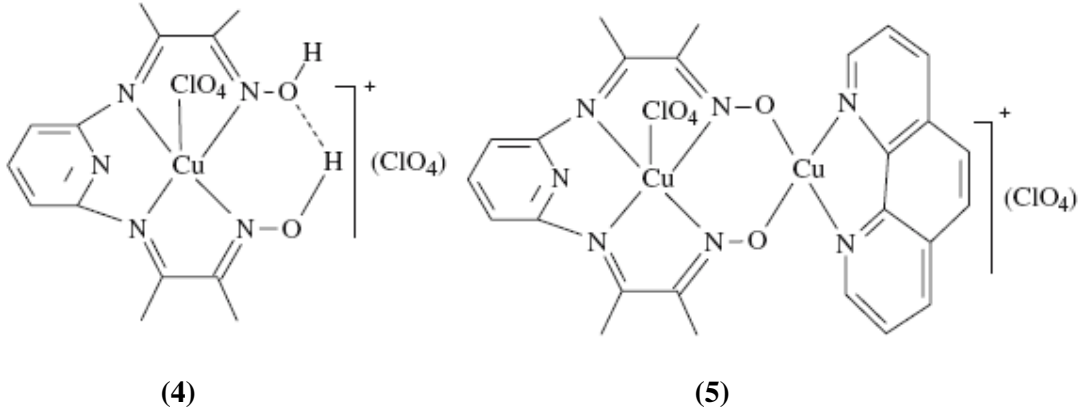
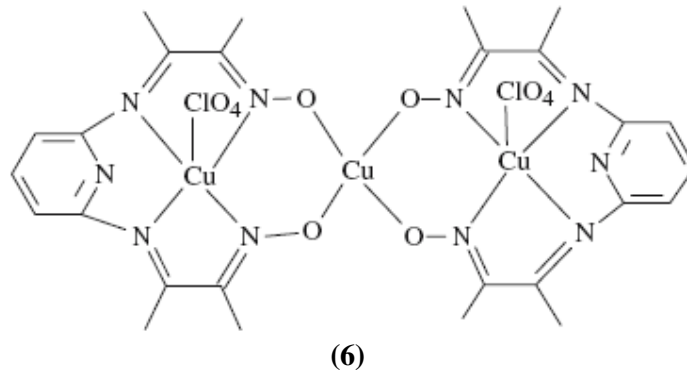
Tablo 10. H<sub>2</sub>Pymdo (3) ve bakır(II) komplekslerinin (4,5,6) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri

Bileşik	E.N. °C	Verim %	Renk	μ <sub>eff</sub> (BM)	Kütle	Sol. λ <sub>maks</sub>
H <sub>2</sub> Pymdo, (3)	104	80	Yeşil	-	293 [M+H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 273 [M-2] <sup>-</sup>	295, 350, 400
[CuH <sub>2</sub> Pymdo], (4)	*	65	Kahve-Yeşil	1.80	541 [M+2] <sup>+</sup>	266, 320, 335, 550
[Cu <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Pymdo(Phen)], (5)	*	60	Kahve-Yeşil	1.65	781 [M+1] <sup>+</sup>	275, 296, 356, 540
[Cu <sub>3</sub> (Pymdo) <sub>2</sub> ], (6)	*	55	Kahve-Yeşil	1.55	935 [M-1]	317, 341, 533

\* Perklorat tuzları potansiyel patlayıcı olduğu için komplekslerin erime noktaları belirlenememiştir.

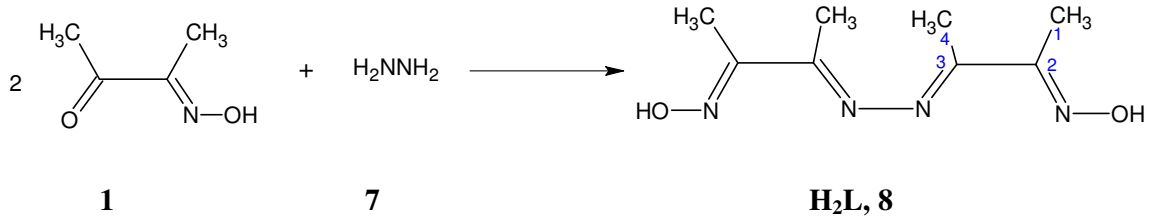
Tablo 11. H<sub>2</sub>Pymdo (3) ve bakır(II) komplekslerinin (4,5,6) IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	(O-H veya H <sub>2</sub> O)	(C=N)	(N-O)	(ClO <sub>4</sub> )	(O-H...H)
H <sub>2</sub> Pymdo, (3)	3434 3368,3338	1677	1461	-	-
[CuH <sub>2</sub> Pymdo], (4)	3335	1634	1430	1144, 1113 1089, 627	1680
[Cu <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Pymdo(Phen)], (5)	-	1618	1428	1140, 1110 1087, 626	-
[Cu <sub>3</sub> (Pymdo) <sub>2</sub> ], (6)	-	1648	1384	1138, 1110 1088, 627	-

Şekil 53. H<sub>2</sub>Pymdo'nun mononükleer ve dinükleer kompleksleri için önerilen yapılarıŞekil 54. H<sub>2</sub>Pymdo'nun trinükleer Cu(II) kompleksi için önerilen yapı

### 3.2. 2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim (H<sub>2</sub>L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

2,3-butadion monoksım (1) ve hidrazin hidrat'ın (7) etanoldeki reaksiyonu sonucu, 2,3-Butadionmono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon (8) (H<sub>2</sub>L) oksım elde edildi. Daha önce literatürde asetik asit ortamında sentezlenen bu ligand ve dinükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri mevcuttur (Voloshin vd., 1997). Ancak literatürde asetik asit ortamında sentezlenen ligand, bu çalışmada daha ılımlı şartlar altında etanolde oda sıcaklığında elde edilmiştir. Dinükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri yine literatürde mevcut olmasına rağmen bu çalışmada tetranükleer metal komplekslerinin başlangıç maddeleri olarak hazırlanmıştır. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar önerilen yapıları doğrulamaktadır.



2,3-Butadion,mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksımın (8), Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri (9, 10,11,12) hazırlandı. Bu bileşiğin ve komplekslerinin spektroskopik verileri Tablo 12'de H<sub>2</sub>L (8) <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri, Tablo 13'de H<sub>2</sub>L'nin (8), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin (9,10,11,12) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri ve Tablo 14'de ise H<sub>2</sub>L oksımının (8), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin (9,10,11,12) IR değerleri verilmiştir.

Tablo 12. H<sub>2</sub>L (8) ve nikel(II) kompleksinin (10) <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (TMS /DMSO)

	C-1	C-2	C-3	C-4	=N-OH
<sup>13</sup> C (δ/p.p.m.)	13.30	155.55	155.10	9.91	-
<sup>1</sup> H (δ/p.p.m.)	2.03	-	-	1.94	11.70

Tablo 13. H<sub>2</sub>L oksimin (8), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (9,10,11,12) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri

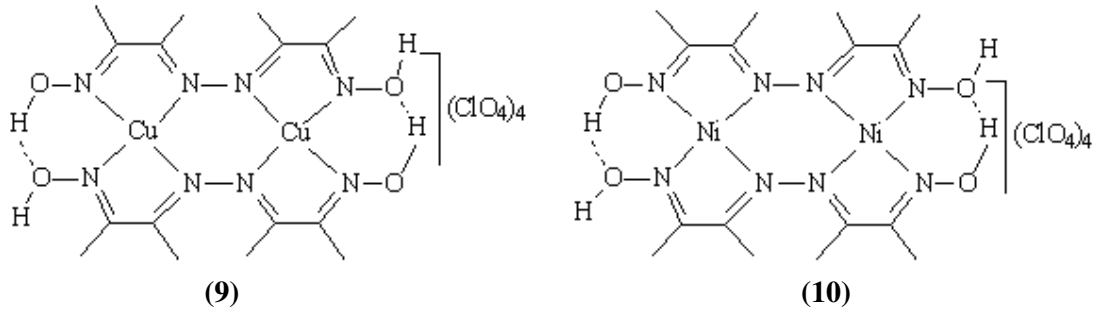
Bileşik	E.N. °C	Verim	Renk	$\mu_{\text{eff}}$ (BM)	Kütle	Sol. $\lambda_{\text{maks}}$
H <sub>2</sub> L, (8)	230	62	Yeşil	-	198.45 [M] <sup>+</sup>	304
[Cu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> ], (9)	*	70	Kahve	0.8	921.04 [M+1] <sup>+</sup>	314, 410, 530
[Ni <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> ], (10)	*	65	Kırmızı -kahve	2.8	911.47 [M+1] <sup>+</sup>	320, 425, 670
[Cu <sub>4</sub> (L) <sub>2</sub> (Phen) <sub>2</sub> ], (11)	*	68	Kahve	1.2	1406.26 [M+2] <sup>+</sup>	325, 395, 629
[Cu <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> (Phen) <sub>2</sub> ], (12)	*	75	Kahve	0.9	1394.88 [M+1] <sup>+</sup>	328, 497, 581-670

\* Perklorat tuzları potansiyel patlayıcı olduğu için komplekslerin erime noktaları belirlenememiştir.

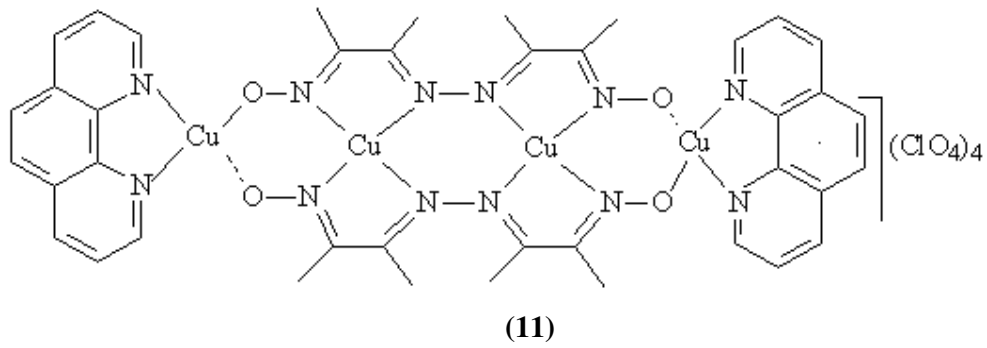
Tablo 14. H<sub>2</sub>L oksiminin (8), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (9,10,11,12) IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	(O-H)	(C=N)	(C=N)	(N-O)	(ClO <sub>4</sub> )	(O- H...H)
H <sub>2</sub> L, (8)	3233 3296	1677	1602	968	-	-
[Cu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> ], (9)	3435	1634	1595	965	1088,1115 1140,626	1700
[Ni <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> ], (10)	3400	1618	1601	967	1100 627	1687
[Cu <sub>4</sub> (L) <sub>2</sub> (Phen) <sub>2</sub> ], (11)	3445 3350	1648	1587	960	1083,1121 1145,626	-
[Cu <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> (Phen) <sub>2</sub> ], (12)	3435 3340	-	1564	960	1087,1120 623	-

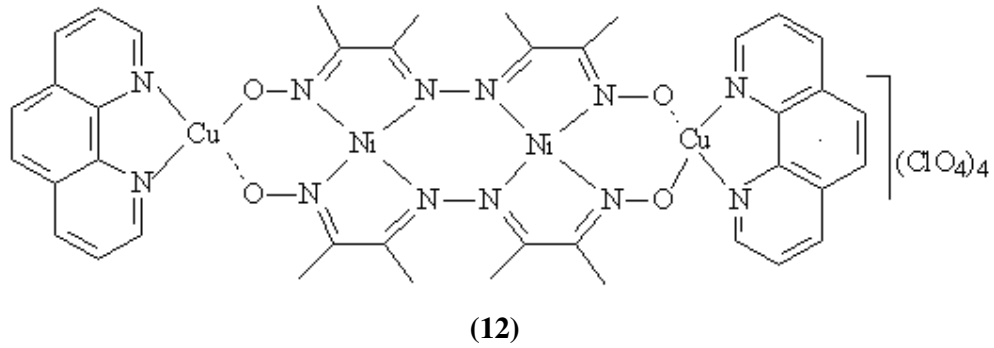




Şekil 55. H<sub>2</sub>L ligandının dinükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için önerilen yapıları



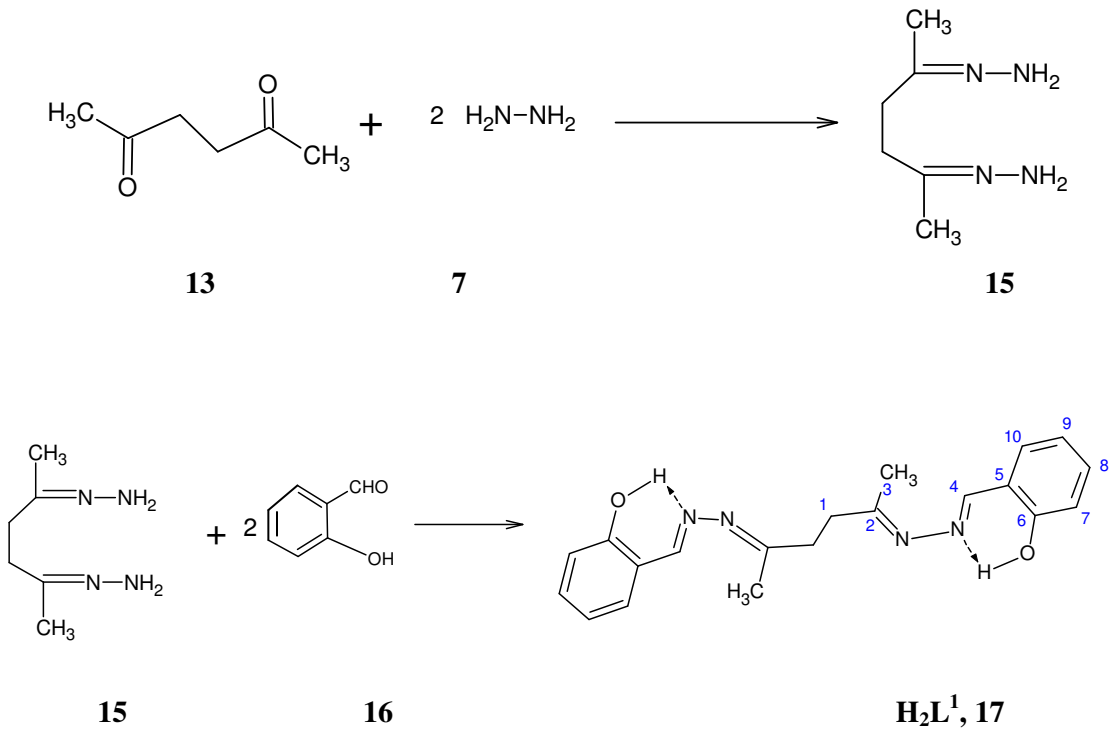
Şekil 56. H<sub>2</sub>L ligandının tetranükleer Cu(II) kompleksi için önerilen yapı



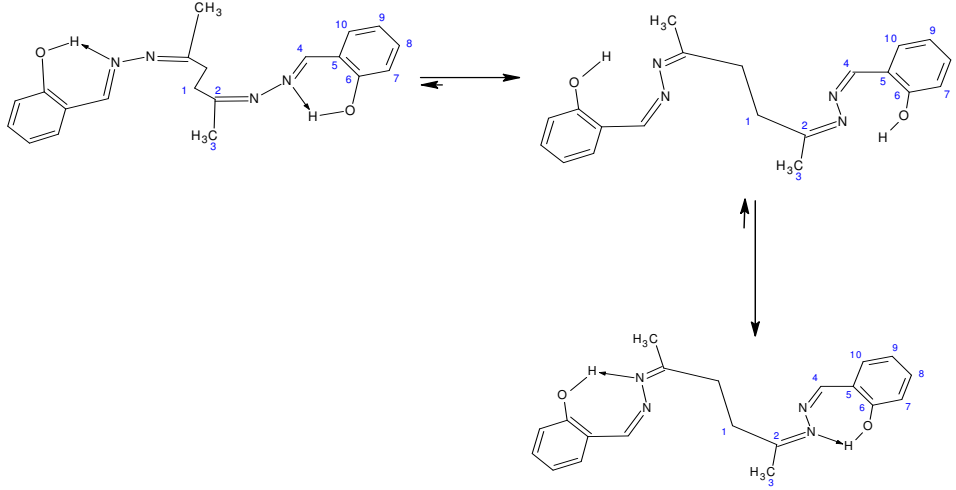
Şekil 57. H<sub>2</sub>L ligandının tetranükleer Cu(II)/Ni(II) kompleksi için önerilen yapı

### 3.3. 2-Hidroksibenzaldehyt (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon, ( $H_2L^1$ ) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

2,5-hekzadion, hidrazinhidrat ile salisilaldehitin reaksiyona sokulması sonucunda 2-Hidroksibenzaldehyt (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon ( $H_2L^1$ ), ligandı elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular önerilen yapıyı doğrulamaktadır.



2-Hidroksibenzaldehyt(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon, ligandının (17), bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri (18, 19) hazırlandı. Bu ligandın ve komplekslerinin spektroskopik verileri Tablo 15'de  $H_2L^1$  (17)  $^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR spektrum değerleri, Tablo 16'da  $H_2L^1$  ligandının (17), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin (18, 19) manyetik moment ve Uv-vis spektrum değerleri ve Tablo 17'de  $H_2L^1$  ligandının (17), Cu(II)/Ni(II) komplekslerinin (18, 19) IR değerleri verilmiştir.  $^1H$ -NMR verileri ligand da tautomerleşmenin olduğunu ve molekül içi hem altı hemde yedi üyeli şelat oluştuğunu göstermektedir. Bu şelatlardan yedili halkanın daha kararlı olduğu görülmüştür.



Tablo 15.  $H_2L^1$  (**17**)  $^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR spektrum değerleri (TMS / $CDCl_3$ ) ( $\delta/p.p.m.$ )

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	OH
$^{13}C$	20.045	160.013	12.068	164.974	132.814	133.702	131.845	117.383	115.850	118.985	-
$^1H$	7.27	-	1.57	8,72	-	-	6.93-7.43				11.40

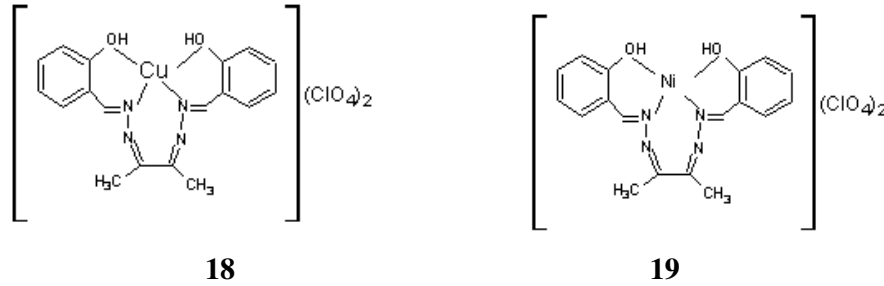
Tablo 16.  $H_2L^1$  ligandının (**17**), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (**18**, **19**) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri

Bileşik	E.N. $^{\circ}C$	Verim	Renk	$\mu_{eff}$ (BM)	Kütle	Sol. $\lambda_{maks}$
$H_2L^1$ , ( <b>17</b> )	209	70	Yeşil	-	350,57 [M] <sup>+</sup>	340
$H_2L^1Cu$ , ( <b>18</b> )	*	75	Koyu Kahve	1.74	614,49 [M+1] <sup>+</sup>	230, 360, 475
$H_2L^1Ni$ , ( <b>19</b> )	*	70	Kırmızı	Diamagnetik	608,55 [M-1] <sup>+</sup>	250, 365, 505

\* Perklorat tuzları potansiyel patlayıcı olduğu için komplekslerin erime noktaları belirlenememiştir.

Tablo 17.  $H_2L^1$  ligandının (17), bakır(II)/nikel(II) komplekslerinin (18, 19) IR değerleri ( $cm^{-1}$ )

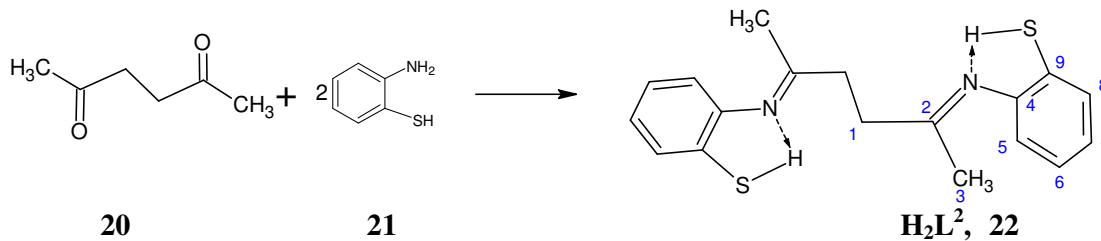
Bileşik	$\nu(O-H)$	$(C=N)$	$\nu(C-O)$	$\delta(O-H)$	$\nu(M-O)$	$\nu(M-N)$	$(ClO_4)$
$H_2L^1$ , (17)	3450	1623	1272	1324	-	-	-
$H_2L^1Cu$ , (18)	3435	1614	1260	1314	550	460	1196 1148 625
$H_2L^1Ni$ , (19)	3425	1623	1250	1310	580	475	1070 1121 1111 627



Şekil 58.  $H_2L^1$ 'in mononükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için önerilen yapılar

### 3.4. 2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol, ( $H_2L^2$ ) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

2,5-hekzadion (20) ile o-aminotiofenolün (21) reaksiyonu sonucunda 2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol ( $H_2L^2$ ) (22) ligandı elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar önerilen yapıyı doğrulamaktadır.



2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol ( $H_2L^2$ ) (**22**) ligandının, bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri (**23**, **24**) hazırlandı. Bu bileşik ve kompleksleri için, Tablo 18'de  $H_2L^2$ 'nin (**22**)  $^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR spektrum değerleri, Tablo 19'da  $H_2L^2$  ligandının (**22**), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (**23,24**) manyetik moment ve Uv-vis spektrum değerleri ve Tablo 20'de ise  $H_2L^2$ 'nin (**22**), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (**23,24**) IR değerleri verilmiştir.

Tablo 18.  $H_2L^2$  (**22**)  $^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR spektrum değerleri (TMS / $CDCl_3$ ) ( $\delta/p.p.m.$ )

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	SH
$^{13}C$	34.025	138.773	12.624	136.121	128.527	125.940	106.176	127.146	129.346	-
$^1H$	5,97	-	1,98	-	7,18-7,54				-	7,39

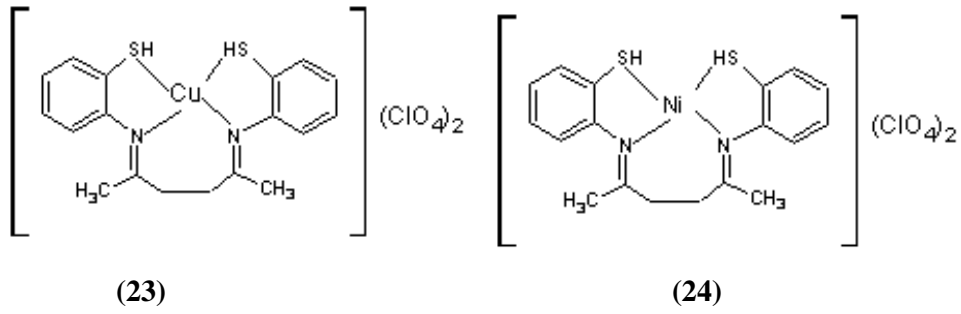
Tablo 19.  $H_2L^2$  ligandının (**22**), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (**23,24**) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri

Bileşik	E.N. $^{\circ}C$	Verim	Renk	$\mu_{eff}$ (BM)	Kütle	Sol. $\lambda_{maks}$
$H_2L^2$ , ( <b>22</b> )	123	90	Açık yeşil	-	365,4 [M+ $H_2O$ +1] $^+$	345
$H_2L^2Cu$ , ( <b>23</b> )	*	65	Yeşil-kahve	1.80	590,49 [M-1] $^+$	235, 350, 500
$H_2L^2Ni$ , ( <b>24</b> )	*	70	Kırmızı	Diamagnetik	585,55 [M-1] $^+$	244, 355, 486

\* Perklorat tuzları potansiyel patlayıcı olduğu için komplekslerin erime noktaları belirlenememiştir.

Tablo 20.  $H_2L^2$  ligandının (22), bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin (23,24) IR değerleri ( $cm^{-1}$ )

Bileşik	$\nu(S-H)$	$\nu_{sym}(C-S)$	$\nu_{asym}(C-S)$	$\nu(C=N)$	$\nu(M-N)$	$(ClO_4)$
$H_2L^2$ , (22)	2736	738	761	1582	-	-
$H_2L^2Cu$ , (23)	3435	730	759	1583	450	1093 1144 622
$H_2L^2Ni$ , (24)	3436	725	750	1575	580	1088 1111 1144 626



Şekil 59.  $H_2L^2$ 'nin mononükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için önerilen yapılar

## 4. TARTIŞMA

### 4.1. (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino}pridin-2-il)imino]bütan-2-on (H<sub>2</sub>Pymdo) ve Kompleksleri

H<sub>2</sub>Pymdo'nun yapısı Tablo 9, 10 ve 11de <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR, IR, manyetik moment ve Uv-vis spektroskopik verileri ile aydınlatıldı.

Ligandın önerilen yapısındaki dört adet azot atomu metal iyonları ile bire bir oranında kompleks oluşturmak için uygun pozisyonadadır. MeOH içerisinde hazırlanan di ve trinükleer kompleksler ve H<sub>2</sub>O içerisinde hazırlanan mononükleer kompleksin yapısı da spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

Ligandın CDCl<sub>3</sub>'de hazırlanan çözeltisi ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gözlenen rezonans değerleri Tablo 9'da verilmiştir. Ligandın <sup>1</sup>H-NMR spektrumdaki 2.05 (6H) ppm'de gözlenen singlet CH<sub>3</sub>-1 protonlarına, 2.38 (6H) ppm'deki singlet CH<sub>3</sub>-4 protonlarına, 7.94 (1H) ppm' de gözlenen triplet ve 5.89 (2H) ppm' de gözlenen dublet pridin halkasındaki C-6 ve C-7 karbonlarına bağlı protonların varlığını açıkça göstermektedir. H<sub>2</sub>Pymdo'un CDCl<sub>3</sub> çözeltisi ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri önerilen yapının doğruluğunu açıkça göstermektedir. Ayrıca 11.8 ppm'deki sinyal D<sub>2</sub>O ilave edildikten sonra döteryum ile yer değiştirdiğinden gözlenemedi. Bu durum ise döteryum ile yer değiştirebilen -OH protonlarının varlığını doğrulamaktadır. 11.8 ppm'de gözlenen oksim sinyallerinin tek bir singlet olması ve kimyasal kayma değerleri oksim gruplarının E,E yapısında olduğunu göstermektedir (Birkelbach vd., 1994; Ramadan ve El-Naggar, 1996). <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki sinyallerin integral değerleri de incelendiğinde beklenen proton dağılımları gözlenmiştir. 2.05 ppm'deki sinyal 6H'a, 2.38 ppm'deki sinyal 6H'a, 5.89 ppm'deki sinyal 2H'a, 7.94 ppm'deki sinyal 1H'a ve 11.8 ppm'deki sinyal ise 2H'a karşılık gelmektedir. Bu sinyallere ek olarak ligandın suda sentezlenmiş olmasından dolayı 4.57 ppm'de H<sub>2</sub>O protonuna ait yayvan bir singlet gözlendi. Bu durum ise ligandın su molekülü hapsedtiğine ve su molekülü ile moleküller arası hidrojen bağı yaptığına yorumlandı.

<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda yedi adet sinyal gözlenmiştir ki bu da yapı için beklenen bir durumdur. Önerilen yapıda yedi farklı pozisyonda karbon atomunun varlığını doğrulamaktadır. <sup>13</sup>C-NMR rezonans değerleri 8.27 C-1, 157.1 C-3, 25.15 C-4, 156.3 C-5, 140.5 C-6, 97.75 C-7 ve 197.36 C=N-OH karbonlarının varlığını göstermektedir.

Kütle spektrumunda ligandın  $m/z$  293  $[M+H_2O]^+$  ve 273  $[M-2]^+$  sinyalleri gözlenmiştir. Bu sinyal değerleri de moleküler iyonun ve ligandın ( $H_2Pymdo$ ) (3) oluştuğunu göstermektedir. ( $m/z$ , ESI) 541  $[M+2]^+$  sinyali mononükleer Cu(II) (4), 781  $[M+1]^+$  deki sinyal dinükleer Cu(II) (5) ve 935  $[M-1]^+$  deki sinyal trinükleer Cu(II) (6) komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir. Mononükleer Cu(II) kompleksinin, moleküler iyon piki komplekste bir mol ligand molekülünün, bir mol bakırın ve iki mol perklorat iyonunun olduğunu göstermektedir. Dinükleer bakır kompleksinin moleküler iyon piki komplekste bir mol ligand molekülünün, iki mol bakırın, iki mol perklorat iyonunun ve bir mol de 1,10-fenantrolin molekülünün olduğunu göstermektedir. Trinükleer Cu(II) kompleksinin moleküler iyon piki molekülde iki mol ligandın, üç mol bakırın ve iki mol perklorat iyonunun varlığını göstermektedir.

IR spektrumlarındaki bandlarda önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir. Oksimin  $3338\text{ cm}^{-1}$  deki bandı yapıdaki  $-O-H$  varlığını göstermektedir. Mononükleer bakır kompleksinin spektrumunda  $1144$ ,  $1113$  ve  $1089\text{ cm}^{-1}$  deki üç band perklorat iyonunun tipik koordine iyonlarını,  $627\text{ cm}^{-1}$  deki pik de koordine olmamış perklorat iyonunun varlığını göstermektedir (Bonomo vd., 1994; Ramanujam ve Alexander, 1987). Kompleksin (4) spektrumundaki  $1680\text{ cm}^{-1}$  deki band intramoleküler hidrojen bağının varlığına yorumlandı (Tang vd., 2002),  $1634\text{ cm}^{-1}$  deki band  $C=N$  titreşim frekansına karşılık gelmektedir. Ayrıca spektrumda  $1360\text{ cm}^{-1}$  deki orta şiddetteki band  $N-O$  gerilim titreşim frekansına karşılık gelmektedir (Serbest vd., 2001). Oksimin  $1630$  ve  $1461\text{ cm}^{-1}$  deki keskin imin bandları metal iyonlarının azot atomları ile bağlanması nedeni ile düşük frekanslara kaydı. Bütün bu veriler Cu(II) iyonlarının, oksim ligandının donör atomları olan  $N_4$  sistemi ile koordinasyona girdiğinin bir delili olarak gösterilebilir ve IR titreşim frekansları ile önerilen yapıların uyduğu gözlenmektedir (Blinç ve Hadzi, 1958). Dinükleer bakır kompleksinin IR spektrumunda gözlenen  $1140$ ,  $1112$  ve  $1087\text{ cm}^{-1}$  üç band ve  $784\text{ cm}^{-1}$  deki zayıf band koordine perkloratın ve  $626\text{ cm}^{-1}$  deki band koordine olmamış perkloratın karakteristik özelliğidir (Bonomo vd., 1994; Ramanujam ve Alexander, 1987). Trinükleer bakır kompleksinin spektrumundaki  $1140$ ,  $1110$  ve  $1087\text{ cm}^{-1}$  deki güçlü pikler koordine perkloratın ve  $626\text{ cm}^{-1}$  deki bant koordine olmamış perkloratın karakteristik özelliğidir (Bonomo vd., 1994; Ramanujam ve Alexander, 1987). IR spektrumlarının verdiği bilgiler önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Bütün kompleksler için oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri Tablo 10'da verilmiştir. Mononükleer Cu(II) kompleksi için manyetik moment teorik olarak  $1.73$



BM iken yapılan ölçümler sonucunda 1.80 BM bulunması bu değerlerin birbirine yakın olduğunu ve dolayısı ile Cu(II) kompleksinde çiftleşmemiş tek elektronun olduğunu göstermektedir. Dinükleer Cu(II) kompleksinin manyetik momenti 1.65 BM ve trinükleer Cu(II) kompleksinin manyetik momenti 1.55 BM olarak ölçülmüş olup bu kompleksler için zayıf antiferromanyetik etkileşimin varlığından kaynaklanmış olabileceği düşünülebilir.

Ligand ve komplekslerin Uv-vis ölçümleri DMF’de alındı. Uv-vis ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 10’da verilmiştir. H<sub>2</sub>Pymdo ligandı için yaklaşık 300 nm deki band C=N grubundaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine karşılık gelir. Komplekslerin d-d geçişleri 550 nm (4), 540 nm (5), 533 nm (6) ’lerde gözlemlendi.

H<sub>2</sub>Pymdo’nun ve Cu(II) iyonlarının H<sub>2</sub>Pymdo ile yaptığı komplekslerin önerilen yapıları, spektroskopik çalışmalar ile uyumaktadır. Spektroskopik verilerden elde edilen sonuçlar ışığında metal iyonlarının bozunmuş tetragonal yapıya sahip olduğu düşünülebilir (Serbest vd., 2001).

#### **4.2. 2,3-Butadion, mono[2-hidroksiimino-1-metilpropiliden]hidrazon oksim (H<sub>2</sub>L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi**

H<sub>2</sub>L’nin yapısı Tablo 12-14’de <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, manyetik moment ve Uv-vis spektroskopik verileri ile aydınlatıldı.

Ligandın yapısındaki dört tane azot atomu metal iyonları ile kompleks oluşturmak için uygun pozisyonlara sahiptir.

Ligandın DMSO-d<sub>6</sub>’ da hazırlanan çözeltisi ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunun rezonans değerleri Tablo 12’de verilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 2.03 ppm (6H)’deki singlet CH<sub>3</sub>-1, 1.94 ppm (6H)’deki singlet CH<sub>3</sub>-4, 11.7 ppm (2H)’deki singlet ligandın OH protonlarının varlığını açıkça göstermektedir. 3-4 ppm arasındaki yayvan sinyal DMSO-d<sub>6</sub>’ içerisindeki suyun protonlarına aittir. Oksimin 11.7 ppm’deki OH proton sinyalleri D<sub>2</sub>O eklenmesi ile gözlenemedi. 11.7 ppm de gözlenen oksim grubuna ait OH sinyallerinin tek bir singlet olması ve kimyasal kayma değerleri oksim gruplarının E,E yapısında olduğunu göstermektedir (Birkelbach vd., 1994; Ramadan ve El-Naggar, 1996).

<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda dört adet sinyal gözlenmiştir ki bu da yapıda kimyasal çevresi farklı dört farklı C atomu olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlarda yapıyı

doğrulamakta olup,  $^{13}\text{C}$ NMR rezonans değerleri 13.30  $\text{CH}_3$ -1, 155.55 C-2, 155.10 C-3 ve 9.91  $\text{CH}_3$ -4 karbonlarının varlığını göstermektedir.

Kütle spektrumunda liganda (8) ait  $m/z$  198.45  $[\text{M}]^+$  sinyali gözlenmiştir. ( $m/z$ , ESI) 921.04  $[\text{M}+1]^+$  sinyali dinükleer Cu(II) (9), 911.47  $[\text{M}+1]^+$  sinyali dinükleer Ni(II) (10), 1406.26  $[\text{M}+2]^+$  sinyali homotetranükleer Cu(II) (11), 1394.88  $[\text{M}+1]^+$  sinyali heterotetranükleer Ni(II)–Cu(II) (12) komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir. Dinükleer Cu(II) kompleksinin moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün, iki mol bakır iyonunun ve bir mol perklorat iyonunun olduğunu göstermektedir. Dinükleer Ni(II) kompleksinin moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün, iki mol nikel iyonunun ve bir mol perklorat iyonunun olduğunu göstermektedir. Homotetranükleer bakır kompleksinin moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün, dört mol bakırın, bir mol perklorat iyonunun ve iki mol de 1,10-fenantrolin molekülünün olduğunu göstermektedir. Heterotetranükleer nikel-bakır kompleksinin moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün, iki mol bakırın, iki mol nikelin, bir mol perklorat iyonunun ve iki mol de 1,10-fenantrolin molekülünün olduğunu göstermektedir.

IR spektrumlarındaki bandlarda önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir. Oksimin  $3296\text{-}3233\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandı  $\text{-O-H}$ ,  $1635\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim bandı azometindeki  $\text{C=N}$  ve  $1602\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim bandı oksimdeki  $\text{C=N}$  bağından kaynaklandığına yorumlanmıştır. Homodinükleer bakır(II) ve nikel(II) birbirlerine benzer spektrumlar verdi. Her iki homonükleer komplekste de  $1700\text{ cm}^{-1}$  deki titreşim frekansının hidrojen köprüsünden kaynaklandığına yorumlanmıştır. Bu band homo ve heterotetranükleer komplekslerde şelatlaşma nedeni ile gözlenememiştir. Oksimde  $968\text{ cm}^{-1}$  gözlenen N-O titreşim frekansı azotun koordinasyonu nedeni ile komplekslerde düşük frekanslara kaymıştır. Homo ve heterotetranükleer komplekslerin spektrumunda gözlenen  $350$ ,  $740$ ,  $1430$  ve  $1525\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar 1,10-fenantroline ait olup önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Bütün bu veriler Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının, oksim ligandının donör atomları olan  $\text{N}_4$  sistemi ile koordinasyona girdiğinin bir delili olarak gösterilebilir ve IR spektrumlarının verdiği bilgiler önerilen yapıları doğrulamaktadır. (Blinc ve Hadzi, 1958).

Bütün kompleksler için oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri Tablo 13'de verilmiştir. Di ve tetranükler bakır(II) komplekslerde bakır(II) iyonları normal değerden daha düşük değer vermesi ( $\mu_{\text{eff}} = 0.8\text{-}1.2\text{ BM}$  her metal iyonu için) zayıfça antiferromanyetik etkileşimin olduğunu yorumlanmıştır. Nikel(II) kompleksi için manyetik

susceptibilite her nikel iyonu için 2.8 BM'dur. Bu değer yüksek spinli Nikel(II) kompleksi için normal bir değer olup yaklaşık iki çiftlenmemiş elektrona karşılık gelmektedir. Fakat dinükleer nikel kompleksi için zayıfça spin-spin etkileşiminin olduğuna yorumlandı (Ball ve Blake, 1969).

Ligand ve komplekslerin Uv-vis spektrumları DMF'de alındı. Uv-Vis ölçüm değerleri Tablo 13'de verilmiştir. Ligand (8) ve komplekslerinin yaklaşık 270 nm'deki bandları C=N grubundan kaynaklanan  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık geldiğine yorumlandı. 300-330 nm'deki sinyaller ise  $n-\pi^*$  geçişlerine, 530-670 nm civarlarında gözlenen sinyaller ise komplekslerin (9-12) d-d geçişlerine karşılık geldiğine yorumlandı. Bu değerler metal iyonlarının bozunmuş tetragonal geometriye sahip olduğunu göstermektedir (Serbest vd., 2001). Komplekslerin spektrumunda gözlenen 395-497 nm'deki sinyaller tetragonal geometrinin yük transfer (CT) geçişleridir.

H<sub>2</sub>L'nin ve Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının H<sub>2</sub>L ile yaptığı komplekslerin önerilen yapıları, spektroskopik çalışmalar ile uyduğu gözlenmektedir.

#### **4.3. 2-Hidroksibenzaldehit (2E,5E)-hekzan-2,5-diilidenhidrazon, (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) Ligandı ve Komplekslerini**

H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>'in yapısı Tablo 15-17'de <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-MNR, IR, manyetik moment ve Uv-vis spektroskopik verileri ile yapısı aydınlatıldı.

Ligandın CDCL<sub>3</sub>'de hazırlanan çözeltisi ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gözlenen rezonans değerleri Tablo 15'de gösterildi. <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki 7.27 ppm (4H)'deki singlet C-1, 1.57 ppm (6H)'deki singlet CH<sub>3</sub>-3, 6.93-7.43 ppm'deki çoklu sinyaller aromatik, 8.72 ppm (2H)'deki singlet ligandın N=CH ve 11.40 ppm (2H)'deki singlet O-H protonlarının varlığını açıkça göstermektedir. Ayrıca spektrumda 9.90 ve 11.03 ppm'de beklenmeyen iki sinyal gözlemlendi. Gözlenen bu sinyallerden 9.90 ppm'deki rezonansın serbest -OH protonuna, 11.03'ppm deki rezonansın molekül içi altı üyeli hidrojen bağlı protona karşılık geldiğine yorumlanmıştır. Ayrıca 11.40 ppm'deki rezonansın ise molekül içi yedi üyeli hidrojen bağlı protona karşılık geldiğine yorumlanmıştır. 9.90, 11.03 ve 11.40 ppm deki sinyaller D<sub>2</sub>O ilave edildikten sonra gözlenemedi. Bu durum ise döteryum ile yer değiştirebilen -OH protonlarının varlığını doğrulamaktadır. <sup>1</sup>HNMR verileri ligand da tautomerleşmenin olduğunu, molekül içi hem altı hemde yedi üyeli şelat oluştuğunu göstermektedir. 11.40 ppm'deki sinyalin yüksekliğinden dolayı yedili halkanın daha kararlı

olduğuna yorumlanmıştır. Ligandın alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verileri önerilen yapının doğruluğunu açıkça göstermektedir.

$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda dokuz adet sinyal gözlenmiştir ki bu da yapı için beklenen bir durumdur. Önerilen yapıda dokuz farklı pozisyonda karbon atomunun varlığını doğrulamaktadır.  $^{13}\text{C-NMR}$  rezonans değerleri Tablo 15’de verilmiştir.

Kütle spektrumunda ligandın (17)  $m/z$  350.57  $[\text{M}]^+$ , sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal değeri de moleküler iyonun ve ligandın oluştuğunu göstermektedir. ( $m/z$ , ESI) 614.49  $[\text{M}+1]^+$  sinyali mononükleer Cu(II) (18), 608.55  $[\text{M}-1]^+$  deki sinyal mononükleer Ni(II) (19) komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir.

IR spektrumlarındaki titreşim frekansları önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir. Ligandın (17)  $3450\text{ cm}^{-1}$ ’deki titreşim bandı yapıdaki  $-\text{OH}$  ve  $1623\text{ cm}^{-1}$ ’deki titreşim bandı yapıdaki  $\text{C}=\text{N}$  bağlarını göstermektedir. Bakır(II) (18) kompleksinin spektrumunda gözlenen  $1196$ ,  $1148$  ve  $625\text{ cm}^{-1}$ ’deki bandlar perklorat iyonunun tipik karakteristik titreşim bandlarına karşılık gelmektedir. Nikel(II) (19) kompleksinin spektrumundaki  $1121$ ,  $1111$  ve  $627\text{ cm}^{-1}$ ’deki bandlar perklorat iyonunun tipik karakteristik titreşim bandlarına karşılık gelmektedir (Bonomo vd., 1994; Ramanujam ve Alexander, 1987). Bütün bu veriler Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının, ligandın dönör atomları olan  $\text{N}_2\text{O}_2$  sistemi ile koordinasyona girdiğinin bir delili olarak gösterilebilir.

Bütün kompleksler için oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri Tablo 16’da verilmiştir. Cu(II) (18) kompleksi için manyetik moment yaklaşık  $1.80\text{ BM}$  olarak bulunmuş, bu değer normal olup, çiftlenmemiş bir elektronun varlığına yorumlanmıştır. Ni(II) (19) kompleksi için manyetik moment sıfır olarak bulunmuş olup, Ni(II) iyonunun diamagnetik olmasına yorumlanmıştır.

Ligand ve komplekslerin Uv-vis ölçümleri DMF’de alındı. Uv-vis ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 16’da verildi. Ligandının  $280\text{ nm}$ ’deki piki benzen grubundaki  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelir.  $350\text{ nm}$  civarındaki  $n-\pi^*$  bandı azot veya oksijen atomları üzerindeki bağ yapmayan elektronlardan kaynaklanmaktadır. Komplekslerin d-d geçişleri  $475\text{ nm}$  (18) ve  $505\text{ nm}$  (19)’lerde gözlendi. Bu geçişler için  $\text{H}_2\text{L}^1$ ’in Cu(II) ve Ni(II) iyonları için bozunmuş tetragonal geometriler önerilmiştir (Karaböcek ve Karaböcek, 1997).

#### 4.4. 2,2'-[(2E,5E)-hekzan-2,5-diilidendinitrilo]dibenzentiol, ( $H_2L^2$ ) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

$H_2L^2$ 'in yapısı Tablo 18-20'de  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, IR, manyetik moment ve Uv-Vis spektroskopik verileri ile yapısı aydınlatıldı.

Ligandın  $CDCl_3$ 'de hazırlanan çözeltisi ile alınan  $^1H$ -NMR spektrumunda gözlenen rezonans değerleri Tablo 18'de verilmiştir. Bu spektrumda 5.97 ppm (4H)'deki singlet C-1, 1.98 ppm (6H)'deki singlet  $CH_3$ -3, 7.18-7.54 ppm'deki çoklu yarımalar aromatik ve 7.39'daki singlet ligandın SH protonlarının varlığını açıkça göstermektedir. Ayrıca 7.39 ppm deki sinyal numuneye  $D_2O$  ilave edildikten sonra döteryum ile yer değiştirdiğinden gözlenemedi. Bu durum ise döteryum ile yer değiştirebilen -SH protonlarının varlığını doğrulamaktadır. Ligandın alınan  $^1H$ -NMR spektrum verileri önerilen yapının doğruluğunu açıkça göstermektedir.

$^{13}C$ -NMR spektrumunda onbir adet sinyal gözlenmiştir ki bu da yapı için beklenen bir durumdur. Önerilen yapıda onbir farklı pozisyonda karbon atomunun varlığını doğrulamaktadır. Bu sonuçlarda yapıyı doğrulamakta olup  $^{13}C$ -NMR rezonans değerleri Tablo 18'de verilmiştir.

Kütle spektrumunda ligandın (22)  $m/z$  365.4  $[M+H_2O+1]^+$ , sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal değeri de moleküler iyonun ve ligandın oluştuğunu göstermektedir. ( $m/z$ , ESI) 590.49  $[M-1]^+$  sinyali mononükleer Cu(II) (23), 585.55  $[M-1]^+$  deki sinyal mononükleer Ni(II) (24) komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir.

IR spektrumlarındaki bandlarda önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir. Ligandın (22)  $2736\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandı yapıdaki -SH ve  $738\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandı yapıdaki C-S bağlarını göstermektedir. Bakır(II) (23) kompleksinin spektrumunda 1144, 1093 ve  $622\text{ cm}^{-1}$  'deki bandlar perklorat iyonunun tipik karakteristik titreşimlerini göstermektedir. Nikel(II) (24) kompleksinin spektrumundaki 1144, 1111 ve  $626\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar perklorat iyonunun karakteristik titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca kompleksleşme nedeniyle spektrumlarda S-H titreşiminden kaynaklanan  $2736\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandgözlenememiştir. Bütün bu veriler Cu(II) (23) ve Ni(II) (24) iyonlarının, ligandın donör atomları olan  $N_2S_2$  sistemi ile koordinasyona girdiğinin bir delili olarak gösterilebilir ve IR spektrumlarının verdiği bilgiler önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Bütün kompleksler için oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri Tablo 20'de verilmiştir. Cu(II) kompleksi için manyetik moment yaklaşık 1.80 BM cinsinden bulunmuş olup bu değer çiftlenmemiş bir elektronun varlığını gösteren normal bir değerdir. Ni(II) (24) kompleksi için manyetik moment sıfır olarak bulunmuş olup, Ni(II) iyonunun diamagnetik olmasına yorumlanmıştır.

Ligand ve komplekslerin Uv-vis ölçümleri DMF'de alındı. Uv-vis ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 20'de verilmiştir. Ligandının (22) sinyali yaklaşık 250 nm dedir ve bu değer benzen grubundaki  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelir. 350 nm civarındaki  $n-\pi^*$  bandı azot veya oksijen atomları üzerindeki bağ yapmayan elektronlardan kaynaklanmaktadır. Komplekslerin d-d geçişleri 500 nm (23) ve 486 nm (24)'lerde gözlemlendi. Bu geçişler için  $H_2L^{2-}$ 'in Cu(II) ve Ni(II) iyonları için bozunmuş tetragonal geometriler önerilmiştir (Karaböcek ve Karaböcek, 1997).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen ligandlar ve bu ligandların mono, di, tri ve tetranükleer Cu(II)/Ni(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlar iki uluslararası dergide yayımlanmıştır (Karaböcek, 2006; Karaböcek, 2009).

Son yıllarda aktif bölgelerinde metal iyonları içeren proteinler biyosistemlerdeki fonksiyonları açısından oldukça ilgi çekmişlerdir. En detaylı incelenmiş bakır proteinleri olan hemosiyanin ve tirozinaz sırasıyla oksijen taşınmasında ve tirozinin oksidasyonu için O<sub>2</sub> 'i aktive etmede rol oynamaktadırlar. Bu nedenle oksijen taşıyan proteinlere model olabilecek veya yerine geçebilecek (moleküler mimik) bakır komplekslerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Lineer ligandlarla hazırlanan birçok dinükleer kompleksin oksijen taşınması gibi fonksiyonları araştırılmıştır. Homodinükleer bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonuna da özel bir ilgi gösterilmektedir (Chand vd., 2000). Bu kompleksler sadece bir enzim model bileşiği değil aynı zamanda moleküler mıknatıs özelliğe de sahiptirler.

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 etkileşimlerine 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).

Diğer bir metaloenzim sınıfını da süperoksit dismutazlar (SOD) oluşturur. Bu enzimler biyolojik sistemlerde kendi kendine ve enzimatik oksidasyonlar ile meydana

gelen süperoksit radikallerini katalitik olarak temizleme görevini yaparlar. Süperoksit radikal anyonu genelde tahrip edici hastalıklara, kansere ve yaşlanmaya neden olan birçok biyolojik sistemde bulunan toksik bir türdür. Oksijen toksitesine karşı bir koruma sağladığı için bu enzimler solunum hücrelerinin hayatta kalması için gereklidir ve solunum yapan organizmalarda yaygın olarak bulunurlar. Oksijenli solunum yapan organizmalarda süperoksit radikalının hidrojen peroksite dönüşümünü katalizleyen SOD enzimleri aktif merkezinde Fe, Mn veya Cu/Zn gibi geçiş metalleri bulunur.

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 tasarlanan ve sentezlenen spektroskopik yöntemlerle yapısı belirlenen H<sub>2</sub>Pymdo ligandının sentezlenen komplekslerinin biyokimyasal çalışmaları Çolak ve arkadaşları tarafından incelenerek yayınlanmıştır (Çolak vd., 2009). Sonuç olarak, tüm komplekslerin interkalasyon yaparak, oksidatif bir mekanizma sonucu DNA'yı kestiği, aynı şartlar altında dinükleer bakır(II)-nikel(II) kompleksinin diğer komplekslere nazaran daha zayıf bir şekilde süpersarmal DNA'yı kırık ve lineer forma dönüştürdüğü, di- ve tri-nükleer komplekslerin, mono nükleer analoglarına nazaran daha düşük konsantrasyonlarda DNA'yı oksidatif olarak kestiği ve böylelikle bu komplekslerin nükleaz olarak kullanılabilecekleri sonuçlarına varılmıştır.

Bu çalışmada tasarlanan ve sentezlenen spektroskopik yöntemlerle yapısı belirlenen diğer üç ligand ve kompleksleri çeşitli proteinlerde mevcut olan Tip 2 ve Tip 3 türden yapılara örnek teşkil etmektedir. Ancak sentezlenen bu bileşiklerin herhangi bir biyokimyasal fonksiyona sahip olup olmadığı detaylı biyokimyasal çalışmalar sonucunda ortaya konulabilir. Yapılar ile ilgili elde edilen bilgiler spekülatif model olabileceklerini desteklemektedir. Dolayısıyla, bu türden çeşitli metal merkezleri bulunan model bileşiklerin sentezi ve herhangi bir biyolojik fonksiyonu yerine getirebilmeleri, hem yapısı tam olarak bilinmeyen yapıların aydınlatılması ve hem de benzer aktif bölgelerin fonksiyonlarının ortaya konulması açısından son derece önemlidir. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar mümkündür.



## 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.
- Acton, E.M, Lerom M.W. ve Stone, H., 1978. C.A. (Vol.90, 70801u, 1979) U.S.S.R., 632, 689.
- Akiba, K. ve Freisher, H., 1982. The Role of the Solvent in Equilibrium and Kinetic Aspect of Metal Chelate Extractions, Analytica Chimica Acta, 136, 329.
- Alikina, N.A., Krolkova, L.V. ve Nakostik, V.L., 1988. C.A. (Vol:110, 119604e U.S.S.R.) 1, 440, 954.
- Allan, J.R., 1992. Structural and Thermal Studies of The Colorocomplexes of Cobalt , Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and Assessment of their Suitabiity as Antistatic Addivites for Polyethylene, Thermochemica Acta, 208, 125-131.
- Amarasekara, A.S., 2005. Nitrosation of -0-hydroxylamino-a,b-unsaturated Oximes: Synthesis of 1,7-dioxa-2,6-diaza-spiro[4,4]nona-2,8 Dienering System, Tetrahedron Letters, 46, 2635–2638.
- Ancın, N., İde, S., Özta, S.G. ve Tüzün, M., 2002. Spectral and Structural Studies of Ni(II) and Zn(II) Complexes of N-Trans-Cinnamylidene-2-Mercaptoaniline, Journal of Molecular Structure, 606, 45-50.
- Armor, J.N., 1985. Catalytic Oxidation of Primary Amines to Oximes by Elemental Oxygen, United State Patent, 4, 504-681.
- Aurbek, N., Thierman, H., Szinicz, L., Eyer, P. ve Worek F., 2006. Application of Kinetic-Based Computer Modelling to Evaluate The Efficacy of HI 6 in Percutaneous VX Poisoning, Toxicology, 224, 74-80.
- Avram, M. ve Mateescu, G., 1972. Infrared Spectroscopy, New York, Wiley Interscience.
- Aydoğan, F., Öcal, N., Turgut, Z. ve Yolacan, C., 2001. Transformations of Aldimines Derived From Pyrrole-2-carbaldehyde, Synthesis of Thiazolidino-fused Compounds, Bull. Korean Chem. Soc., 22, 5, 476-480.
- Ball, PW. ve Blake, AB., 1969. Magnetic Properties of Polynuclear Complexes. Part I. Superexchange in Some Binuclear Nickel(II) Complexes, Journal of the Chemical Society A, 1415-1421.
- Bekaroğlu, Ö., 1990. Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı, 2, 1, 41-50.

- Bellucci, S. ve Gerber, H.R., 1984. C.A. (Vol.102, 74203 1985 ) Eur. Pat. Appl. EP., 122, 231.
- Bıçak, N., 1980. 1,2-Asenaftedion'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Bilman, J.M. ve Tai, K.M., 1958. Reduction of Schiff Bases II. Benzhydryl Amines and Structurally Related Compounds , J. Of Org. Chem., 23, 535-539.
- Biricik, N., Kayan, C. ve Gümgüm, B., 2005. Bazı Yeni Schiff Bazlarının Hazırlanması, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Eylül-Ekim, Kusadası, ANP84, 318.
- Birkelbach, F., Winter, M., Floerke, U., Haupt, H.J., Butzlaff, C., Lengen, M., Bill, E., Trautwein, A.X., Wieghardt, K. ve Chaudhuri P., 1994. Exchange Coupling in Homo- and Heterodinuclear Complexes CuIIM [M = Cr(III), Mn(III), Mn(II), Fe(III), Co(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)] Synthesis, Structures, and Spectroscopic Properties, Inorg. Chem., 33, 18, 3990-4001.
- Blinc, R. ve Hadzi, D., 1958. J. Chem. Soc. A, 4356.
- Bonomo, RP., Conte, E., Marchelli, R., Santoro, AM. ve Tabi G., 1994. O-2(-) Scavenger Properties of Copper(II) Complexes with Diamino-Diamide-Type Ligands, Journal of Inorganic Biochemistry, 53, 2, 127-138.
- Bordwell, F.G. ve Ji, G.Z., 1992. Equilibrium Acidities and Homolytic Bonds Dissociation Energies of the H-O Bonds in Oximes and Amidoximes, The Journal of Organic Chemistry, 57, 3019.
- Britzinger, H. ve Titzmann, R., 1952. Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime, Chemische Berichte, 85, 4, 344-345.
- Bull M.J. ve Searle R.J.G., 1980. C.A. (Vol.92, 215071j, 1980) Ger.Offen., 2, 926, 408.
- Burger, K. ve Ruff, F., 1965. Infrared and Ultra:Violet Spectrophotometric Study of the Dimethyglyoxime Complex of Transition Metals, J. Inorg. Ucl.Chem., 27,179.
- Canpolat, E.ve Kaya, M., 2005. The Synthesis, Characterization and Spectral Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes with N,N-bis(2-[(2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]amino}butyl)N0,N0dihydroxyethanediimidamide, Journal of Coordination Chemistry, 10, 875–882.
- Carlos, D.D. ve David,A., 1972. Oximes as Accelators for the Amine Curing of Epoxy Resins, Amer.Pat.N:370 34 97 (Chem.Abs.78,30843e,1973).
- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. ve Simionescu, C. I., 2001. Synthesis and Characterization of Some Alifatik-aromatic Poly(Schiff base)s, Eurepan Polymer Journal, 37, 2213-2216.

- Chakravorty, A., 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chemistry Reviews, 13, 1–46.
- Chand, D. K., Schneider, H.-J., Aguilar, J. A., Escarti, F., Garcia-Espana, E. ve Luis, S. V., 2000. Copper Complexes of Polyaza[n]cyclophanes and Their Interaction with DNA and RNA, Inorg. Chim. Acta, 316, 71-78.
- Chattopadhyay, S., Bocelli, G., Cantoni, A. ve Ghosh, A., 2006. A Novel Copper(II) Complex with a Pendant Schiff Base: An Unprecedented Monodentate Bonding Mode of The Potentially Tridentate Ligand, Inorganica Chimica Acta, 359, 13, 4441-4446.
- Chattopadhyay, S., Ray, M. S., Chaudhuri, S., Mukhopadhyay, G., Bocelli, G., Cantoni, ve Ghosh, A., 2006. Nickel(II) and copper(II) complexes of tetradentate unsymmetrical Schiff base ligands: First evidence of positional isomerism in such system, Inorganica Chimica Acta, 359, 1367-1375.
- Constantinos, J.M., Stamatatos, T.C. ve Perlepes, S.P., 2005. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes, Polyhedron, 25, 134–194.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. ve Mena, G., 1992. Coordination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and Salicylaldehydes, Coordination Chemistry Reviews, 119, 67-88.
- Cotrell T. L., 1959. The Strength of Chemical Bonds” 2 nd.Ed. London, Butter Worths.
- Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., 1988. Advanced Anorganic Chemistry, 1.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A. ve Bochmann, M., 1999. Advanced Inorganic Chemistry, U.S.A.
- Çetinkaya, B., 1993. Kavramlarla Anorganik Kimya, İnönü Üniversitesi Basımevi, Malatya.
- Çolak, A., Çekirge, E., Karaböcek, S., Küçükdumlu, A., Ertunga, N., Çol, M. ve Abbasoğlu, R., 2009. Investigation of DNA Cleavage Activities of New oxime-type Ligand Complexes and Molecular Modeling of Complex-DNA Interactions, Chemical Papers, 63, 5, 554–561.
- Data, D. ve Chakravorty A., 1983. First Example of a Discrete Copper (II, III) Mixed-Valence Complex: The Triangular CuIII, CuII Core Circumscribed by Oxime Ligands, Inorganic Chemistry, 22, 1611.
- Demirhan, F., 1997. Reactions of Tin(IV) Tetrachloride with Some Transition Metal Ion Schiff Base Complexes, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İzmir.
- Deveci, P., 2006. Yeni Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Djebbar, S., Benali, O. ve Deloume, J.P., 2001. Synthesis, Characterization And Electrochemical Behaviour of Cobalt(II) and Cobalt(III): O-2(-) Complexes, Respectively, with Linear and Tripodal Tetradentate Ligands Derived from Schiff Bases, Journal of Molecular Structure, 569, 121-128.
- Dudek, G.O. ve Dudek, E.P., 1964. Speetrocopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substitued Schiff Bases, Journal of the American Chemical Society, 86, 4283-4287.
- Dudek, G.O. ve Dudek, E.P., 1966. Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N15-Substitued Anilides, Journal of the American Chemical Society, 88, 2407-2412.
- Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., 1987. Synthesis of a Novel [10]Ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and Its Ni(II) Complexes. Journal Of Organometallic Chemistry, 335, 1, 105-108.
- Ertaş, M., Koray, R. ve Bekaroğlu, Ö., 1987. A Novel Dithioferrocenophone with a vic-Dioxime Moiety in the Bridging Chain, Journal Of Organometallic Chemistry, 319, 197-199.
- Fernández-G, J.M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-García, B., Toscano, R.A. ve Salcedo, R., 2001. The Structures of Some Orto-Hydroxy Schiff Base Ligands, Journal of Molecular Structure, 561, 197-207.
- Fessenden, R.J. ve Fessenden, J.S., 1992. Organik Kimya. Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
- Filarowski, A., Głowiak, T. ve Koll, A., 1999. Strengthening of The Intramolecular O-H-N Hydrogen Bonds in Schiff Bases as A Result of Steric Repulsion, Journal of Molecular Structure, 484, 75-89.
- Filarowski, A., Koll, A. ve Głowiak, T., 2002. Proton Transfer Equilibrium in The Intramolecular Hydrogen Bridge in Sterically Hindered Schiff Bases, Journal of Molecular Structure, 615, 97-108.
- Fishwick, B., Griffiths, J. ve Hill, J., 1991. Coupling of Diazonium Ions to Schiff's Bases, Journal of Chemical Resarch(s), 24-25.
- Freedman, H.H., 1961. Intramolecular H-Bonds I. A Spectroscopic Study of Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen, Journal of the American Chemical Society, 900-2905.
- Freeman, P.J., 1979. Less Known Reactions of Oximes, Chemical Reviews, 93, 4.
- Forman, S.E., 1964. Synthesis of Oximes, Journal of Organic Chemistry, 29, 3323-3327.
- Fuji Photo Film Co.Ltd., 1965. C.A. (Vol:65, 1661c, 1966) Belg., 662, 962.

- 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.
- Garnovskii, A.D., 1993. Ligand Environment and the Structure of Schiff-Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, Coordination Chemistry Reviews, 126, 1-69.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. ve Minkin, V.I., 1992. Ligand Environment and The Structure of Schiff Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, Coordination Chemistry Reviews, 126, 1-69.
- Gavranic, M., 1996. Intramolecular N-H--O Hydrogen Bonding, Quinoid Effect and Partial pi-Electron Delocalization in N-Aryl Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde: the Crystal Structures of Planar N-(Alpha-Naphthyl) and N-(Beta-Naphthyl)-2-Oxy-1-Naphthaldimine, Journal of Chemical Crystallography, 26, 1, 23-28.
- George, W.O. ve McIntyre, P.S., 1987. Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, London.
- Georgross, O. ve Olcay, A., 1963. Synthesen des Benzylidenglycinathylesters und Bemerkungen Zur Stabilität Der Azomethin Gruppe in Schiffischen Basen, 96, 2550.
- Goedken, V. L. ve Peng, S., 1973. Template Condensations-Metal-Ion Directed Syntheses of Macrocyclic, Tricyclic, and Quadricyclic Metal-Complexes from Butane-2,3-Dione Dihydrazone And Formaldehyde, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 3, 62-63.
- Goodisman, J., Kirk, C. ve Dabrowiak, J. C., 1997. Kinetic Analysis of Drug Cleavage of Closed-Circular DNA, Biophysical Chem., 69, 249-268.
- Gordon, M.S., Sojka, S. ve Krause, J.G., 1984. Carbon-13 NMR of Para Substituted Hydrazones, Phenylhydrazones, Oximes, and Oxime Methyl Ethers, Substituent Effects on the Iminyl Carbon, Journal Organic Chemistry, 49, 97.
- Grabaric, Z., Koprivanac, N., Papic, S., Parac-osterman, D. ve Matanic, H., 1993. Synthesis, Application Biodegradation of a Chromium Azomethine Dye, Dyes Pigment, 23, 255-265.
- Grewe, R., Hamann, R., Jacobsen, G., Nolte, E. ve Riecke. K., 1953. Die Darstellung Von Oktahydro-Isochinolin-Derivaten Durch Ringschluss, Annalen Der Chemie-Justus Liebig, 581, 85-116.
- Grundmann, C., Miş, V., Dean, J. M. ve Frommeld, H.D., 1965. Über Nitriloxysäure .4. Dicyan-Di-N-Oxyd, Annalen Der Chemie-Justus Liebig, 687, 191.
- Guo S., Du Z., Zhang S., Li D. ve Deng Y., 2006. Clean Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime in Caprolactam-Based Brønsted Acidic Ionic Liquids, Green Chemistry, 8, 296-300.

- Gup, R., 2006. New Unsymmetrical vic-Dioxime Bearing Salicylaldehyde 4-Amino benzoyl hydrazone and Its Homo- and Heterotrimeric Complexes with Copper(II) and Nickel(II) Ions., Russian Journal of Coordination Chemistry, 32,2, 99–108.
- Gutman A.D., 1971. C.A. (Vol: 76, 25422w, 1972) Ger.Offen., 2, 116, 369.
- Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., 1982. The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Ditjhydrocyclopent [f,g] Acenaphtylene-1,2- Dione Dioxime. Synth.React.Inorg. Met. - Org.Chem., 12, 7, 889-897.
- Gümüş G. ve Ahsen V., 2000. Synthesis and Mesomorphism of [N,N'-bis(3',4'-didode cyloxyphenyl)diaminoglyoxime] Complexes with Nickel and Palladium, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 348, 167-178.
- Gündüz, T., 1988. İnrümantal Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları.
- Gündüz, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.
- Gündüz T., 1998. Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O. ve Köseoğlu, F., 1989. Titration in non-aqueous media. Part 17. Potantionmetric Investigations of effects of several electron-donating and withdrawing substituent on basicity of azometine group of salicylideneanilinein nitrobenzene, Analsty, 114, 475.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M. ve Moustakali-Mavridis, I., 1987. Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses, Tetrahedron 43, 1345-1360.
- Haken, P., Appleton, R.F. ve Armitage, B.P., 1980. C.A. (Vol:93, 94994x, 1980) Eur.Pat., 6, 254.
- Hall, C.D., Sachsinger, N. ve Steed, W.J., 1998. Redox-active Schiff Base Ligands, Journal of Organometallic Chemistry, 561, 202-219.
- 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.
- Havyalı, Z., Gündüz, N. ve Kılıç, Z., 1999. Synthesis and Characterization of New Bis(crown ether)s of Schiff Base Type Containing Recognition Sites for Sodium and Nickel Guest Cations, Journal für Praktische Chemie, 6;341 568-573.
- Helmut, S., 1976. Metal Ions Biological Systems, Marcel Dekker Inc., New York.
- Hovey, R.J., O'Connell, J.J. ve Martell, A.E., 1959. Inner Complex Chelates. II. Analogs and Polar Substituted Analogs of Bisacetylacetonëthylenediimine and its Metal Chelates, Journal of the American Chemical Society, 81,3189-3192.

- Hökelek, T., 1995. Schiff Bases and Their Complexes With Metal-Ions I. 2-Hydroxy-N-N-Propyl-1-Naphthalimine (1) and bis(2-Hydroxy-N-N-Propyl-1-Naphthalimine) Nickel(II) (2), Acta Crystallographica Section C, 51, 880-884.
- 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.
- Işıklan, M., 1997. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- İspir, E., 2005. Si İçeren Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- İrez, G. ve Bekaroğlu, Ö., 1983. The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes. Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 13, 6, 781-797.
- Johnson L.L. ve Seldin W.D., 1990. Clinical-Experience With Tc-99m Teboroxime, A Neutral, Lipophilic Myocardial Perfusion Imaging Agent, American Journal Of Cardiology, 66, 13, 63-67.
- 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.
- Joshi, H., Kamounah, F.S., Goojer, C., Van der Zwan, G. ve Antonov, L., 2002. Excited State Intra Molecular Proton Transfer in Some Tautomeric Azo Dyes and Schiff Bases Containing and Intramolecular Hydrogen Bond, Journal of Photochemistry and Photobiology, 152, 183-191.
- Kara, A., 1995. Çeşitli Oksimlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Karaböcek, S. ve Karaböcek N., 1997. Mono- and Dinuclear Copper(II) Complexes of a Schiff Base Ligand, 4',5'-bis(salicylideneimino)benzo-15-crown5, Polyhedron, 16, 1771-1774.
- Karaböcek, N., Küçükdumlu, A., Ekmekcioğlu, P. ve Karaböcek, S., 2009. Synthesis and Structural Studies of 2,2'-[(2E,5E)-hexane-2,5-diylidenedi-nitrilo]-dibenzenethiol and 2-Hydroxybenzaldehyde (2E,5E)-hexane-2,5-diylidenehydrazone ligands and their Mononuclear Cu(II) and Ni(II) Complexes, Journal of Macromolecular Science, Part A, 46, 1007-1014.
- Karaböcek, N., Küçükdumlu, A. ve Karaböcek, S., 2006. Synthesis and Structural Studies of (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(Hydroxyimino)-1-Methylpropylidene]Amino}Pyridi

n- 2 -il) İmino]Butan-2-One Oxime, Ligand And İts Mono-, Di- And Trinuclear Copper(II) Complexes, Transition Metal Chemistry, 31, 938-942.

- Karaer, H., 1997. Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Karakurt, A., Dalkara, S., Özalp, M., Özbey, S., Kendi, E. ve Stables J.P., 2001. Synthesis of some 1-(2-Naphthyl)-2-(İmidazole-1-Yl)Ethanone Oxime and Oxime Ether Derivatives and Their Anticonvulsant and Antimicrobial Activities, European Journal of Medicinal Chemistry, 5, 421 – 433.
- Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ. ve Bedük, A.D., 1991. The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and their Polymeric Metal Complexes, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 21, 1031.
- Keeney, M.E. ve Asare, K.O., 1984. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 59, 141-201.
- Kirk, R.E. ve Othmer, D.F., 1954. Encyclopedia Of Chemical Technolog,12, ABD.
- Koçak, M. ve Bekaroğlu Ö., 1984. Synthesis of Benzene-1,2-bis(aminoglyoxime) and Its Complexes With Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), Zinc(II) and Uranyl(VI), Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 14, 5, 753- 761.
- Koçak, M. ve Bekaroğlu, Ö., 1984. Synthesis of Ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and Its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(III), Cadmium(II), and Uranyl(VI), Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 14, 689-701.
- Koçak, M. ve Bekaroğlu, Ö., 1985. The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methyl pyridyl)aminoglyoxime, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 15, 4, 479-491.
- Komai, T.,Yagi, R.,Suziki – Sunagawa, H., Ishikawa, Y. ve Kasuya, A., 1997. Inhibition of HIV-1 Protease by Oxim Derivatives, Biochemical and Biophysical Resarch Communication, 230, 557-561.
- Koraiem, A.I.M., Abd El-Aal R.M. ve Deen N.M.S., 2006. The Use of N-Bridgehead Heterocyclic İndolizinium Ylide in The Synthesis Of Aza-Cyanine Dyes, Dyes and Pigments, 68, 235-242.
- Köksal, H., 1996. Geçiş Metallerinin Naftilsalisilaldiminlerle Kompleks Bileşiklerinin Sentezi, Yapı Ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.SÜ., Fen Bil. Enst., Kahramanmaraş.



- Köroğlu, A.M., 2006. Yan Dalda Oksim Esteri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomerleri ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Krautıl, P. ve Robson, R., 1980. Complexes Of Binucleating Ligands 13 Soluble Complexes of a Ligand With A Bridging Thiophenoxide Component and Peripheral Normal-Octyl Substituents, Journal of Coordination Chemistry, 10, 7-12.
- Krbeček, O. ve Casey, I., 1994. Oximation Process, United State Patent, Patent Number, 5, 300-689.
- Krygowski, T.M., Woźniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E. ve Szady, A., 1997. Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine, Journal Physical Chemistry A, 101, 9399-9404.
- Kuca, K., Cabal, J., Jun, D. ve Hrabínová 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., Tudela, D. ve Pombeiro A.J.L., 1996. Metal Ion Assisted Reactions of Some Oximes and Reactivity of Oxime-Containing Metal Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 156, 333-362.
- Kukushkin, V.Y., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K. ve Kinoshita, I., 1997. Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximate 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.
- Kuse, S., Motomizu, S. ve Töe, K., 1974. O-Diketonedioxime Compounds as Analytical Reagents for the Spectrophotometric Determination of Nickel, Analytica Chimica Acta, 70, 65.
- 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.

- 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.
- March, J., 1972. *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, NY, USA.
- Majers, I., Pawlukojć, A., Sobczyk, L., Dziembowska, T., Grech, E. ve Szady-Chelmieńska, A., 2000. The Infrared, Raman and Inelastic Neutron Scattering Studies on 5-Nitro-N-Salicylideneethylamine, Journal of Molecular Structure, 552, 243-247.
- Massolmi, G., Kitsos, M., Gandini, C. ve Coccialanza, G., 1989. C.A., (Vol:111,1109061) *Pestic.Sci.*, 26(2), 209-214.
- Mathias G., 1965. *Double Liaison.*, 113, 47-51.
- McCarthy, P.J., Ueno, K. ve Martell, A.E., 1955. Inner Complex Chelates. I. Analogs of Bisacetylacetonediimine and its Metal Chelates, Journal of the American Chemical Society, 77, 5820-5824.
- 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.
- Metzler, C.M., Cahill, A. ve Metzler, D.E., 1980. Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases, Journal of the American Chemical Society, 102, 19, 6075-6082.
- Metzler, D.E. ve Christen, P., 1985. *Transaminases*, John Wiley, New York.
- 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.
- Moffet, R.B. ve Hoehn, W.M., 1947. Analgesics .2. The Grignard Reaction with Schiff Bases, Journal of The American Chemical Society, 69, 1792-1794.
- Mohamed, E.M., Mohyi, M. E., Sherif, A.K. ve Eiman, M.I.F., 2004. Aspects of Surface Modification, Structure Characterization, Thermal Stability and Metal Selectivity Properties of Silicagel Phases Immobilized-amine Derivatives, Analytica Chimica Acta, 525, 123-132.
- Mokhles, M., 2001. Spectroscopic Characterization of some Tetradentate Schiff Bases and their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II), J.Of the Chinese Chem. Society, 48, 153-158.

- 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.
- Moore Business Forms, Inc., 1978. C.A. (Vol:89, 207316r) Fr.Demande., 2, 353, 525.
- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E. ve Mavridis, A., 1978. Crystal and molecular structure of some thermochromic Schiff bases, Acta Cryst. B, 34, 3709-3715.
- 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.
- 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-Pienc, J. Chem Soc. Dalton, 488-495.
- Nakamoto, K. ve Mccarty, P.J., 1968. Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, Wiley., New York.
- Nathan, L.C. ve Traina, C.A., 2003. Tautomerism in Complexes with Neutral Tetradentate Schiff Base Ligands: The X-Ray Structures of Cadmium(II) Nitrate Complexes of Bis(Acetylacetonate)-M-Phenylenediimine and Bis(Acetylacetonate)-P-Phenylene diimine, Polyhedron, 22, 3213-3221.
- Ochsner P.A., 1983. C.A., (Vol:100, 5857c, 1984) Eur.Pat., 85, 352.
- Ohshima, T., Komyoji, T., Mitani, S., Matsuo, N. ve Nakajima T., 2004. Development of a Novel Fungicide, Cyazofamid, Journal of Pesticide Science, 29, 147-152.
- Oskay, E., 1979. Denel Organik Kimya, Hacettepe Üni., Ankara, Pergamon Press Ltd., Purification of Laboratory Chemicals, New York, USA.
- Öztürk, N.S., 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk, Z.Z., Zhou, R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö. ve Göpel, W., 1996. Molecular Recognition with Metal Containing Supramolecular Compounds: Soluble Tetradentate Dithioglyoximes for The Detection of Organic Solvents in The Gas Phase, Sensors and Actuators B, 36, 404-408.
- Papafil, M.A., Kleinstein, A. ve Macovei, A., 1956. The Colometric Determination of Copper with Diphenyl-di-O-Tolyl-Oxosomidine, Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Iasi, Sect., I(N. S.), 2, 241-250.
- Papic, S., Koprivanac, N., Grabaric, Z. ve Parac-Osterman, D., 1994. Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases, Dyes Pigment, 25, 299-240.

- Park, N.J., Jung, S.Y., Musilek, K., Jun, D. ve Kuca K., 2006. Potency of Several Structurally Different Acetylcholinesterase Reactivators to Reactivate House Fly and Bovine Acetylcholinesterases Inhibited by Paraoxon and DFP, Bulletin of the Korean Chemical Society, 9, 27, 1401-1404.
- Patai, S., 1970 . The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Interscience Publishers, London, New York.
- Peng, S., Gordon, G.C. ve Goedken, L., 1978. Template Condensation; Metal-Ion Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehyde or Ketons, Inorganic Chemistry, 13, 666-682.
- 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.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. ve Tsumaki, T., 1932. Theylische orthokondensierte Nebervalenzringe, Annalen Der Chemie, 492, 81-127.
- Pratt, E.F. ve Kamiet, M.J., 1961. Reaction Rates by Distillation. IX The Condensation of Anilines with Benzaldehyds. J. of Org. Chem., 26, 4029-4032.
- 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, Maraş.
- Radi, R.S. ve Qamhie, A., 1988. 5,5-Dimethyl-1,2,3-Cyclohexanetrion-1,2-Dioxime-3-Thiosemicarbazone as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nickel and Copper, Spectroscopy Letters, 21, 7, 541.
- Ramadan, A.M. ve El-Naggar, M. M., 1996. Synthesis, characterization and demonstration of superoxide dismutase-like activity of copper(II) chloride, bromide, nitrate, thiocyanate, sulphate, and perchlorate complexes with 2-methyl-amino pyridine, J. Inorg. Biochem, 63, 143-153.
- Ramanujam, VV. ve Alexander, V., 1987. Vitamin B12 and coenzyme B12 models. 1. Synthesis and physical characterization of alkyl- and (non-alkyl)cobalt(III) complexes of 3,8-dimethyl-5,6-benzo-4,7-diazadeca-3,7-diene-2,9-dione dioxime, Inorganica Chimica Acta, 26, 19, 3124-3134.
- Reddeilen, G., 1910. Die Katalytische Wirkungsweise des Zinchlorids bei der Kondensation Aromatischer Ketone mit Aminen, Chem. Ber., 43, 2476.
- Reinhardt G., Seebach M., Simandi L. ve Basenyei G., 2002. Unt. Stat. Patt. Appl. Publ., 0165110.

- Rix, C., Gakias, S., Fowless, A., Wills-Johnson, G., Latham, K. ve White, J., 2005. A Comparison of The Intramolecular and Intermolecular Hydrogen Bonding of N,N'-Ethylenebis(Aminobenzylidene) In The Solid State With Its Salen Analogue, Journal of Molecular Structure, 737, 69-74.
- Saha B.G., 1992. Fundamentals of Nuclear Pharmacy, Fourth Edition, Springer Verlag.
- Salman, S.R., Shawkat, S.H. ve Al-Obaidi, G.M., 1990. Tautomerism In Ortho-Hydroxy Schiff-Bases - Effect of Alkyl Group, Canadian J. Of Spectroscopy, 35, 25-27.
- Saydam, S. ve Yılmaz, E., 2000. Synthesis and Characterization of New Thiazole Schiff Base Complexes of Co(II), Cu(II) and Ni(II), F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi, 2, 193-199.
- Schiff, H., 1864. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen, Annalen der Chemie, 131, 118.
- Schiff, H., 1869. Untersuchungen Über Salicinderivate, Annalen der Chemie, 150-197.
- Schrauzer, G.N. ve Windgassen, R.J., 1987. On Hydroxyalkyl-Cobaltoximes and Their Mechanism of Acomamide Dependent Diol Dehdrase, Journal of Chemical Society, 89, 143-147.
- Scovill, J.P., 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antlekekemic Agents, J. Med. Chem., 25, 10, 1261-1264.
- Searle, R.J.G., Haddock, E. ve Hopwood, W.J., 1971. C.A., (Vol.74, 42185X), British Patent., 1, 207, 788.
- Serbest, K., Colak A., Güner, S., Karaböcek, S. ve Kormalı, F., 2001. Copper(II)-Manganese(II) Complexes of 3,3'-(1,3-Propanediylidimine)Bis-(3-Methyl-2-Butanone)Dioxime with Superoxide Dismutase-Like Activity, Transition Metal Chemistry, 26, 6, 625-629.
- Serbest, K., Karaböcek S., Değirmencioğlu, İ., Güner, S. ve Kormalı, F., 2001. Mono-, Di and Trinuclear Copper(II) Dioxime Complexes; 3-{2-[2(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino)ethylamino]ethylimino}butan-2-one Oxime, Transition Metal Chemistry, 26, 375-379.
- Serin, S., 1980. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transzasyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Sikder, A.K., Pandey, K.S., Jaiswal, D.K., Dube, S.N., Kumar, D., Husain, K., Bhattacharya, R. ve Das Gupta, S., 1992. The 3,3'-bis-pyridinium Mono-oximes as Antidotes Against Organophosphorous Intoxication. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 44, 12, 1038-1040.

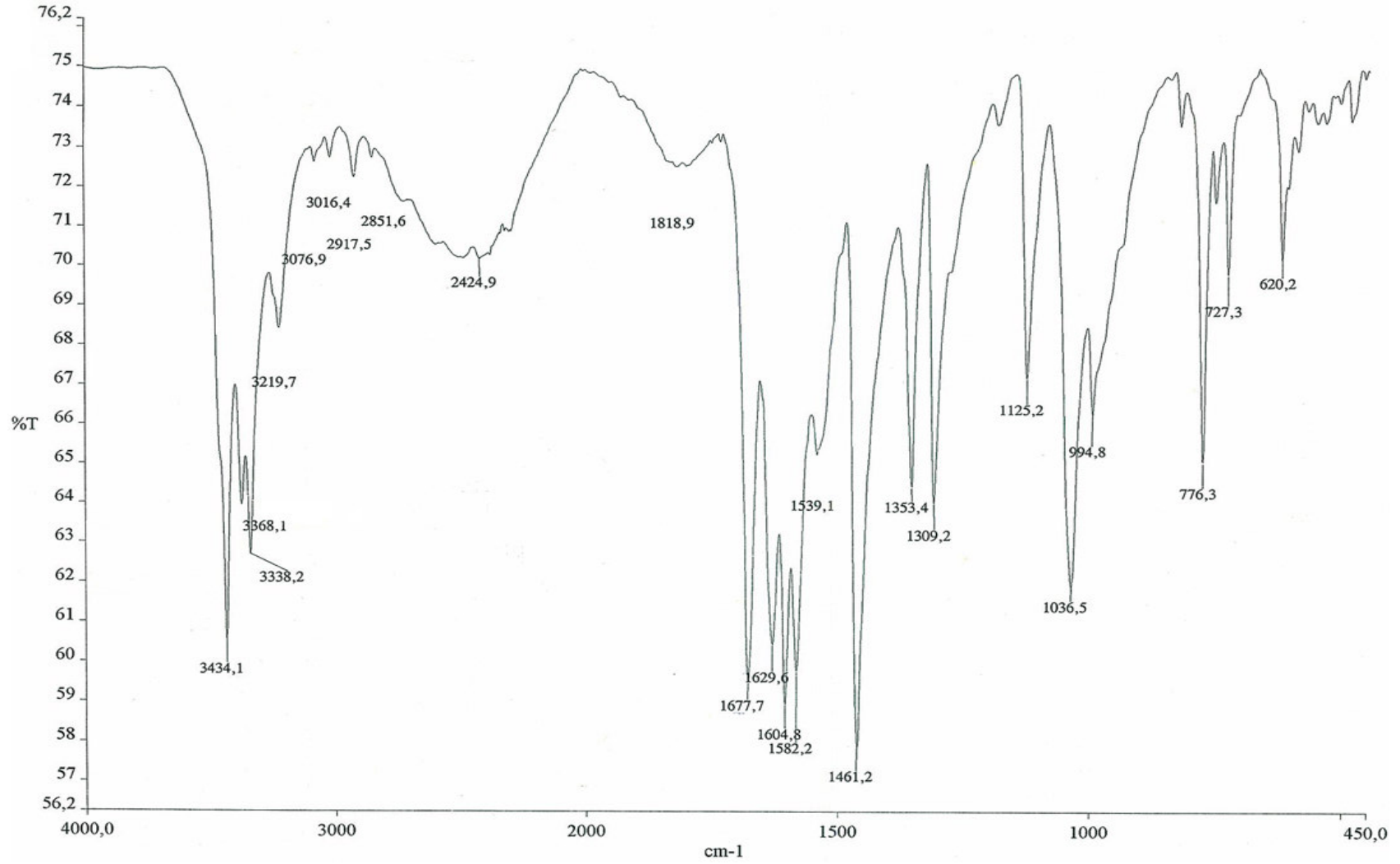
- Silverstein, R.M., Bassier, G.C. ve Morrill, T.C., 1981. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fourt Edition, John Wiley, Canada.
- Simith, K., 1990. Regiospecific Synthesis of 1-Substitued 1.2.4-Triazoles by Reaction of 1.2.4-Triazole with Aldehydes, Chem. Lett., 3, 351-354.
- Sing, A.N. ve Chakravorty, A., 1980. Chemistry of Tetravalent Nickel and Related Species . 4. The Situstion Where Ni(III) Is Stabilized by Amine-Imine-Oxime Ligands and Ni(IV) Is not Formed, Inorg. Chem. 19, 969.
- Singh, D.P., 1986. Dinuclear Trivalent chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, Trans. Metal Chem., 11, 1, 23-26.
- Singh, R.B., Garg, B.S. ve Singh, R.P., 1979. Oximes as Spectrophotometric Reagents-A Review, Talanta, 26, 6, 425-444.
- Smith, P.A.S., 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, 2, New York, Benjamin, 29-68.
- Srivastava, T.N., Chauhan, A.K.S., Mehrotra, G.K., 1983. Indian Journal of Chemistry, 22, 712,(1983).
- Stevens, C. L., Blumberg, S.P. ve Munk, M., 1963. Reactions of  $\alpha$ -bromo Ketones with Primary Amines, J. of Org. Chem., 28, 331-336.
- Şahin, S., 2006. Bazı Fenilglioksimlerin Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tan, N. ve Bekaroğlu, Ö., 1983. Synthesis of some Organometallic Compounds of 1, 2-Acenphthylenedionedioxime and Comparison with B<sub>12</sub> Model Compounds, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 13, 6, 667.
- Tang, J.K., Si, S.F., Gao, E., Liao, D.Z., Jiang , Z.H. ve Yan, S.P. 2002. Heterobinuclear copper(II)–nickel(II) complexes of macrocyclic oxamide with diamines and tetraazacyclam as blocking ligands: synthesis, crystal structure and magnetic properties, Inorg. Chim. Acta, 332, 146-152.
- Tarafder, M.T.H., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, Inorg. Chem., 25, 13, 2265-2268.
- Taş, E., Kılıç, A., Aslanoglu, M., Kaplan, Ö. ve Ulusoy, M., 2005. Dört Dişli Salisilaldimin Schiff Bazı Ligandları ile Bunların Co(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Redoks Özellikleri, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Eylül–Ekim, Kuşadası, ANP94, 328.
- Taylor, M.E. ve Fletcher, T.J., 1961. Derivatives of Fluorene XIII. Formation of 9-Arilimino Compounds in Presence of Boron Trifloride, J. Of Org. Chem, 26, 940.
- Tekeli, S., Kahya, E. ve Dosay, M., 2001. Bilim Tarihine Giriş, Nobel Basımevi, Ankara.

- Toyoda, T., Nohara, I., Miyasaka, M. ve Dezuki, H., 1993. C.A., Jpn. Tokkyo. Koho., 118, 05, 09, 493.
- Tüzün, C., 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı, 331, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Uçan, H.I. ve Mirzaoğlu, R., 1990. Synthesis and Complex Formation of Six New Symmetrical Vic-Dioximes. Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 20, 437-449.
- Ungnade, H.E., Fritz, G. ve Kissinger, L.W., 1963. Structure and Physical Properties of Glyoximes, Tetrahedron, 19, 235-248.
- Unterhalt, B. ve Ghori, M.Z., 1980. Oximes as Artificial Sweeteners, Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung, 170, 1, 34-35.
- Uyar, T., 1988. Organik Tepkimeler, OkanYayıncılık, Ankara.
- Vigato, P.A. ve Tamburini S., 2004. The Challenge of Cyclic and Acyclic Schiff Bases and Related Derivatives, Coord. Chem. Rev., 248, 1717-2128.
- Voloshin, Y.Z., Varzatski, O.A., Tkachenko, E.Y., Maletin, Y.A., Degtyarov, S.P. ve Kochubey D.I., 1997. A New Type of Binuclear Oximehydrazonate Clathrochelates of Iron(II): Synthesis, Spectra and Structure, Inorganica Chimica Acta, 255, 255-268.
- Wang, Y. ve Poirier, R.A., 1997. Factors That Influence the C=N Stretching Frequency in Imines, Journal Phys.Chem., 101, 907-912.
- 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.
- Witkop, B. ve Beiler T.W., 1954. Studies on Schiff Bases in Connection With The Mechanism of Transamination, J. Of The. Am.Chem. Soc., 76, 5589.
- Wozniak, K., He, H., Klinowski, J. ve Jones, W., 1995. Intramolecular Hydrogen Bonding in N-Salicylideneanilines, Journal of Chemical Society Faraday Trans, 91, 77-85.
- Yakuphanoğlu, 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.
- Yalçın, B., 1999. N,N'-Bis-(2-Hidroksibenzil) Etilendiaminlerin Bazı Metal Katyonları ile Verdikleri Komplekslerin Moleküler Oksijenle Etkilesimi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yamada, S., 1966. Recent Aspects of The Stereochemistry of Schiff Base-Metal Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 1, 4, 415-437.

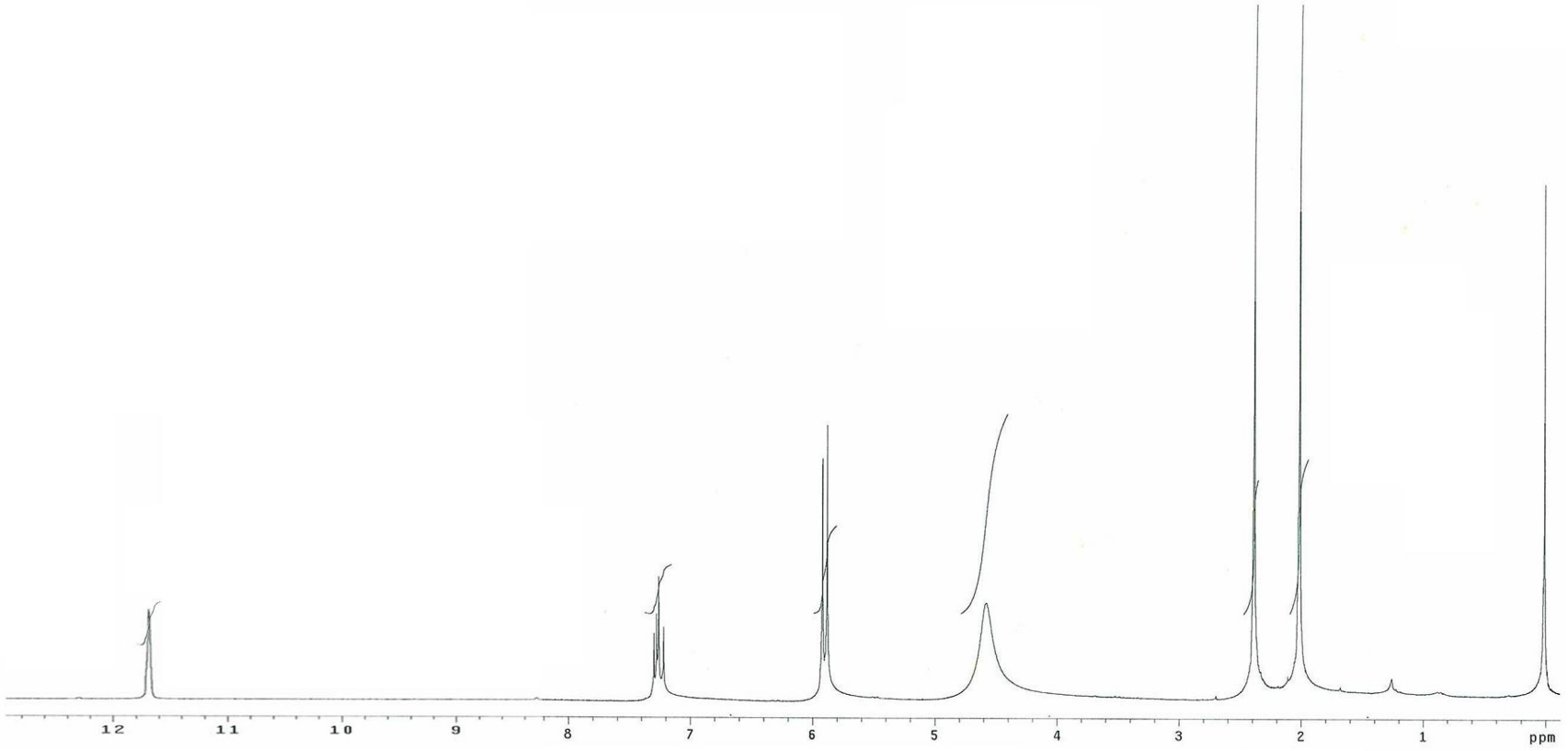
- Yamada, S. ve Nishikawa, N., 1973. Sci. Rep., Coll. Gen. Educ. Osaka Univ., 45, 615.
- Yarsan, E., Tanyuksel, M., Celik, S. ve Aydin A., 1999. Effects of Aldicarb and Malathion on Lipid Peroxidation, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 63, 575-581.
- Yu, H., Cheng, J., Cui, Y., Shang, H., Ding, Z. ve Jin, H., 2004. Application of Toxicity Identification Evaluation Procedures on Wastewaters and Sludge from a Municipal Sewage Treatment Works with Industrial Inputs, Ecotoxicology and Environmental Safety, 57, 3, 426-430.
- Yılmaz, E., 2000. Bazı Birinci Sıra Geçiş Metallerinin Yeni Tiyazol Türevleriyle Verdikleri Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Zhang, L., Yuan, Y., Hu, A., Wang, J. ve Sun, J., 2001. Synthesis and Molecular Structure of a Novel Ferrocene-containing Macrocyclic Acyl Thiourea Derivative, Journal of Organometallic Chemistry, 637, 204–208.
- Zhang, X., Wang, Y. ve Xin, F., 2006. Coke Deposition and Characterization on Titanium Silicalite-1 Catalyst in Cyclohexanone Ammoximation, Applied Catalysis A: General, 307, 222-230.



## **7. EKLER**



Ek Şekil 1. H<sub>2</sub>Pymdo ligandının IR spektrumu

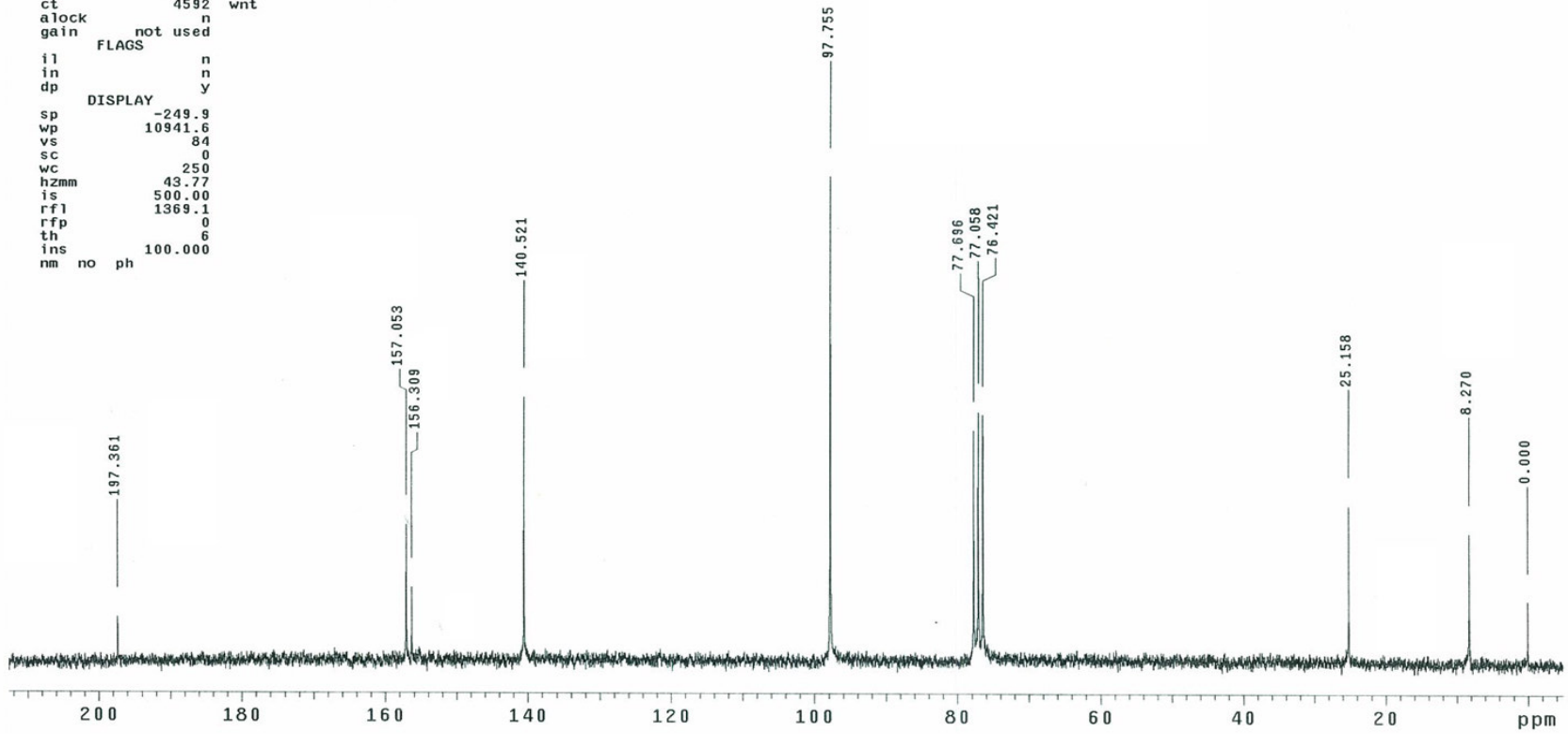


Ek Şekil 2.  $\text{H}_2\text{Pymdo}$  ligandının  $^1\text{H}$ NMR spektrumu

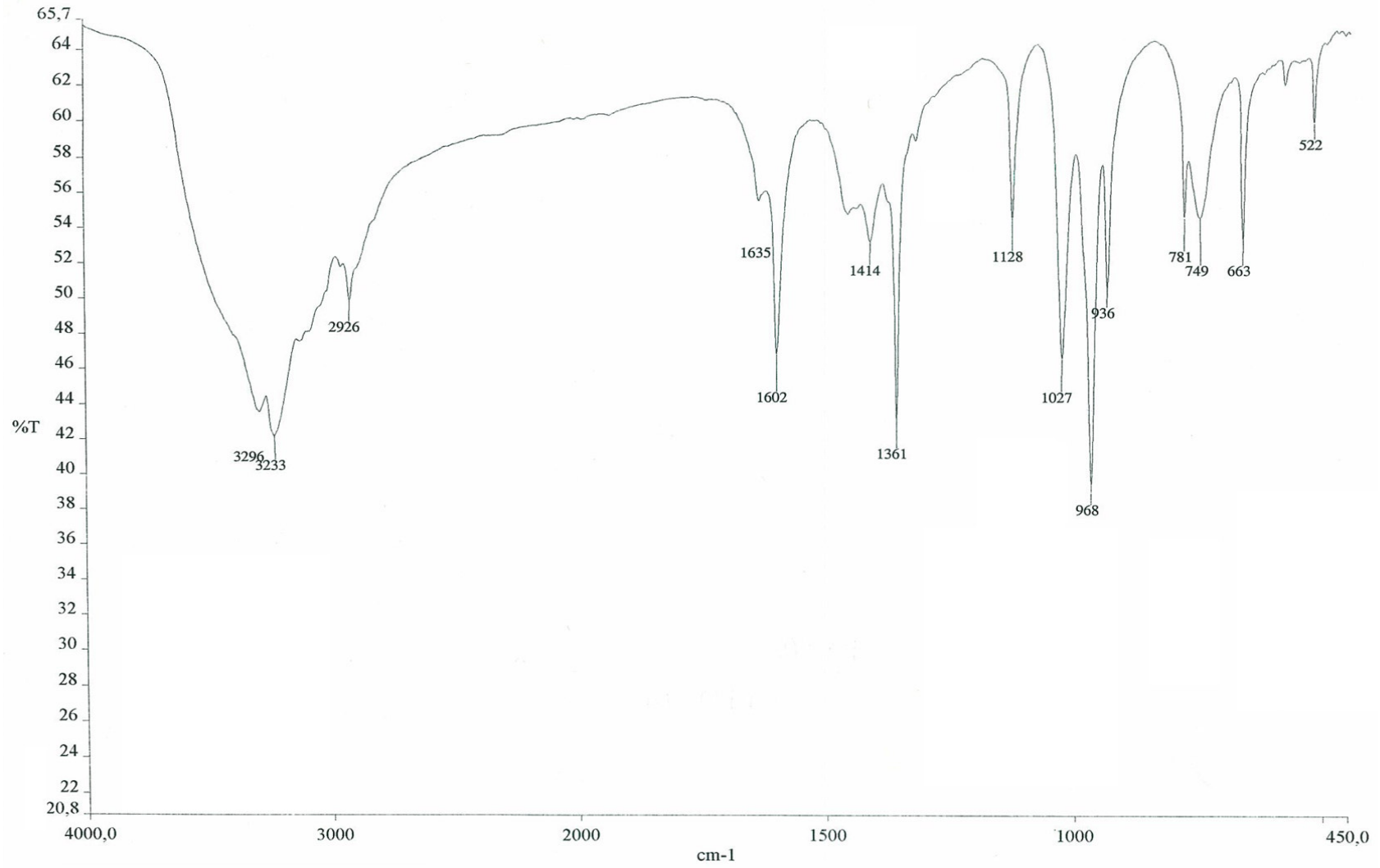
```

SAMPLE          DEC. & VT
date Apr 7 2006 dfrq      199.972
solvent CDC13      dn      H1
file      exp      dpwr     39
ACQUISITION    dof      0
sfrq      50.288  dm      nny
tn        C13      dmm     w
at        1.498   dmf     10128
np        37440   PROCESSING
sw        12500.0 lb      1.00
fb        7000   wtfile
bs        16     proc
tpwr     55     fn      not used
pw        8.7
d1        0     werr
tof       0     wexp
nt        1e+09 wbs
ct        4592 wnt
alock     n
gain      not used
          FLAGS
il        n
in        n
dp        y
          DISPLAY
sp        -249.9
wp        10941.6
vs        84
sc        0
wc        250
hzmm     43.77
is        500.00
rfl      1369.1
rfp      0
th        6
ins      100.000
nm no ph

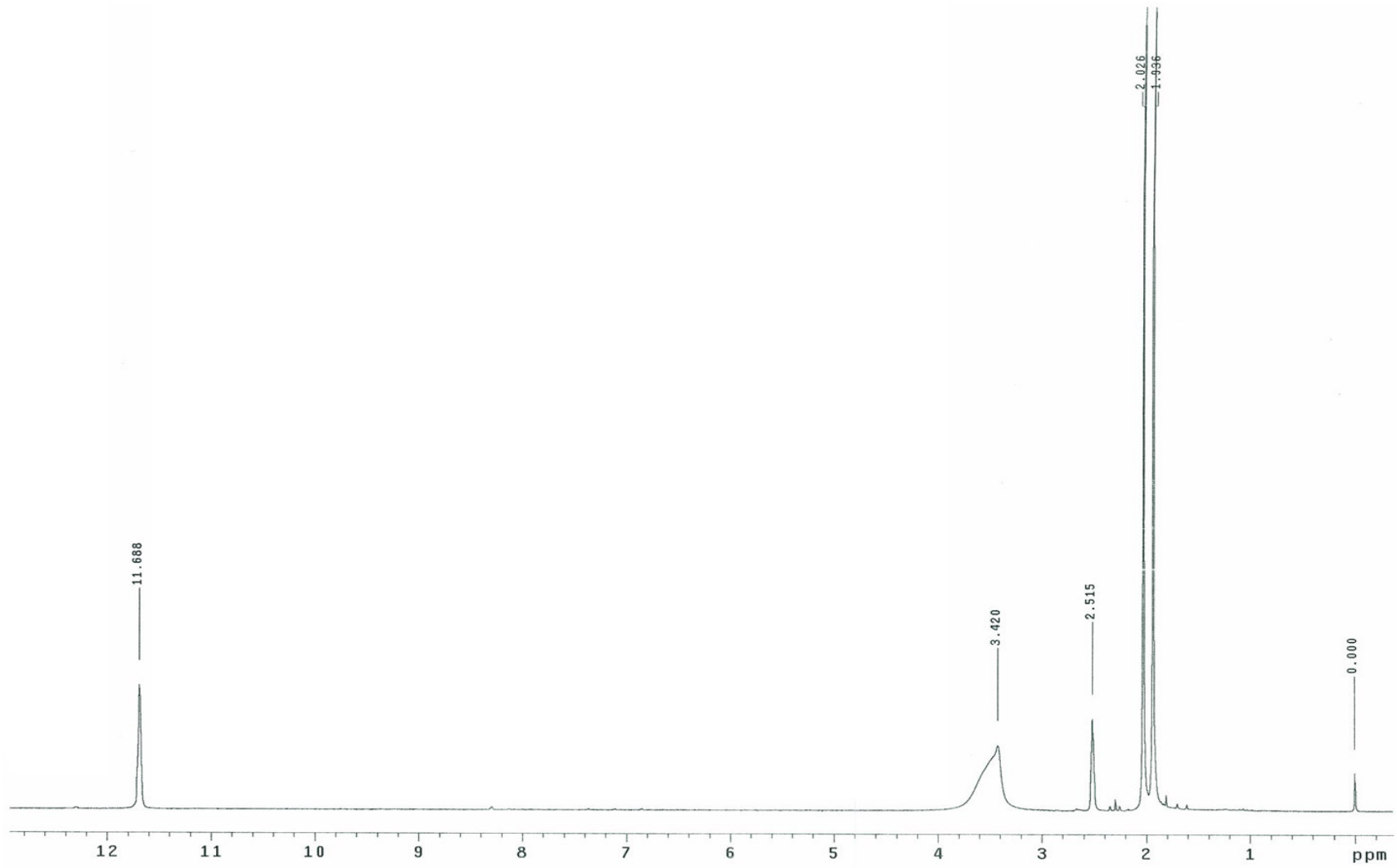
```



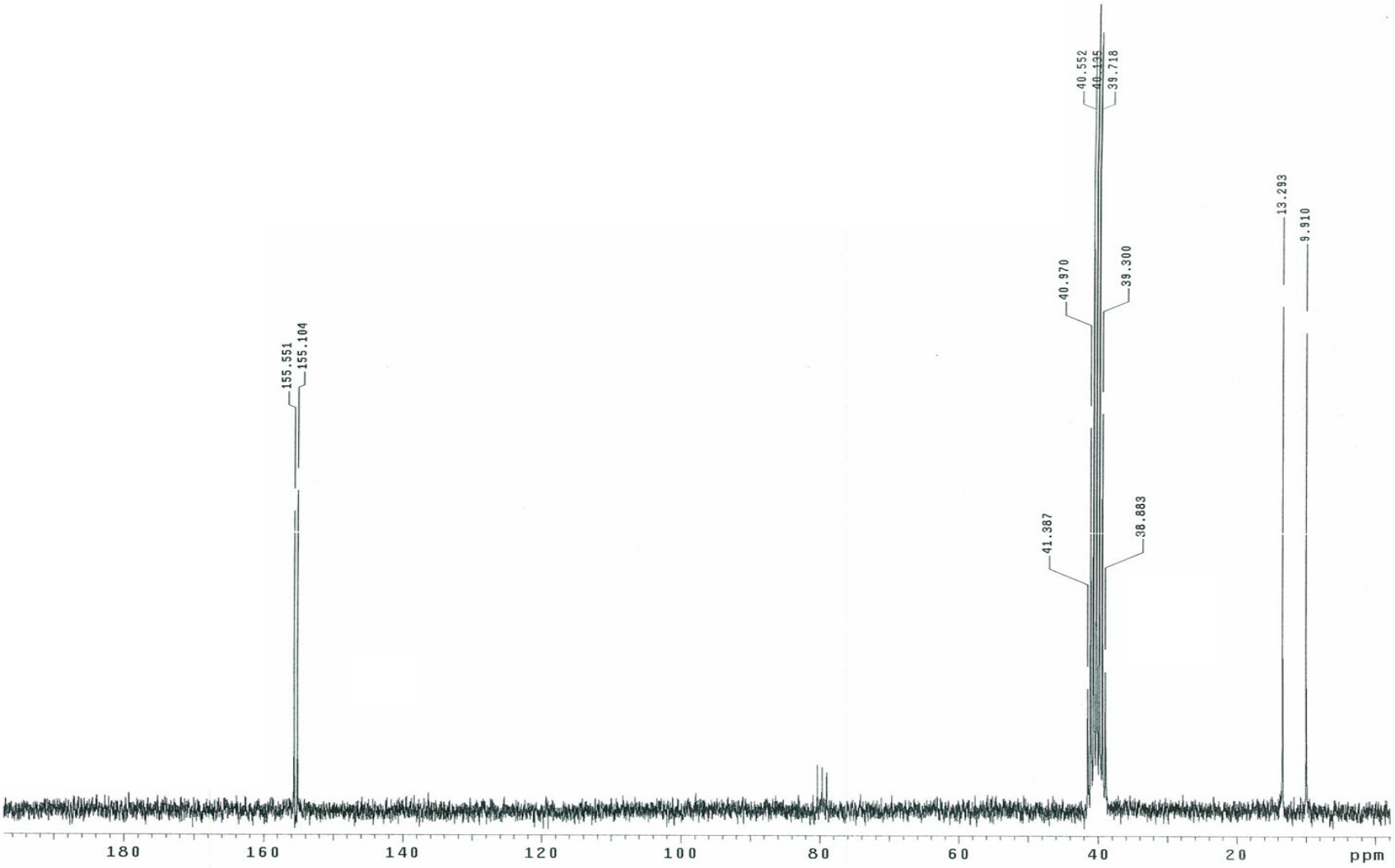
Ek Şekil 3. H<sub>2</sub>Pymdo ligandının <sup>13</sup>CNMR spektrumu



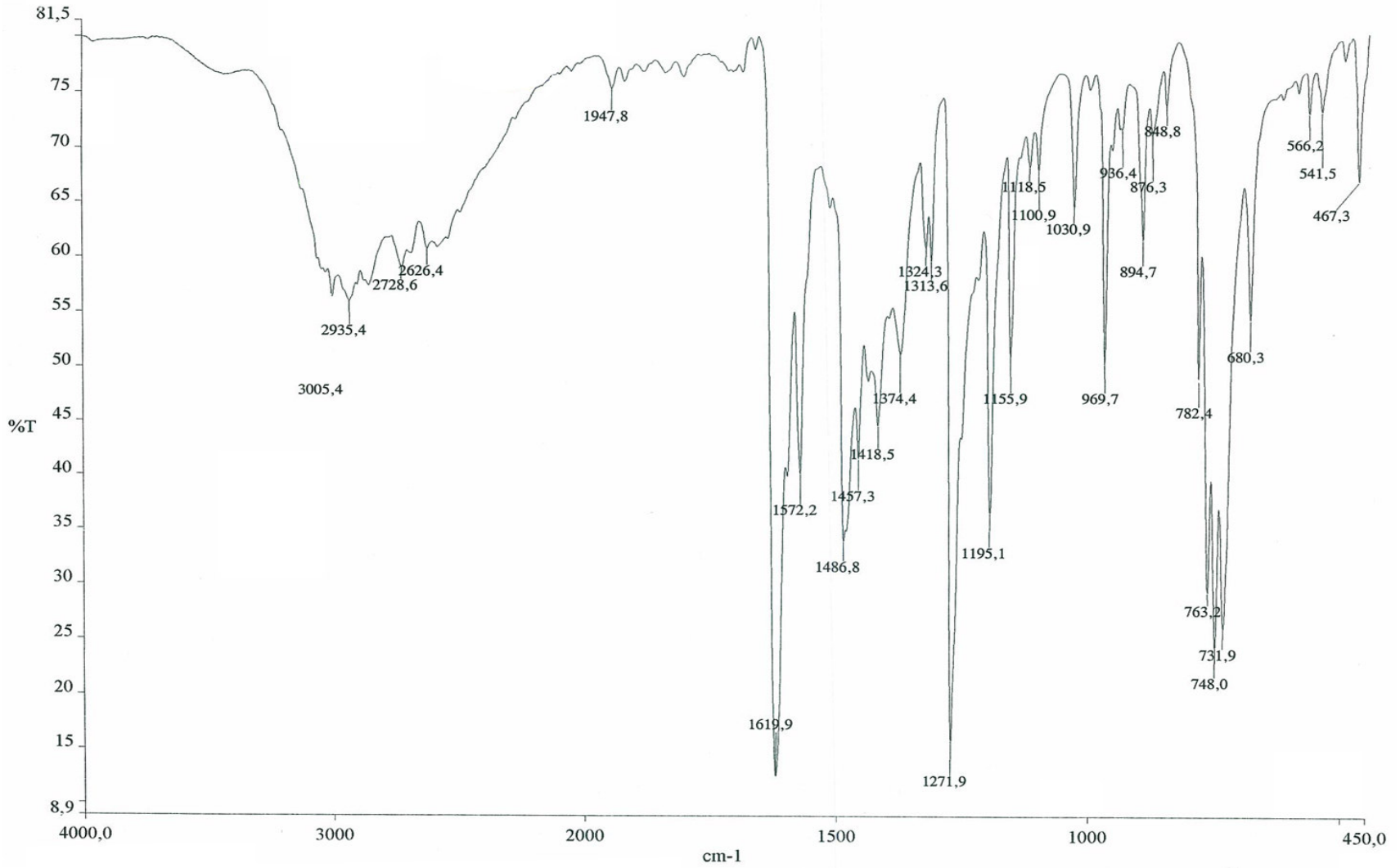
Ek Şekil 4. H<sub>2</sub>L ligandının IR spektrumu



Ek Şekil 5. H<sub>2</sub>L ligandının <sup>1</sup>H NMR spektrumu

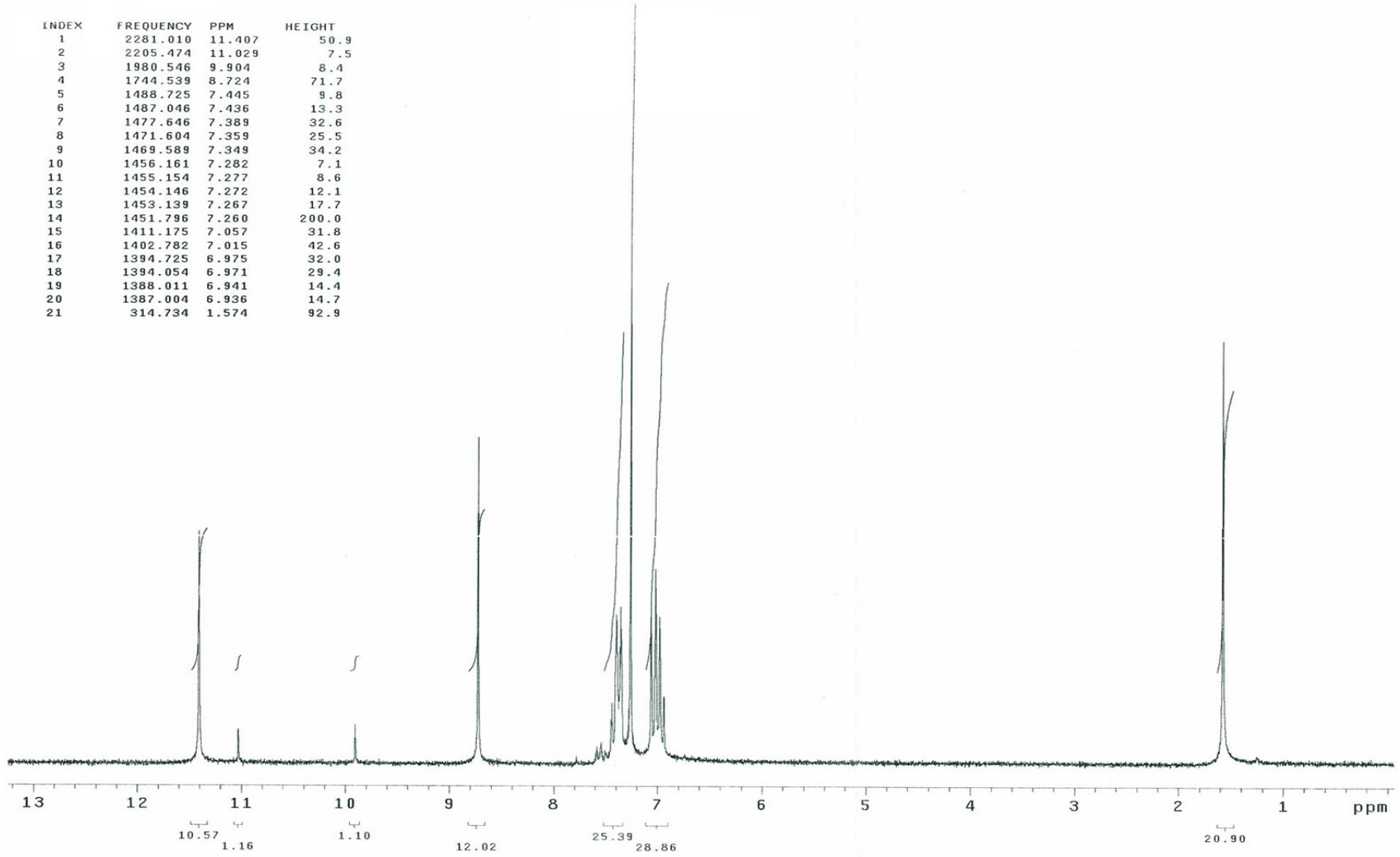


Ek Şekil 6.  $\text{H}_2\text{L}$  ligandının  $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu

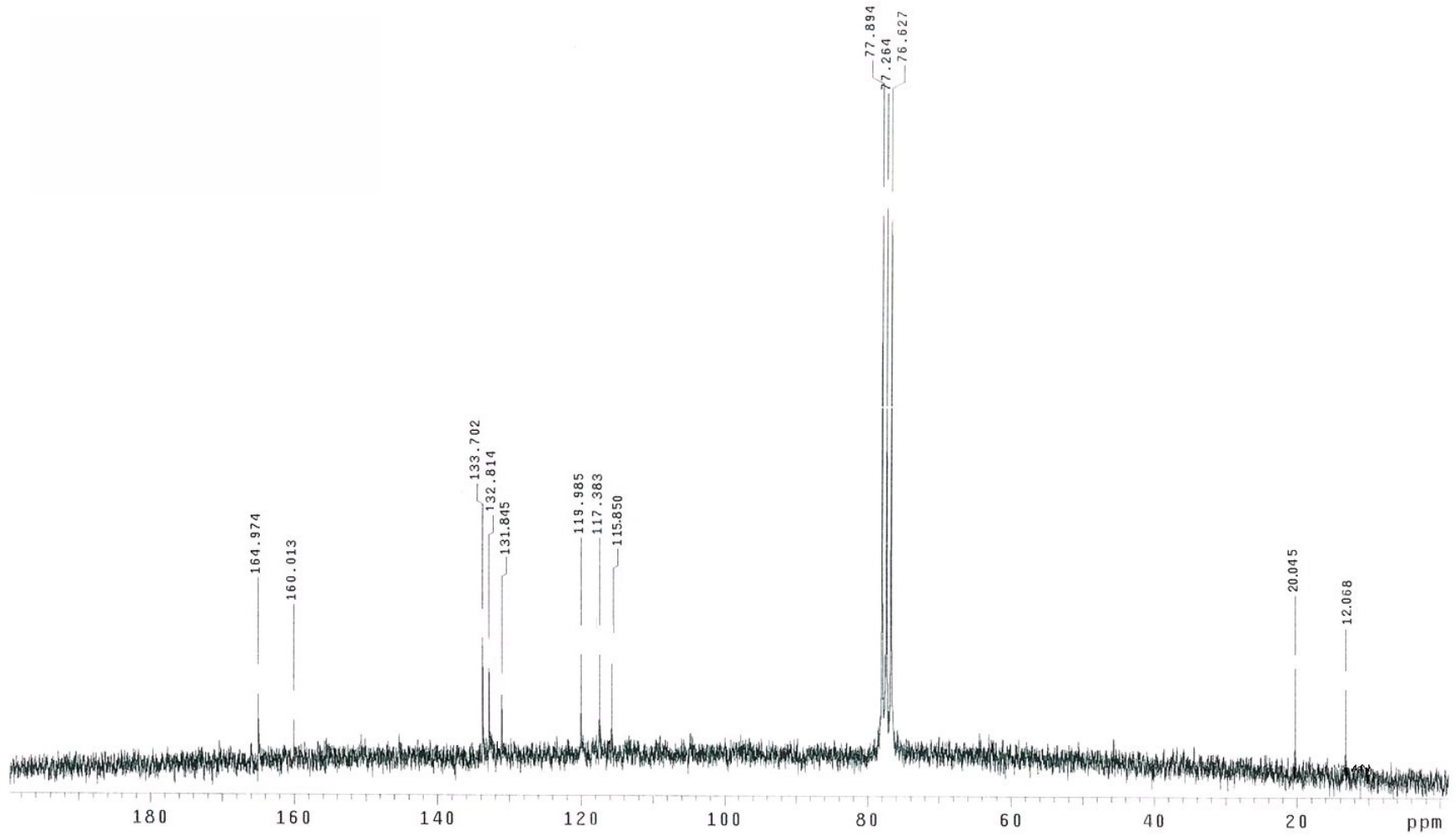


Ek Şekil 7. H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> ligandının IR spektrumu

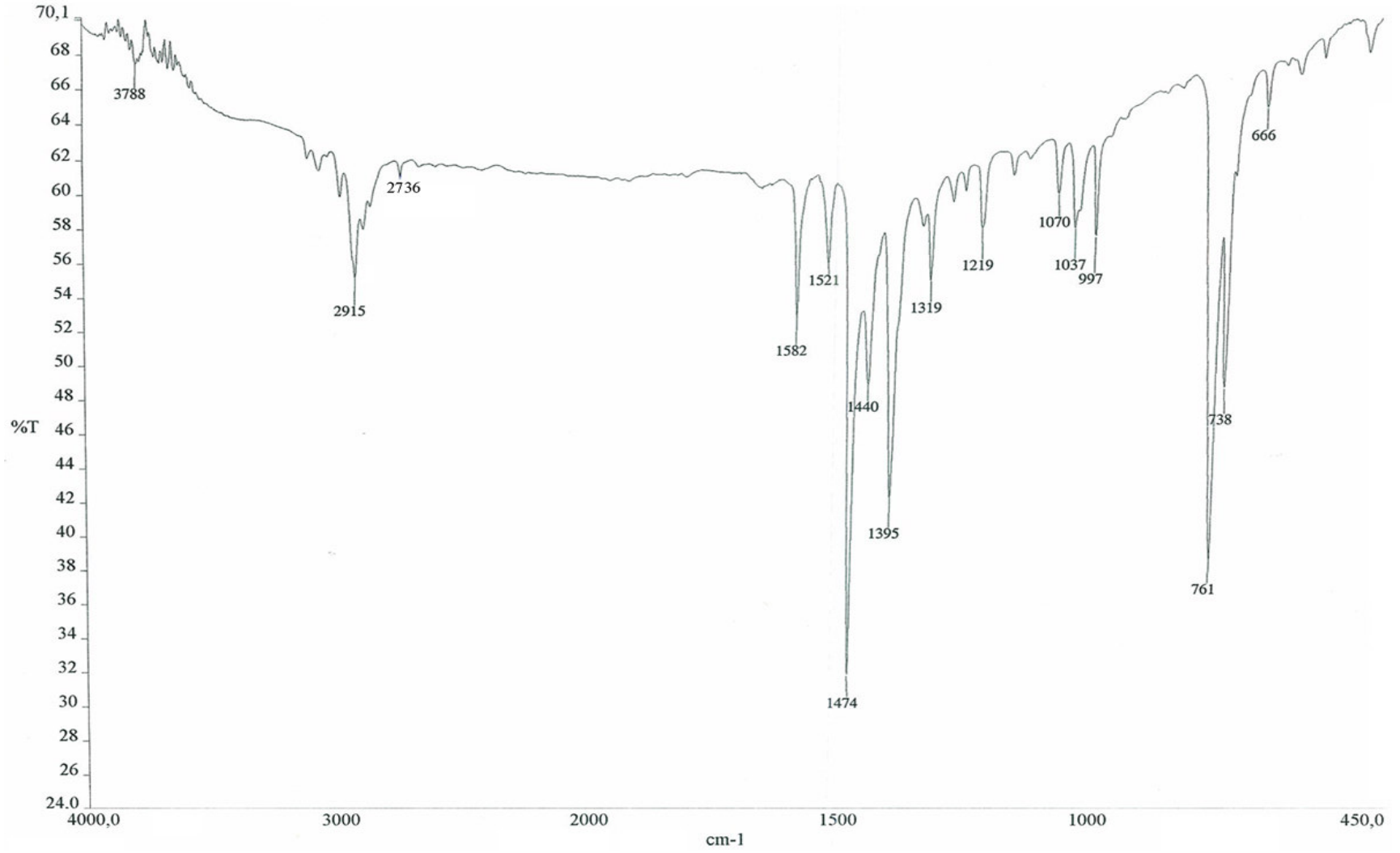




Ek Şekil 8.  $H_2L^1$  ligandının  $^1H$ NMR spektrumu

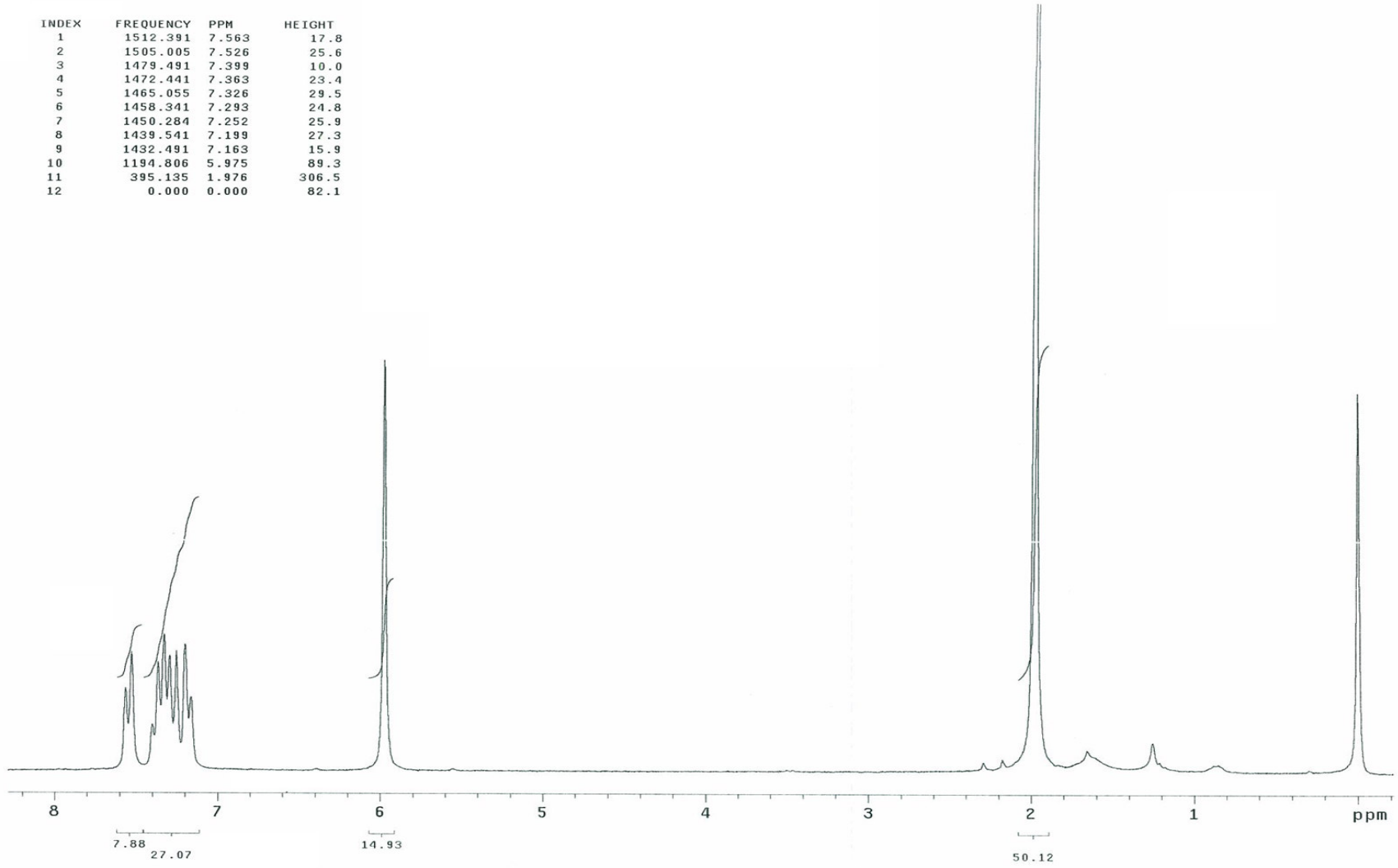


Ek Şekil 9. H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> ligandının <sup>13</sup>C NMR spektrumu

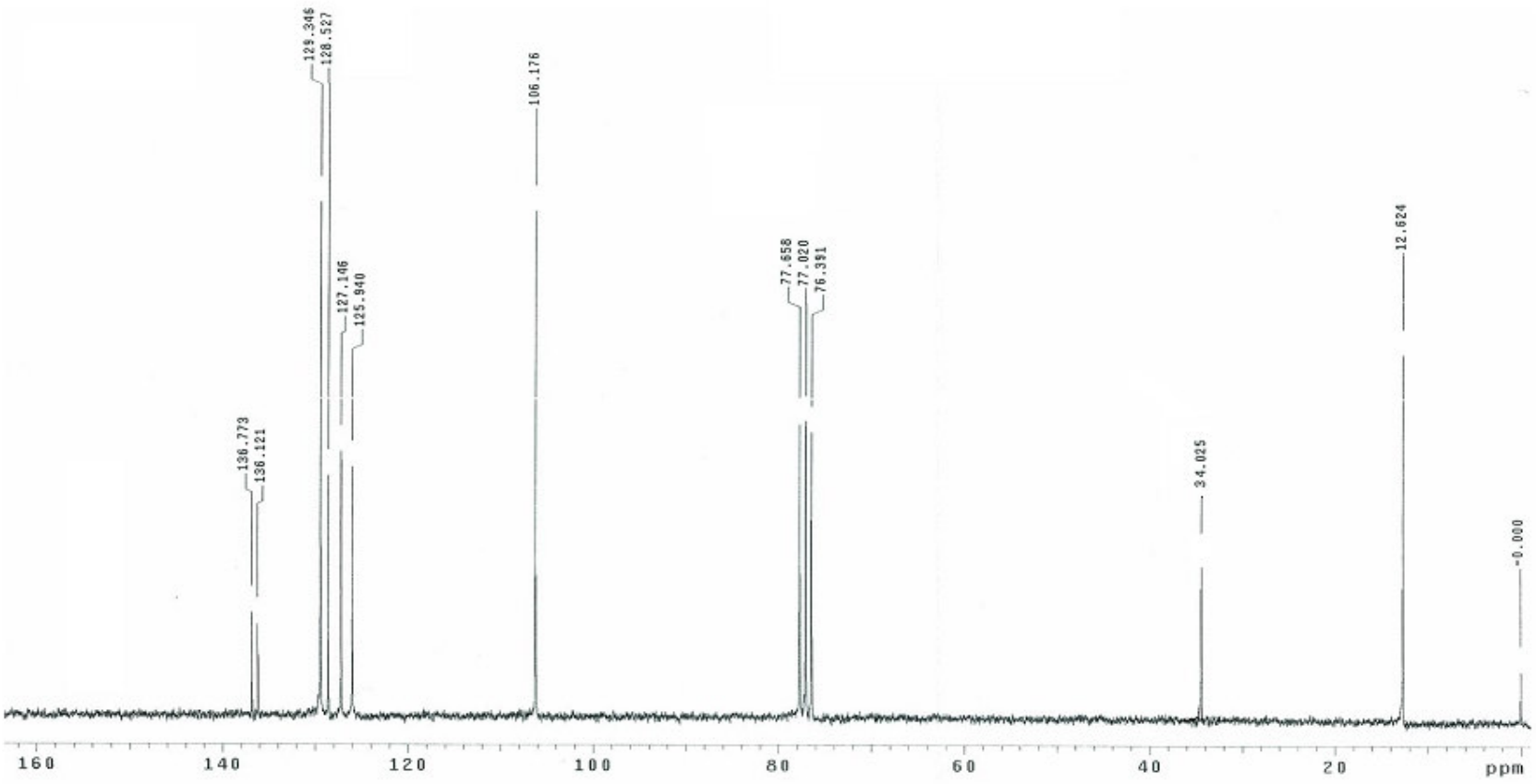


Ek Şekil 10. H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> ligandının IR spektrumu

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1512.391	7.563	17.8
2	1505.005	7.526	25.6
3	1479.491	7.399	10.0
4	1472.441	7.363	23.4
5	1465.055	7.326	29.5
6	1458.341	7.293	24.8
7	1450.284	7.252	25.9
8	1439.541	7.199	27.3
9	1432.491	7.163	15.9
10	1194.806	5.975	89.3
11	395.135	1.976	306.5
12	0.000	0.000	82.1



Ek Şekil 11.  $H_2L^2$  ligandının  $^1H$ NMR spektrumu



Ek Şekil 12. H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> ligandının <sup>13</sup>C NMR spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2004'de Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2006 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalından Yüksek Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2006 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalında Doktora öğrenimine başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.