

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Mine ARMUTCU

**Nisan 2013
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

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

Kimyager Mine ARMUTCU

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.03.2013
Tezin Savunma Tarih : 15.04.2013**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nevin KARABÖCEK

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Mine ARMUTCU tarafından hazırlanan

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

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 26 / 03 / 2013 gün ve 1499 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halit Kantekin

Üye : Prof. Dr. Nevin Karaböcek

Üye : Doç. Dr. Hasan Genç

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenen, araştırmalarımaya yön veren, çalışmalarım boyunca benden değerli bilgilerini ve zamanını esirgemeyen, Sayın Hocam Prof. Dr. Nevin KARABÖCEK 'e en içten saygı ve tesekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar aldığım bütün kararlarda bana destek olan aileme de teşekkür ederim.

Mine ARMUTCU

Trabzon 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Yeni Bir Dioksim ve Cu(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Nevin KARABÖCEK' in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
15/04/2013

Mine ARMUTCU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Oksimler	2
1.2.1. Oksimlerin Kompleksleri	5
1.2.2. Oksimlerin Kullanım Alanları.....	7
1.2.3. Oksimlerin Spektroskopik Değerleri.....	9
1.3. Metaller	12
1.3.1. Nikel	12
1.3.2. Bakır	13
1.3.3. Kobalt	13
1.4. Metaloproteinlerin Fonksiyonları.....	14
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	18
2.1. Araç Gereç.....	18
2.1.1. Saflaştırma.....	18
2.2. Kimyasallar	18
2.3. Cihazlar	18
2.4. Deneyler	19
2.4.1. (2E,3E,2'E,3'E)-Butan-2,3-dion 2,2',3,3'-{O ² O ² -[1,2-Fenilenbis(metilen)]- oksim}, H ₂ L Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi.....	19

2.4.1.1.	(2,2'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O ² ,O ² '-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim} Sentezi (3).....	19
2.4.1.2.	(2E,3E,2'E,3'E)Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O ² ,O ² '-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H ₂ L) Ligandı Sentezi.....	19
2.4.1.3.	(2E,3E,2'E,3'E)Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O ² ,O ² '-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H ₂ L) Ligandı ile Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (5)	19
2.4.1.4.	(2E,3E,2'E,3'E)Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O ² ,O ² '-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H ₂ L) Ligandı ile Nikel(II) Kompleksinin Sentezi (5)	20
2.4.1.5.	(2E,3E,2'E,3'E)Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O ² ,O ² '-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H ₂ L) Ligandı ile Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi (7)	20
2.4.1.6.	Antimikrobiyal Aktivite	20
3.	BULGULAR	22
3.1.	(2E,3E,2'E,3'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O ² ,O ² '-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H ₂ L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi	22
4.	TARTIŞMA.....	29
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	32
6.	KAYNAKLAR.....	34
7.	EKLER	38
	ÖZGEÇMİŞ	48

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

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

Mine ARMUTCU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nevin KARABÖCEK
2013, 38 Sayfa, 10 Ek Sayfalar

Dioksim grupları ihtiva eden dört dişli yeni bir ligand sentezlendi. Bu ligandın bakır(II), nikel(II), kobalt(II) kompleksleri hazırlandı ve spektroskopik yöntemler ile karakterize edildi. Elementel analiz ve spektroskopik veriler mononükleer bakır(II), nikel(II), kobalt(II) komplekslerinin oluşumunu doğrulamaktadır. (2,2'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O²,O^{2'}-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, oksim sentezi (3) kristal yapısı X-ray çalışması ile aydınlatıldı. Serbest ligand, bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) (5-7) kompleksleri bakteri morfoloji serisine karşı test edildi. Aynı deney şartları altında bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) kompleksleri dioksim ligandından daha yüksek altivite gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Oksim, Bakır(II) Kompleksleri, Nikel(II) Kompleksleri, Kobalt(II) Kompleksleri

Master Thesis

SUMMARY

INVESTIGATIONS A NEW DIOXIME AND
Cu(II), Ni(II) AND Co(II) COMPLEXES

Mine ARMUTCU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Nevin KARABÖCEK
2013, 38 Pages, 10 Appendix

A new tetradentate ligand incorporating dioxime moities has been synthesized. Its copper(II), nickel(II), and cobalt(II) complexes have been prepared and characterized by spectral methods. Elemental analyses and spectroscopic data of the metal complexes are consistent with the formation of the mononuclear copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes. The crystal structure of the (2E, 2'E)-butane-2,3-dione 2,2'-{O²,O^{2'}-[1,2-phenylenebis(methylene)]oxime compound (3) was determined by single-crystal x-ray diffraction technique. The free ligand and copper(II), nickel(II), and cobalt(II) complexes (5-7) were tested against the morphology of series bacteria. The Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes exhibit higher activity than dioxime ligand under identical experimental conditions.

Key Words: Oxime, Copper(II) Complexes, Nickel(II) Complexes, Cobalt(II) Complexes

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi 3
Şekil 2.	Asetonoksimin bağı uzunlukları ve bağı açıları ve trimer yapısı 4
Şekil 3.	Karbonil oksimlerin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki kompleksleri 6
Şekil 4.	Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H, CH ₃ ...)..... 6
Şekil 5.	amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri 7
Şekil 6.	anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri 7
Şekil 7.	^{99m} Tc–Hekzemetil propilen aminoksim ve ⁶⁴ Cu–3,3,9,9-tetrametil-4,8-diazaan dekan-2,10-diondioksim komplekslerinin yapıları 9
Şekil 8.	Oksijen bağlayan proteinlerde bulunan fonksiyonel birimler 17
Şekil 9.	<i>Basillus pastör</i> ureas enziminin yapısı 18
Şekil 10.	Bileşik 3' ün Ortep III diagramı 25
Şekil 11.	H ₂ L ligandının mononükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin önerilen yapısı 29
Ek Şekil 1.	(2E,2'E)-butan-2,3-dion 2,2'-{O ² ,O ² '-[1,2-fenilen bis(metilen)]oksim} (3)(Dion) bileşiğinin IR spektrumu (cm ⁻¹) 40
Ek Şekil 2.	Dion (3) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃) 41
Ek Şekil 3.	Dioksim Ligandının (H ₂ L, 4) IR spektrumu 42
Ek Şekil 4.	Dioksim Ligandının (H ₂ L, 4) ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃) 43
Ek Şekil 5.	Dioksim Ligandının (H ₂ L, 4) ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) 44
Ek Şekil 6.	Dion(3) bileşiğinin paket diyagramı(X-ray verilerinden) 45
Ek Şekil 7.	Bakır(II) kompleksinin (5) IR spektrumu 46
Ek Şekil 8.	Nikel(II) kompleksinin (6) IR spektrumu 47
Ek Şekil 9.	Kobalt(II) kompleksinin (7) IR spektrumu..... 48

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Bileşik 3 ün kristalografik verileri	23
Tablo 2. Bileşik 3 ün seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları	24
Tablo 3. Ligand ve komplekslerin antibakteriyal ve antifungal aktiviteleri (mg) (% inhibisyon).....	25
Tablo 4. Bileşik (3) ve ligandın (H ₂ L) ¹ H- NMR spektrum değerleri (TMS/CDCl ₃ ve DMSO-d ₆)	26
Tablo 5. H ₂ L ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin (5,6,7) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri.....	27
Tablo 6. (3), H ₂ L ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin (5, 6, 7) IR değerleri	27

SEMBOLLER DİZİNİ

- CDCl₃ : Dötörokloroform
DMSO : Dimetilsülfoksit
EtOH : Etil Alkol
Et₂O : Dietileter
IR : Infrared
MeOH : Metil Alkol
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası; organik ve anorganik kimya anabilim dallarının kaynaşması sonucu ortaya çıkan bir bilim dalıdır. 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 bileşikleri günümüzde birçok alanda özellikle ilaç kimyası, boyar maddeler, katalizörler ve biyokimyasal aktivitelerinin önemi açısından araştırılmaya devam edilmektedir. 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.

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).

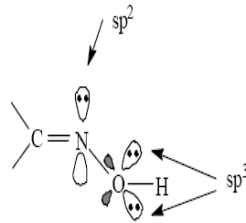
Farklı dönor gruplara sahip ligand karakterli oksimler; anorganik, organik, analitik kimyada büyük öneme sahip olup teknikte, ilaç kimyasında, boyar madde, ince film, redoks aktif bileşik sentezi, endüstriyel ve biyokimyasal reaksiyonlardaki katalitik etkileri, lantanid komplekslerinin düşük toksik etki 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., 1998).

1.2. Oksimler

Oksim kelimesi oksijen ve imin kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur ($C=NOH$). Oksimler azometin grubundan ($C=N$) dolayı zayıf bazik, hidroksil grubu (OH) bulundurması nedeni ile zayıf asidik özellik gösteren amfoter bileşiklerdir (Chakravorty, 1974). 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.

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



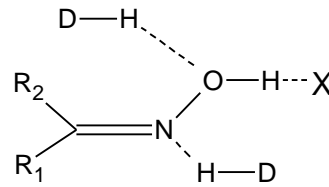
Oksimler; genellikle renksiz, orta derece sıcaklıkta eriyen, suda az çözünen ve sadece molekül kütlesi küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan maddelerdir (Chakravorty, 1974).

Oksimler; 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).

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 (Bordwell ve Ji, 1992).

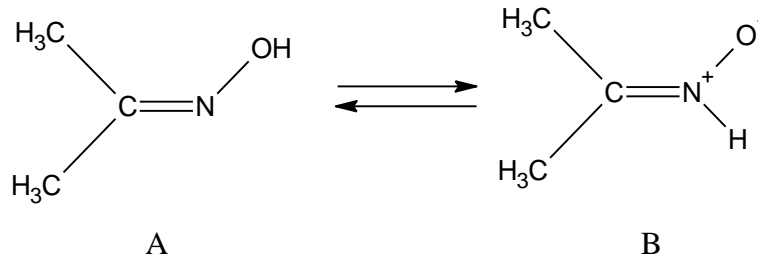
Oksimler yapılarındaki hidroksil grubu (–OH) varlığından ve azot atomundan dolayı hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen alıcısı hem hidrojen donörü olarak davranabilmektedir (X: Hidrojen bağı alıcısı, D: Hidrojen donörü). Bu özelliğinden dolayı yeni supramoleküllerin dizaynında kullanılmaktadırlar (Kukushkin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



Şekil 1. Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi

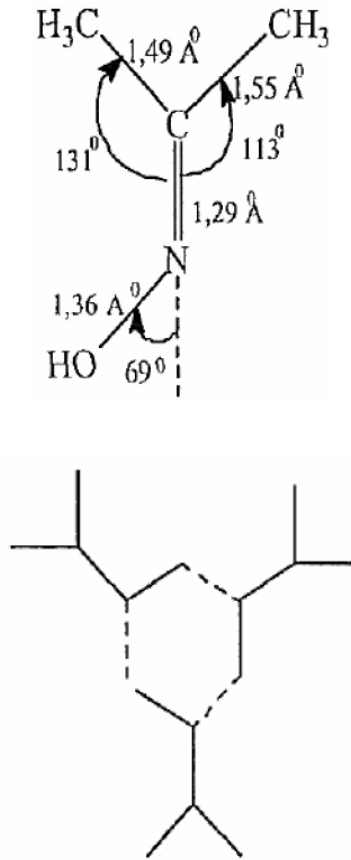
Oksimler yapılarındaki N ve O atomlarından dolayı iyi hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilirler (Constantinos vd., 2005; Kukushkin vd., 1997; Prushan, 2001).

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



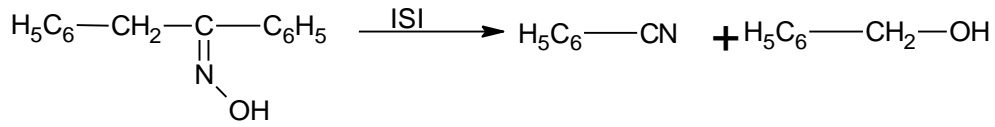
O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması B' nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır.

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.

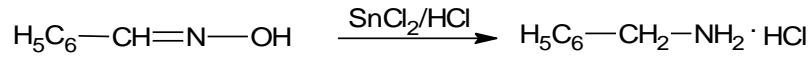


Şekil 2. Asetonoksimin trimer yapısı

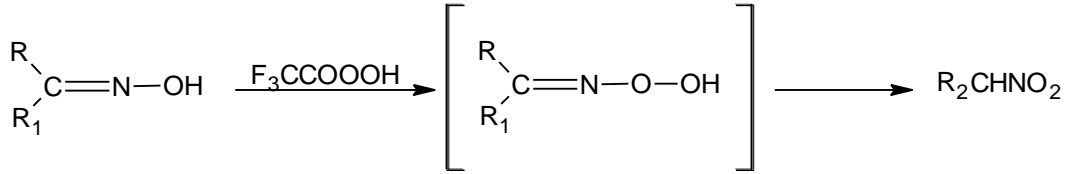
Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve havaya maruz kaldıkları zaman bazı bozunmalar sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelebilir. Yüksek ısıda bozunmalara sebep olur. Benzofenonoksim ısı tesiriyle bozunduğunda; azot, amonyak, benzofenon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



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.

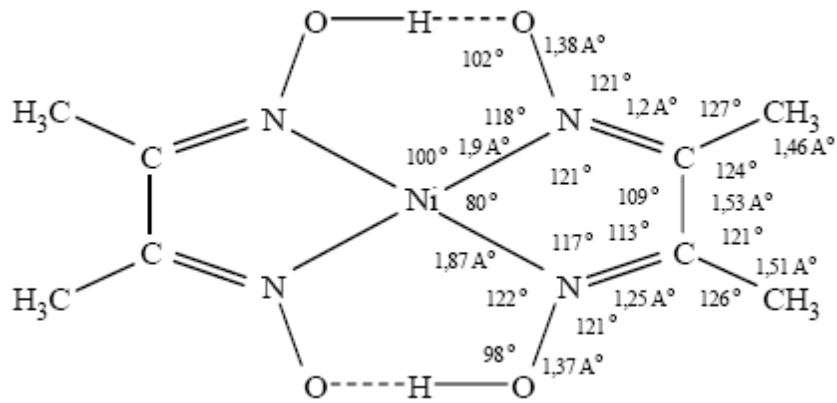


Oksimler kolayca oksitlenebilen maddeler değildirler. Fehling ve tollens reaktiflerini hidroliz edilmedikçe indirgemezler. Peroksitrifloro asetik asit ile ketoksimler nitroalkanlara çevrilirler.

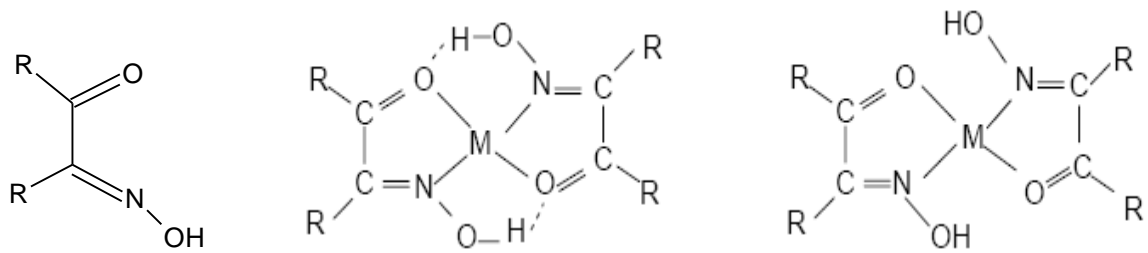


1.2.1. Oksimlerin Kompleksleri

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 ve analitik kimyada çöktürme ve renk testinde önemli uygulama alanları bulmuşlardır. Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905'te Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerin kullanımını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiği keşfeden kişidir (Esen,2002).

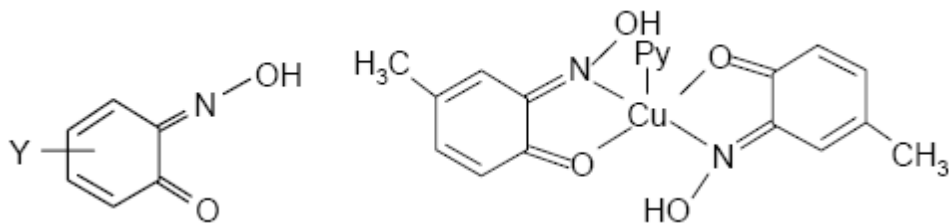


Karbonil oksimler, geçiş metallerinden Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile $(LH)_2M$ şeklinde kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin yapıları, genellikle kare düzlem veya tetrahedraldir (Chakravorty, 1974).



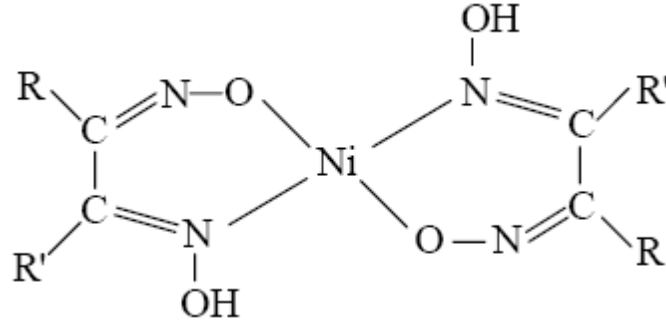
Şekil 3. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

Halkalı yapıda olan nitrozofenoller, 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).

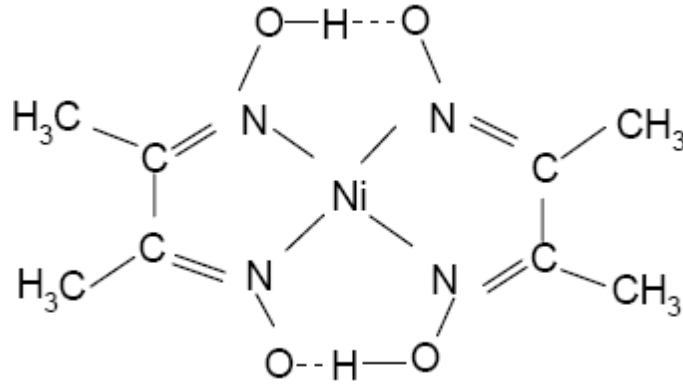


Şekil 4. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H, CH₃...)

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 5. amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 6. anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

1.2.2. Oksimlerin Kullanım Alanları

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-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, ilaç sanayinde (Li vd., 2002), boyar maddelerde ara ürün olarak (Koraiem vd., 2006), değerli

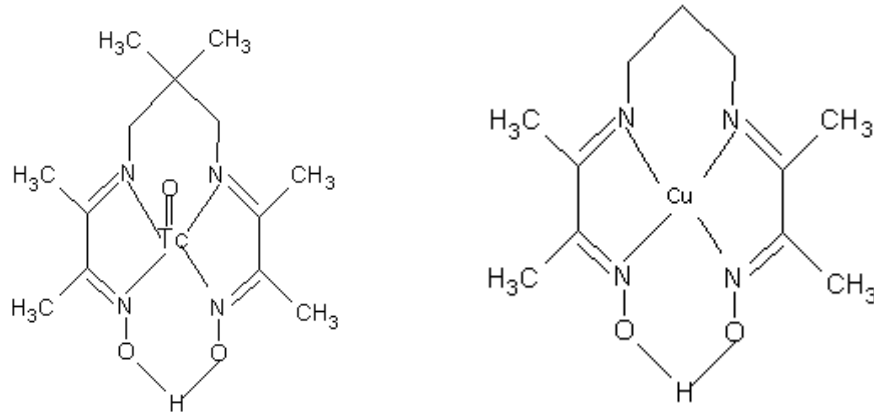
metallerin geri kazanılmasında, böcek ilaçlarında, hormonlarda, UV-stabilizatörlerinde kullanılmaktadır. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır.

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.

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., 1997).

Nükleer Tıpta kalp, beyin ve böbrek sintigrafisi görüntülemelerinde radyofarmasötik olarak oksim ve vic-dioksim kompleksleri kullanılmaktadır. Saha'nın yaptığı çalışmalar sonucunda ^{99m}Tc -HMP-AO (Hekzametil propilen- Aminoksim)'in beyin sintigrafisinde kullanılabildiği (Saha, 1992), Johnson ve Seldin'in yaptığı çalışmada ^{99m}Tc -Teboroksim'in kalp sintigrafisinde kullanılabildiği (Johnson ve Seldin, 1990) ve Nomoko ve arkadaşlarının yayınladıkları çalışmada bir Cu-Dioksim kompleksi olan ^{64}Cu -3,3,9,9-tetrametil-4,18-diazaundekan-2,10-diondioksim'in böbrek sintigrafisinde kullanılabildiği (Nomoko vd., 2003) belirtilmiştir. C- ve N- modifiye bazı oksim ligandları peptid 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 7. ^{99m}Tc -Hekzemetil propilen aminoksim ve ^{64}Cu -3,3,9,9-tetrametil-4,8-diazaandekan-2,10-diondioksim komplekslerinin yapıları

Karbonil oksimler, oksim asetat gibi oksim ve oksim asetat türevleri ağrı kesici (analjezik) ve iyileştirici (anti-inflamatuar) olarak kullanılmaktadır. Bu tür oksimlerin özellikle mide şikayetlerine ağrı kesici etkileri oldukça iyidir. Li ve arkadaşlarının sentezlediği 2,3-difenilsikloprop-2-en-oksime 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).

1.2.3. Oksimlerin Spektroskopik Değerleri

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.

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, C=N gerilim titreşimine ait bandların 1600–1665 cm^{-1} aralığında, N-O titreşim bandlarının 940–885 cm^{-1} aralığında ve O-H titreşim bandlarının 3500–3200 cm^{-1} aralığında olduğu gözlenmiştir. Bu –OH gerilme titreşim bandları seyreltik çözeltilerde bulunmuştur, gaz fazda ise 3600–3500 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 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 σ verici hem de π alıcı etkileşime girerler. C=N bağındaki gerilim; σ donör bağının kuvveti, π metal–ligand geri bağının varlığı ve moleküller arası hidrojen köprüsünün etkisi ile açıklanır. Kompleksin sağlamlığı arttıkça, C=N bağının titreşim frekansı daha büyük dalga boylarına kayar (Keeney ve Ossea-Asare, 1984).

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

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait ^1H NMR pikleri yaklaşık 9.00–13.00 ppm arasında gözlenir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve ^1H NMR pikleri kaybolur (Karataş vd., 1991).

Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar Kleinpehn ve arkadaşları (1967) tarafından detaylı bir şekilde incelenmiştir. 60 oksim bileşiğinin DMSO-d^6 çözeltilisinde alınan ^1H -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).

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

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

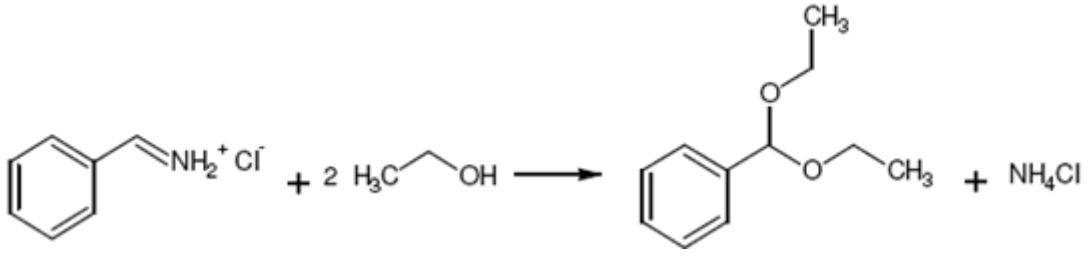
Bağ uzunluklarının hesaplanması ile bu tür komplekslerin çoğunun trans- ve kare düzlem yapıda oldukları, kuvvetli molekül içi hidrojen köprüleri oluşturdukları anlaşılmıştır. Bununla beraber metal atomu, oksim azotu ve oksim oksijeninin fenil gruplarının yer aldığı iki paralel düzlem arasında koltuk şeklinde olduğu ve oluşan tüm komplekslerde σ uzaklığının 0.05–0.13°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 Å, (N-O) için ise 1.44 Å dır. Oksimlerde (C=N) bağı için ölçülebilen değerler genellikle +0,02 Å' 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 pm, N-O için ise 136 pm bulunmuştur. C=N bağı için ölçülen değer genellikle, hesaplanan değere göre ± 2 pm'lik bir sapma göstermektedir. N-O bağı için hesaplanan değer ise, saptanan uzunluktan % 2–5 oranında daha kısa bulunmuştur. C–N–O bağ açısında, 111° - 114° 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 pm olarak ölçülmüştür. Bu tür komplekslerde C=N ve N–O bağ uzunlukları sırasıyla, 130 pm ve 134 pm olarak bulunmuştur. Bu değerler serbest oksim ligandlarıyla karşılaştırıldığında, N–O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonucu oldukça kısaldığı, C=N bağ uzunluğunun ise pek fazla değişmediği görülmüştür.



1.3. Metaller

Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin ikinci baş grup elementleri ile üçüncü baş grup elementleri arasında kalan d bloğu olarak adlandırılan bölgesinde bulunur (Mortimer, 1979; Hezar, 1979). Bu elementler aşağıda verilen ortak özelliklere sahiptir;

- 1- Hepsi metaldir.
- 2- Sert, güçlü, yüksek erime (civa hariç) ve kaynama noktalı, elektriği ve ısıyı iyi ileten elementlerdir.
- 3- Birbirleri ile alaşım verirler.
- 4- Birkaç örnek dışında iyonları ve bileşikleri renklidir.
- 5- Değişik yükseltgenme basamakları bulunabilir (Tunalı ve Özkar, 1993; Hezar, 1979).

Geçiş metalleri d orbitali kısmen dolu; ana grup geçiş elementleri, 4f orbitalleri kısmen dolu 5d orbitalleri boş olan; lantanitler ve 5f orbitalleri kısmen dolu 6d orbitalleri boş olan; aktinitler olmak üzere üçe ayrılırlar (Tunalı ve Özkar, 1993).

1.3.1. Nikel

Atom numarası 28, atom ağırlığı 58,70 g/mol, elektron konfigürasyonu [Ar] 3d⁸4s², 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/cm³ olan VIIB grubu elementidir.

Yerkabuğunda bolluğu bakımından 24. sıradadır. Başlıca cevherleri sülfürler, oksitler ve silikatlardır. Nikel alaşımında, 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 $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ ve $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{SO}_4$ gibi kompleksler oluşturmak için oktahedral yapı $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 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.

1.3.2. Bakır

Atom numarası 29, atom ağırlığı 63,546 g/mol,elektron konfigirasyonu $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ 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/cm³, 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).

1.3.3. Kobalt

Atom numarası 27, atom ağırlığı 58.93 g/mol, elektron konfigirasyonu $[\text{Ar}] 3d^74s^2$, metal çapı 125 pm, 1. İ.E. 760.4 kJ/mol, 2.İ.E. 1648 kJ/mol, 3.İ.E. 3232 kJ/mol, yükseltgenme basamağı 2, 3 E.N. 1495 °C, yoğunluğu 8,9 g/cm³ olan VIIIB grubu elementidir. Yerkabuğunda bolluğu bakımından 32. Sıradadır (Petrucci ve Harwood, 1995).

Kobalt, çoğunlukla birleşiklerinde +2 ya da +3 değerlidir; ama +4 , +1 , 0 ve -1 değerlikli olduğu birleşikleride vardır. Kobalt II oksit (CoO) ve trikobalt tetraoksit (Co₃O₄) kobaltın oksijenle oluşturduğu ikili komplekslerdir. Hem +2 hemde +3 değerlikli kobalt içeren trikobalt tetraoksit seramik, cam, emaye, kobalt metali tozu ve katalizörlerin hazırlanmasında kullanılır. Kobalt II sülfat (CoSO₄) önemli bir kobalt tuzudur ve elektrikli kaplamada, kurutma maddelerinin hazırlanmasında ve tarımda büyüme sırasında otlaklara serpilerek gübre olarak kullanılır. Öbür kobalt II tuzlarıda katalizörlerin, kurutucuların, kobalt metal tozların ve başka tuzların üretiminde kullanılır. Piyasada CoCl₂.6H₂O biçiminde satılan ve suyunu kaybettikçe maviye dönen pempe renkli bir sıvı olan kobalt (II) kloründen katalizörlerin hazırlanmasında ve nem belirteci olarak; kobalt (II) fosfattan (Co₃(PO₄)₂.8H₂O) ise porselenlerin boyanmasında ve cama renk vermede yararlanır (www.teknolojikarastirmalar.com).

1.4. Metaloproteinlerin Fonksiyonları

Biyolojik sistemlerde metallerin varlığı, hücrelerde bıraktıkları etkiler ve metabolizmada oynadıkları roller yıllardır bilindiği halde bir disiplin olarak biyoinorganik kimya son yıllarda ortaya çıkmıştır. Hüresel redoks işlemlerinin yürütülmesinde kritik görevleri olan metaller tanımlanmış ve karakterize edilmişlerdir. Özellikle metabolik işlemleri katalizlemedeki hayati rolleri olan metaloenzimler keşfedilmekte ve bu reaksiyonlarda metallerin görevleri açıklanmaya çalışılmaktadır. Birbirinden oldukça farklı fonksiyonlarıyla proteinlerdeki metallerin koordinasyon çevresi ve yapısı aydınlatılmıştır. Bütün bu çalışmalarda, metallerin bu biyolojik fonksiyonlar ve reaksiyonlar için hayati öneme sahip oldukları sonucu ve ayrıca biyolojik aktivitenin sağlanması için gerekli pek çok ölçüt metallerin varlığıyla ortaya çıkmıştır.

İnsan hayatında büyük öneme sahip olan bakır, biyosferde yaşayan tüm bakteri ve yosunlar dahil bitki, hayvan ve insan hücrelerinin çok çeşitli biyolojik fonksiyonların yerine getirilmesinde ve özellikle biyokimyasal reaksiyonların katalizlenmesinde enzimlerin birer prostetik grubu olarak davranır ve böylece hayati önem arz eden fonksiyonlar gerçekleşmiş olur. Cu⁺² birçok proteinin yapısında kompleksleşmiş halde mevcuttur. Sıcakkanlı hayvanlarda, kan proteini olan hemoglobinde bulunan demirin üstlendiği ve dokulara oksijen taşıma görevini, soğukkanlılar ile kabuklu hayvanlarda yine bir kan proteini olan bileşiminde bakır bulunan hemosiyaninin yerine getirmektedir.

İnsanlarda eser element halinde olan bakır, kanın oksijen taşıyıcı bileşeni olan hemoglobinin oluşumunda katalizör görevi üstlendiğinden, eksikliği anemiye sebep olur.

Bakır trosinaz, lakkaz, askorbik asit oksidaz, süperoksit dismutaz ve monoamin oksidaz türünden yükseltgeyici enzimlerin fonksiyonel bir merkezini oluşturur. Bakır bu proteinlerde, oksijen, kükürt ve azot atomları ile koordine olmaktadır.

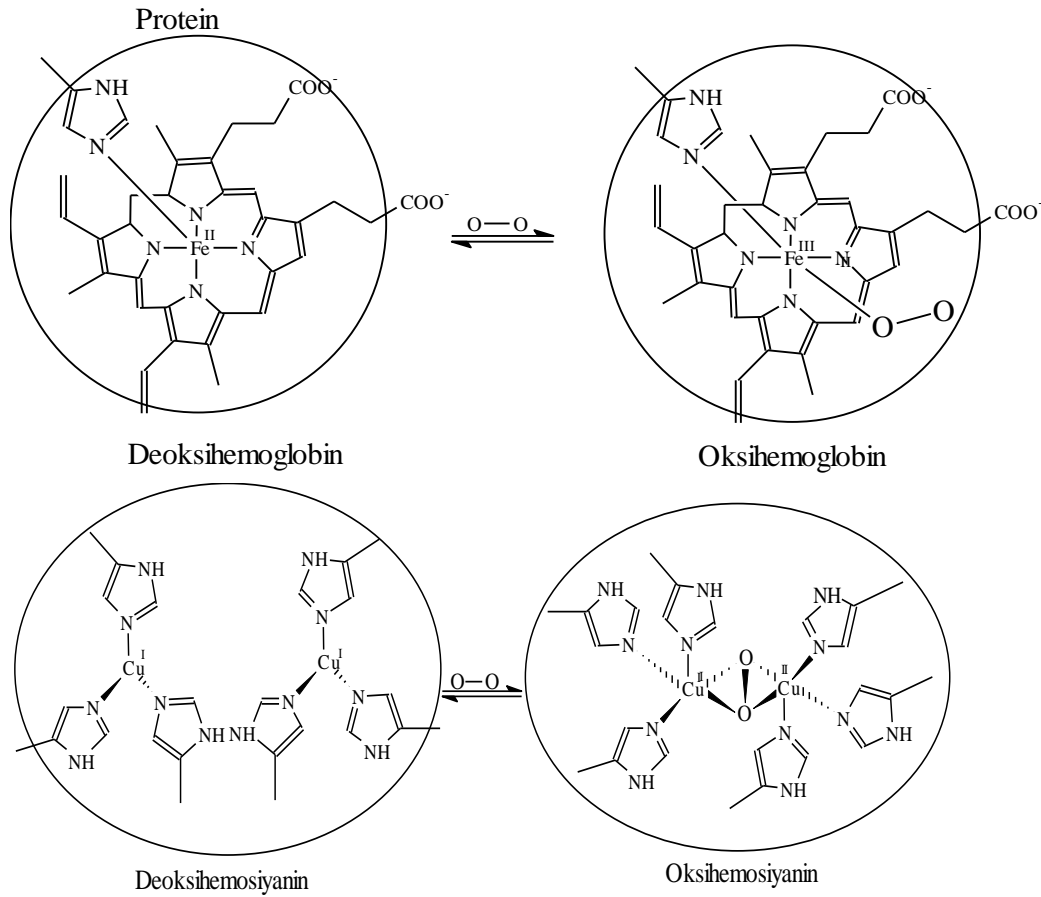
Biyolojik bir sistemin fonksiyonunun, onun yapısına bağlı olduğuna inanılır. Bu nedenle birçok sayıda kristaller üzerinde yapılan X-ray çalışmaları biyolojik sistemlerin aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Geometriye bağlı olarak fonksiyonlarda farklılaşmalar olduğundan, yapıların detaylı olarak ortaya konulması gerekmektedir. Bununla birlikte NMR teknikleri de çözelti fazındaki yapıların aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Elektron taşıyıcı proteinlerde demir ve bakırın tetrahedral geometriye, buna karşılık çinkonun bozunmuş tetrahedral geometriye sahip olduğu bulunmuştur (Lagner, 1975).

Biyolojik sistemlerdeki metal ihtiva eden yapıların aydınlatılmaya başlanması ile son yıllarda, İnorganik kimyacılar sentezledikleri bileşikler için uygulamaya yönelik araştırmalar da yapmaya başlamışlardır. İnorganik elementler yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin açıklanabilmesi içinde biyolojik sistemlere suni olarak verilebilmektedir. Örneğin, ağır metallerden civa ve platinin fonksiyonları X-ray ve elektron mikroskobu yöntemiyle çalışan araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Paramanyetik metal iyonları manyetik rezonans uygulamalarında önemlidir. Metal ihtiva eden bileşikler yalnızca biyolojik özelliklerin ortaya konulmasında kullanılmazlar, aynı zamanda teşhis ve tedavi ilaçları olarak da kullanılırlar.

Proteinlerin yapılarında, metaller yaygın olarak mevcuttur. Doğa metal iyonlarının canlı organizmalardaki spesifik fonksiyonlarını ve tüm özelliklerini bilir ve bunları gerekli miktarlarda dengede tutar. Burada sentetik kimyacıları düşündüren nokta aynı kimyasal çevreye sahip ve aynı metal merkezli protein benzeri bir molekül sentezlenirse aslı ile aynı fonksiyonu gösterip göstermeyeceğidir.

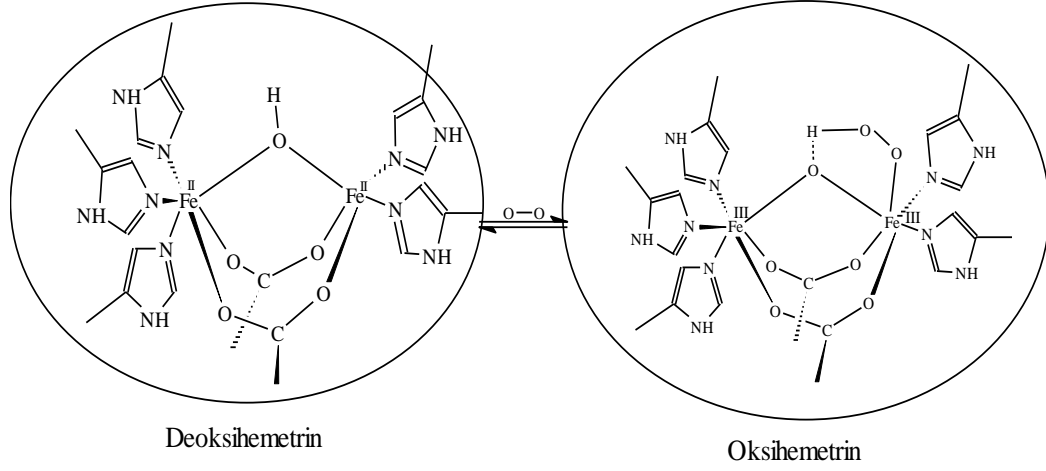
Metaloproteinlerin en önemli fonksiyonlarından bir tanesi de solunumdur. Oksijen taşıyıcı proteinlerinin bilinen üç sınıfı vardır, bunlar hemoglobin-miyoglobin sınıfı, hemosiyaninler ve hemetrinlerdir. Bu proteinlerin fonksiyonel metal merkezleri Şekil 5. de gösterilmiştir. Bu proteinler bir bakır veya demir merkezine oksijen molekülünün bağlanmasıyla tersinmez olarak O-O bağını kırarak elektron transferini ve redoks reaksiyonunu eş zamanlı gerçekleştirerek çok hassas bir denge oluştururlar. Hemoglobinde (Hb) ve miyoglobinde (Mb) oksijen bağlayan bölge demir-porfirin kompleksidir. Bu

bölgede oksijenin bağlanmasıyla yapısal değişiklikler olur. Diğer iki solunum proteinlerinde dioksijenin bağlanması reaksiyonlarında bir çift metal bu fonksiyonu yerine getirir. Denizanası ve ahtapotta bulunan hemosiyanin(Hc) de dioksijen molekülü iki bakır atomu arasında bağlanırken, deniz omurgasızlarında bulunan hemetrim proteininin de (Hr) O₂ molekülü ünitesinde bulunan demirlerden bir tanesinin uç kısmından bağlanır. Her iki durumda da oksijenin bağlanması, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonudur. Bu reaksiyonlar sonucunda peroksit veya hidroperoksit türevleri oluşur. Hemosiyanin ve hemetrim bu sınıf proteinlerden sadece iki tanesidir. Aynı fonksiyonu yerine getiren ve aynı şekilde iki metal merkezi ihtiva eden farklı proteinlerde mevcuttur. Böyle proteinlerde metaloporfirin ünitesi bulunur. Bu üniteye hemetrim ve hemosiyaninin varlığıyla tersinir O₂ bağlanması gerçekleşmektedir. Ayrıca birbirine benzer bu üç sınıf reaksiyondaki mekanizmada aynıdır. Böylece doğa benzer fonksiyonları gerçekleştirmek üzere farklı geçiş metallerini farklı organizmalarda kullanmaktadır (Lippard ve Berg, 1994).

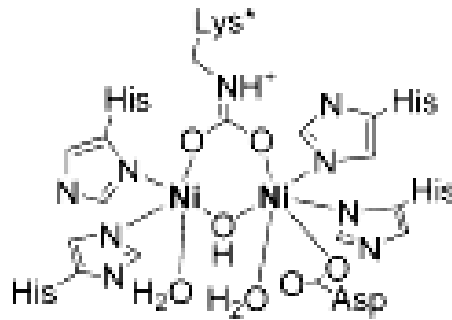


Şekil 8. Oksijen bağlayan proteinlerde bulunan fonksiyonel birimler

Şekil 8'in devamı



Biyolojik yapılarda bulunan hidrojenaz enziminin pek çoğu demir-sülfür örgüsüne eklenmiş nikel içerir. Nikel merkezler bu enzimin görevi olan hidrojeni yükseltgeme fonksiyonunu yerine getirirler. Enzimin aktif kısmında bulunan nikel merkezi oksidasyon basamağını düzenler. Nikel-tetrapirrol koenzimi, Co-F430, metanojenik bakterilerde metil CoM maddesini indirger. Bu tetrapirrol porfirin ve korin yapılarından oluşmaktadır. Yine bu yapıda da nikel merkezi indirgeme basamağını değiştirmekle görevlidir ([http.wikipedia](http://wikipedia)). Ürenin karbondioksit ve amonyağa dönüşmesini sağlayan üreaz enziminin aktif bölgesinde de nikel(II) bulunmaktadır (Şekil 6) (Lippard ve Berg, 1994). Bunlarla beraber karbon monoksit dehidrojenaz enzimi de nikel içermektedir. Ancak metalin bu enzimdeki yapısı ve bu yapıdaki görevi hakkında henüz bir bilgi bulunamamıştır ([http.wikipedia](http://wikipedia)).

Şekil 9. *Basillus pastör* ureas enziminin yapısı

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Araç Gereç

2.1.1. Saflaştırma

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

2.2. Kimyasallar

Et₂O 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 Rize Üniversitesinde alındı.

2.4. Deneyler

2.4.1. (2E,3E,2'E,3'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O²O²-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, H₂L Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

2.4.1.1. (2,2'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O²O²-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim} Sentezi (3)

1,2-Bis(bromometil)benzen (2.5 g, 10 mmol) ve 2,3-butadion monoksim (2.1g, 20 mmol), 1/1 MeOH/H₂O (25 ml) çözeltisi manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 0°C de 30 dk içinde, KOH (1.12g, 20 mmol)' in 10 ml MeOH deki çözeltisi ilave edildi. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü ve MeOH ile yıkandı. Ham ürün EtOH de kristallendirildi. Madde beyaz katı kristal olarak elde edildi. E.N. 60 °C; verim 3 g(% 96) olarak bulundu.

2.4.1.2. (2E,3E,2'E,3'E)Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O²O²-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H₂L) Ligandı Sentezi

(2,2'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O²O²-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, oksim (3) (3 g, 10 mmol) ve HONH₂.HCl (9.87 g, 142 mmol) 50 ml pridinde çözüldü. Bu karışım oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. Daha sonra karışım 200 ml buz-su karışımına döküldü. Çöken beyaz katı madde süzüldü, soguk su, EtOH ve Et₂O ile sırası ile yıkandı. 1/1 EtOH/DMSO (30 ml) de kristallendirildi. Beyaz katı kristal madde P₂O₅ üzerinde vakum da kurutuldu. E.n. 180-181 °C; verim 3.1 g(% 92) olarak bulundu.

2.4.1.3. (2E,3E,2'E,3'E)Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O²O²-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H₂L) Ligandı ile Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (5)

Cu(ClO₄)₂.6H₂O (740 mg, 2 mmol) ve ligand (670 mg, 2 mmol), 25ml Me₂CO içinde 10 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmak süreti ile kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi.

Elde edilen kahverenkli karışım sıcakken süzüldü. Çözelti soğuduğunda koyu kahverenkli toz kristaller çöktü. Elde edilen bu kristaller süzüldü ve sırası ile H₂O, EtOH ve Et₂O ile yıkandıktan sonra, P₂O₅ vakum altında kurutuldu.

2.4.1.4. (2E,3E,2'E,3'E)Butan-2,3-dion 2,2',3,3'-{O²:O²-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H₂L) Ligandı ile Nikel(II) Kompleksinin Sentezi (6)

Ni(ClO₄)₂.6H₂O (730 mg, 2 mmol) ve ligand (670 mg, 2 mmol), 25ml Me₂CO içinde 10 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmak süreti ile kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. Elde edilen kırmızımsı karışım sıcakken süzüldü. Çözelti soğuduğunda kiremit kırmızımsı katı toz çöktü. Elde edilen bu katı madde süzüldü ve sırası ile H₂O, EtOH ve Et₂O ile yıkandıktan sonra, P₂O₅ vakum altında kurutuldu.

2.4.1.5. (2E,3E,2'E,3'E)Butan-2,3-dion 2,2',3,3'-{O²:O²-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H₂L) Ligandı ile Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi (7)

Co(ClO₄)₂.6H₂O (730 mg, 2 mmol) ve ligand (670 mg, 2 mmol), 25ml Me₂CO içinde 10 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmak süreti ile kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. Elde edilen kahve renkli karışım sıcakken süzüldü. Çözelti soğuduğunda kahve renkli katı toz çöktü. Elde edilen bu katı madde süzüldü ve sırası ile H₂O, EtOH ve Et₂O ile yıkandıktan sonra, P₂O₅ vakum altında kurutuldu.

2.4.1.6. Antimikrobiyal Aktivite

Dioksim ve Cu(II), Ni(II), Co(II) kompleksleri, metal tuzları ve kontrol(DMSO) 'un antimikrobiyal aktiviteleri *in vitro* olarak gram-pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus*) ve gram-negativ bakterilere (*Escherichia coli*) karşı kağıt disk metodu ile test edildi(Munde, vd., 2009). Steril (10-mm çap) Whatman 42 numaralı kağıt disk ligand ve komplekslerin DMSO de farklı konsantrasyonlardaki (0.5 ve 1 mg/L) çözeltilerinde iyice ıslatıldı kurutuldu ve daha sonra besleyici agar levhalar üzerine yerleştirildi. Plakalarda 37 °C de 24

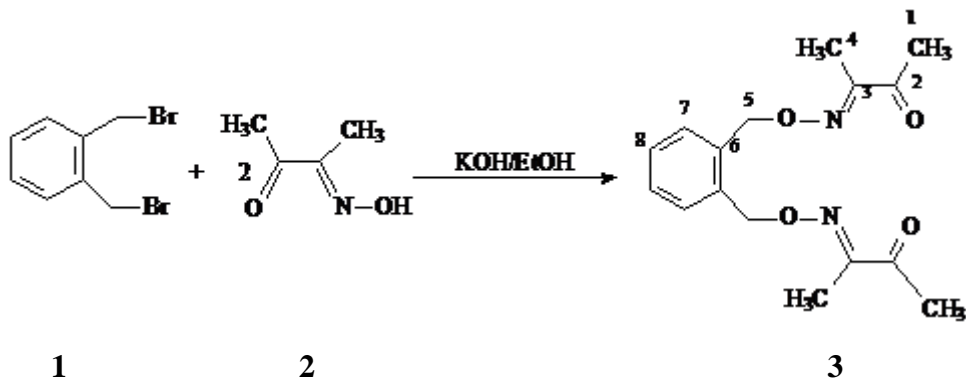
saat bakterilerin üretimi sonrası her bir disk deki engelenme aralığı ölçüldü. Bulunan sonuçlar ciprofloksin ile karşılaştırıldı. Üç ölçümün ortalaması alınan değerler Tablo 3 de verilmiştir. Misel kuru ağırlık metodu ile serbest ligand ve Cu(II), Ni(II), Co(II) kompleksleri, metal tuzları ve kontrol(DMSO), *Aspergillus niger* ve *Trichoderma* (0.5 ve 1 mg/L konsantrasyonlarda) mantarlarına karşı antifungal aktiviteleri için tarandı(Ahmad, 1998). Mantar kültürler, tek-gözenek izolasyon tekniği ile saflaştırılmıştır. Glüköz nitrat (GN) orta mantarların büyümesi için kullanılmıştır. Misel biyokütle daha sonra bir fırın içerisinde 65 ± 5 ° C'de filtre kağıdı ile birlikte kurutuldu sabit ağırlığa kadar soğutuldu ve son olarak tartıldı. Sonuçta misel kuru ağırlık misel içermeyen filtre kağıdı ağırlığı çıkarılarak elde edildi (Woods, vd., 2003).

Her deneyin üç kez benzer deney şartlarında tekrarlandı ve aritmetik ortalama sonuç alındı. Her deneyde şişe ağırlığı çıkarılarak kuru misel ağırlığı benzer deney koşulları altında çıkarılarak büyümüş kuru ağırlığı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 3 'de verilmiştir. Hata yüzdesinin ± 0.01 olduğu saptandı. Her bir durumda test bileşiği için kuru misel ağırlığındaki yüzde düşüş hesaplandı ve ortalama mantar büyümesinin engellenmesi yüzdesi sonuçları ligand ve metal komplekslerinin mantarların büyümesini engellediği gözlemlendi.

3. BULGULAR

3.1. (2E,3E,2'E,3'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O²,O^{2'}-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H₂L Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

1,2-Bis(bromometil)benzen (1) ve 2,3-butadion monoksim(2) reaksiyonu ile (2,2'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O₂,O_{2'}-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, oksim (3) elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar önerilen yapıyı doğrulamaktadır.



Elementel analiz (%): Hesaplanan; C, 63,14; H, 6,62; N, 9,20

Bulunan; C, 63,10; H, 6,50; N, 9,30

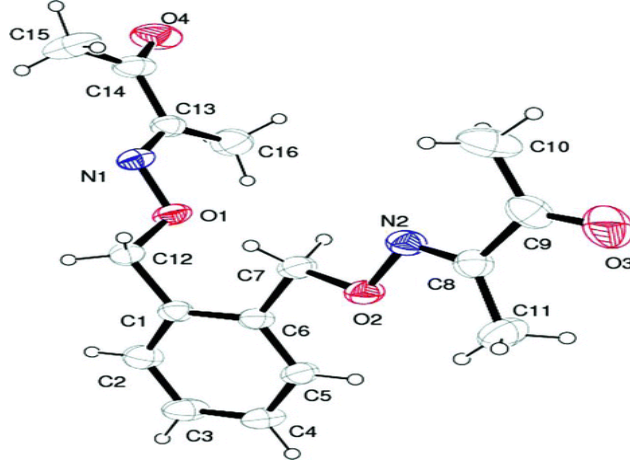
Ayrıca (2,2'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O₂,O_{2'}-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, oksim (3) bileşiğinin tek kristal X-ray difraktometresi yöntemi ile yapısı aydınlatıldı. Elde edilen bulgular Tablo 1ve 2 de, ün Ortep III diagramı Şekil 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Bileşik 3 ün kristalografik verileri

CCDC pozisyonuz	771226
Renk	Renksiz prizmatik plaka
Kimyasal formül	$C_{16}H_{20}N_2O_4$
Formül ağırlığı	304.34
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo Ka
Kristal sistemi	Triclinik
Yüzey grubu	$P\bar{1}$
Birim hücre parametreleri	
a, b, c (Å)	8.589(7), 10.015(6), 10.939(6)
α, β, γ (°)	106.77(4), 96.68(5), 109.74(5)
Hacim (Å ³)	823.9(9)
Z	2
Hesaplanan yoğunluk (mg/m ³)	1.227
μ (mm ⁻¹)	0.09
Absorbsiyon düzeltmesi	integrasyon (X-RED32)
T_{min}, T_{max}	0.946, 0.975
F(000)	324
Kristal büyüklüğü (mm)	0.73 × 0.57 × 0.37
Difraktometre/ölçüm metodu	STOE IPDS II/rotation (ω scan)
İndeks aralığı	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
Veri toplama aralığı (°)	$2.0 \leq \theta \leq 26.0$
Ölçüm yansımaları	9093
Gözlenen/bağımsız yansımaları	3242/2359
R_{int}	0.039
Sadeleştirme metodu	Full-matrix least-squares on F^2
Veri parametreleri	3242/0/215
Sığınacak uygun aralık F^2	1.07
R indeksleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.049, wR_2 = 0.1337$
R indeksleri (Tüm veriler)	$R_1 = 0.07, wR_2 = 0.144$
Ağırlık şeması	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0806P)^2 + 0.0448P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.18, -0.23

Tablo 2. Bileşik 3 ün seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları

Bağ uzunlukları				
O2–N2	1.391(2)	C14–O4	1.212(2)	
O2–C7	1.426(2)	C14–C15	1.485(4)	
N1–C13	1.277(2)	C14–C13	1.490(3)	
N1–O1	1.397(2)	C13–C16	1.474(3)	
N2–C8	1.279(2)	C8–C11	1.493(3)	
O1–C12	1.444(2)	C8–C9	1.496(3)	
C7–C6	1.502(3)	C9–O3	1.209(3)	
C1–C12	1.501(3)	C9–C10	1.493(4)	
Bağ açıları				
N2–O2–C7	109.17(14)	C15–C14–C13	119.51(19)	
C13–N1–O1	111.51(15)	N1–C13–C16	125.92(17)	
C8–N2–O2	110.48(15)	N1–C13–C14	115.05(17)	
N1–O1–C12	109.01(13)	C16–C13–C14	119.03(18)	
O2–C7–C6	108.44(15)	N2–C8–C11	125.86(17)	
C2–C1–C12	119.30(17)	N2–C8–C9	114.98(18)	
C6–C1–C12	121.63(15)	C11–C8–C9	119.15(18)	
O1–C12–C1	106.89(14)	O3–C9–C10	122.8(2)	
O4–C14–C15	121.6(2)	O3–C9–C8	118.1(2)	
O4–C14–C13	118.9(2)	C10–C9–C8	119.1(2)	
Gerginlik açıları				
O1–N1–C13–C14	–179.56(13)	O2–N2–C8–C9	178.35(15)	
O4–C14–C13–N1	–173.91(17)	N2–C8–C9–O3	–167.6(2)	
C15–C14–C13–C16	–174.3(2)	C11–C8–C9–C10	–168.9(2)	
Hydrojen bağları				
D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C5–H5...O2	0.93	2.38	2.711(3)	101
C11–H11A...O2	0.96	2.21	2.642(4)	106
C16–H16A...O1	0.96	2.22	2.656(3)	107

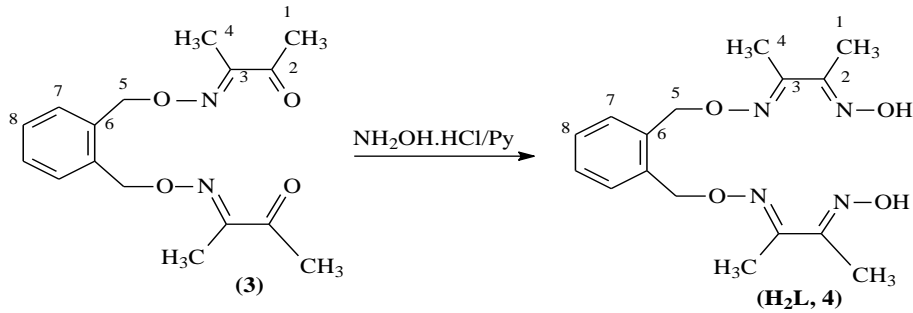


Şekil 10. Bileşik 3' ün Ortep III diagramı

Tablo 3. Ligand ve komplekslerin antibakteriyal ve antifungal aktiviteleri (mg) (% inhibisyon)

Compound	Antibakteriyal aktiviteleri(mg mL ⁻¹)				Antifungal aktiviteleri (mg mL ⁻¹)			
	<i>E. coli</i>		<i>S. aureus</i>		<i>A. niger</i>		<i>Trichoderma</i>	
	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1
Ciprofloxin/ Kontrol	40	45	42	44	74	72	66	62
H ₂ L	10	12	10	12	65 (12)	60 (15)	40 (30)	25 (60)
5	25	35	20	27	45 (44)	12 (85)	30 (60)	20 (65)
6	12	14	13	17	47 (40)	15 (80)	30 (50)	25 (60)
7	22	20	15	19	50 (29)	20 (75)	35 (55)	24 (61)

(2,2'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O₂,O₂'-[1,2-fenilenbis(metilen)]-oksim}, oksim (3) ile NH₂OH.HCl' ün piridindeki reaksiyonu ile (2E,3E,2'E,3'E)-butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O₂,O₂'-[1,2-fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H₂L) ligandı elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar önerilen yapıyı doğrulamaktadır.



Elementel analiz (%): Hesaplanan; C, 57,47; H, 6,63; N, 16,76

Bulunan; C, 57,40; H, 6,70; N, 16,65

(2E,3E,2'E,3'E) – butan-2,3-dion2,2',3,3'-{O²,O^{2'}}-[1,2-fenilenbis(metilen)]-oksim}, (H₂L) ligandı ile bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) kompleksleri (**5**, **6**, **7**) hazırlandı. Ligand ve komplekslerinin spektroskopik verileri Tablo 3, 4 ve 5' de verilmiştir.

[Cu(HL)(H₂O)₂]ClO₄ için,

Elementel analiz (%): Hesaplanan; C, 37,36; H, 4,50; N, 10,89, Cu,12,35

Bulunan; C, 37,50; H, 4,45; N, 10,90; Cu, 12,20

[Ni(HL)(H₂O)₂]ClO₄ için,

Elementel analiz (%): Hesaplanan; C, 36,36; H, 4,73; N, 10,60; Ni, 11,17

Bulunan; C, 36,30; H, 4,65; N, 10,67; Ni, 11,05

[Co(HL)(H₂O)₂]ClO₄

Elementel analiz (%): Hesaplanan; C, 36,35; H, 4,72; N, 10,60; Co, 11,18

Bulunan; C, 36,30; H, 6,65; N, 10,65; Co, 11,15

Tablo 4. Bileşik (**3**) ve ligandın (H₂L) ¹H- NMR spektrum değerleri (TMS/CDCl₃ ve DMSO-d₆)

Bileşik	CH ₃ -1	CH ₃ -4	CH ₂ -5	Ar-H	-OH
(3)	2.40(s, 6H)	1.95(s, 6H)	5.40(s, 4H)	7.20-7.60(m, 4H)	-
H₂L, (4)	1.98(s, 6H)	1.90(s, 6H)	5.25(s, 4H)	7.15-7.55(m, 4H)	11.60(s, 2H)

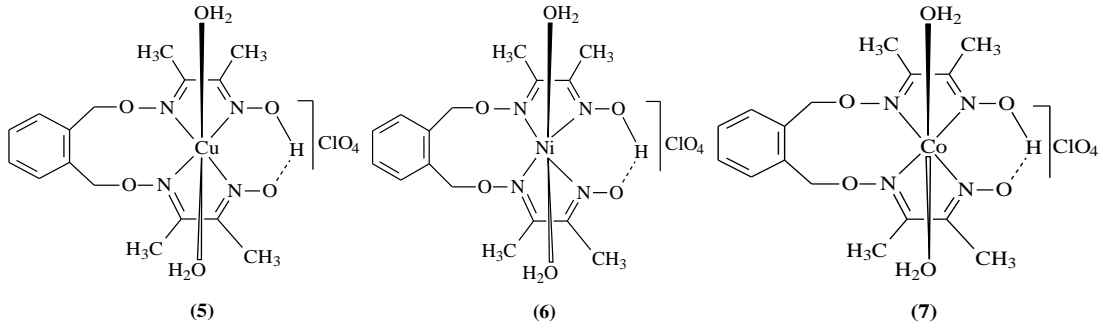
Tablo 5. H₂L ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin (5,6,7) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri

Bileşik	E.N. °C	Verim %	Renk	μ_{eff} (BM)	M ⁺	Sol. λ_{maks}
H ₂ L	180-181	92	beyaz	-	357[M+Na] ⁺	276, 290, 320
[Cu(HL)(H ₂ O) ₂]ClO ₄	*	73	Kahve-Yeşil	1.85	415 [M+1] ⁺	266, 295, 360, 737, 615
[Ni(HL)(H ₂ O) ₂]ClO ₄	*	57	Açık kırmızı	2.90	429[M+1] ⁺	275, 296, 375, 680, 796
[Co(HL)(H ₂ O) ₂]ClO ₄	*	67	Koyu kahve	4.72	430 [M+1]	280, 315, 400, 545, 986

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

Tablo 6. (3), H₂L ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin (5, 6, 7) IR değerleri (cm⁻¹)

Bileşik	O-H	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{ClO}_4)$	O-H...O
(3)	-	1694	1630	1233	-	-	-
H ₂ L	3235	-	1640	1217	-		
[Cu(HL)(H ₂ O) ₂]ClO ₄	3258	-	1600	1190	450	1004, 1142 625	1690
[Ni(HL)(H ₂ O) ₂]ClO ₄	3254	-	1636	1189	445	1003, 1120 1142, 623	1696
[Co(HL)(H ₂ O) ₂]ClO ₄	3255	-	1602	1188	473	1006, 1115 1140, 624	1695



Şekil 11. H₂L ligandının mononükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin önerilen yapısı

Dioksım ve Cu(II), Ni(II), Co(II) kompleksleri, metal tuzları ve kontrol(DMSO) ‘un antimikrobiyal aktiviteleri *in vitro* olarak gram-pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus*) ve gram-negatif bakterilere (*Escherichia coli*) karşı kağıt disk metodu ile test edildi. Misel kuru ağırlık metodu ile serbest ligand ve Cu(II), Ni(II), Co(II) kompleksleri, metal tuzları ve kontrol(DMSO), *Aspergillus niger* ve *Trichoderma* (0.5 ve 1 mg/L konsatrasyonlarda) mantarlarına karşı antifungal aktiviteleri için tarandı. Elde edilen biyokimyasal aktivite sonuçları Tablo 3 de verilmiştir.

4. TARTIŞMA

H₂L'ninve Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için Tablo 4-6' de ¹H-NMR, IR, manyetik moment ve Uv-Vis spektroskopik değerleri verilmiş olup, sonuçlar önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Ligandın önerilen yapısındaki N₄ atomları metal iyonları ile bire bir oranında kompleks oluşturmaya uygundur. Kompleksler Ni(ClO₄)₂.6H₂O, Co(ClO₄)₂.6H₂O ve Cu(ClO₄)₂.6H₂O tuzlarının ligand ile reaksiyonları sonucunda elde edilmiştir.

3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu CDCl₃ de Ligandın DMSO-d₆' da hazırlanan çözeltisi ile alınan ¹HNMR spektrumunun sinyalleri Tablo 4'de verilmiştir. **3** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumdaki 2.40 ppm (6H)'deki singlet CH₃-1, 1.95 ppm (6H)'deki singlet CH₃-4, 5.40 ppm (4H) deki singlet CH₂-5 ve 7,20-7.60 ppm (4H) deki multipllet Ar-H protonlarının varlığını açıkça göstermektedir. Ayrıca (2,2'E)-Butan-2,3-dion 2.2',3,3'-{O₂,O₂'-[1,2-Fenilenbis(metilen)]-oksim}, oksim (**3**) bileşiğinin tek kristal X-ray difraktometresi yöntemi ile yapı aydınlatma çalışması yapılmış olup elde edilen bulgular Tablo 1ve 2 de, ün Ortep III diagramı Şekil 1 de verilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlarda **3** bileşiğinin oluştuğunu dorulamaktadır.

H₂L ligandının ¹H-NMR spektrumda 1.98 ppm (6H)'deki singlet CH₃-1, 1.90 ppm (6H)'deki singlet CH₃-4, 5.25 ppm (4H) deki singlet CH₂-5 ve 7,15-7.55 ppm (4H) deki multipllet Ar-H, 11.60 ppm (s, 2H) deki oksim -OH protonlarının varlığını açıkça göstermektedir. Dioksim ligandının 11.60 ppm'deki -OH proton sinyalleri D₂O eklenmesi ile gözlenemediler. 11.60 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).

¹³CNMR spektrumunda sekiz adet sinyal gözlenmiştir ki bu da yapıda kimyasal çevresi farklı 8 C atomu olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlarda yapıyı doğrulamakta olup,

Kütle spektrumunda liganda ait m/z 357 [M+Na]⁺ sinyali gözlenmiştir. (m/z, ESI) 415 [M+1]⁺ sinyali Cu(II), 429 [M+1]⁺ sinyali Ni(II), ve 430 [M+1]⁺ Co(II) komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir. Komplekslerin m0oleküler iyon pikleri komplekslerde bir mol ligand bir mol metal iyonu ve iki mol su molekülünün olduğunu göstermektedir.

IR spektrumlarındaki bantlarda önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir. Oksimin 3235 cm^{-1} 'deki bantı -O-H , 1640 cm^{-1} 'deki band oksimdeki C=N bağı göstermektedir. Komplekslerde birbirlerine benzer spektrumlar gözlemlendi. Her kompleksin 1690 cm^{-1} civarlarındaki bantlar hidrojen bağı göstermektedir (Tang vd., 2002). 1200 cm^{-1} civarlarında gözlenen bantlar (C-O-C), 450 cm^{-1} civarlarında gözlenen bantlar M-N bağına ait titreşimlerin kompleks oluşumundan sonra, bütün komplekslerde yaklaşık 1600 cm^{-1} (40 cm^{-1})'e kayması kompleksleşmenin oluştuğunu göstermektedir (Küçükdumlu, 2010).

Oda sıcaklığında bulunan bütün kompleksler için manyetik moment ölçümleri yapılmıştır ve elde edilen değerler Tablo 5'de verilmiştir. Bakır(II) kompleksinde manyetik moment ($\mu_{\text{eff}} = 1.85\text{ BM}$ her metal iyonu için). Normal olup bu değer çiftleşmemiş tek elektrona karşılık gelmektedir. Nikel(II) kompleksi için magnetik susseptibilite her nikel iyonu için 2.9 BM 'dur. Kobalt(II) kompleksinin magnetik momenti 4.72 BM olup bu değerde kobalt(II) için oktahedral yapıda kompleksleştiğini göstermektedir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Ligand ve kompleksler Uv-Vis spektrum için DMSO'de hazırlandı. Absorbsiyon bandları Tablo 5'de verilmiştir. Ligand ve kompleksleri için $270\text{-}290\text{ nm}$ 'deki bantlar C=N grubundaki $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine karşılık gelir. $300\text{-}320\text{ nm}$ 'deki $n\text{-}\pi^*$ bantı kompleks ve liganda bulunan azot veya oksijen atomu üzerindeki bağ yapmayan elektronlardan geldiği düşünülür. Cu(II) kompleksinde d-d geçişleri için $360, 737, 615$; Ni(II) kompleksinde $375, 680, 796\text{ nm}$ de ve Co(II) kompleksinde ise $400, 545, 986\text{ nm}$ de üç farklı sinyal gözlenmiş olup bu değerler komplekslerin oktahedral yapıda olduğuna yorumlanmıştır. Komplekslerin spektrumunda gözlenen $395\text{-}497\text{ nm}$ 'deki sinyaller yük transfer (CT) geçişleridir. Bu sonuçlardan Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin oktahedral yapıda olduğuna yorumlandı (Cotton ve Wilkinson, 1988). Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının H_2L ile yaptığı komplekslerin önerilen yapıları, spektroskopik çalışmalar ile uyduğu gözlenmektedir.

Bu çalışmada spektroskopik yöntemlerle yapısı belirlenen ligand ve komplekslerinin antibakteriyal aktivitelerini test etmek için bakteri olarak gram-pozitif bakteri (*S. aureus*), gram-negatif bakteri (*E. coli*) ve mantar olarak *A. Niger* ve *Trichoderma* seçildi. Antibakteriyal test sonuçları Tablo 3 de verilmiştir. Dioksim ligand (H_2L) ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin tamamının her iki türe karşı aktivite gösterdiği belirlendi. Cu(II),

Ni(II), Co(II) komplekslerinin aynı şartlar altında dioksim ligandından daha yüksek aktivite gösterdiği belirlendi. Antimikrobiyal aktiviteyi mukayese etmek için standart olarak Ciprofloksin kullanıldı. Ligand ve komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerinin standartdan daha düşük olduğu gözlemlendi. Aynı zamanda metal tuzlarının da biyokimyasal aktiviteleri de test edildi ve bunların aktivitelerinin çok düşük olduğu gözlemlendi (Karaböcek, 2011).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen ligandlar ve bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlar uluslararası dergide yayımlanmıştır (Karaböcek, 2011).

Son yıllarda aktif bölgelerinde metal iyonları içeren proteinler biyosistemlerdeki fonksiyonları açısından oldukça ilgi çekmişlerdir. En detaylı incelenmiş bakır proteinleri olan hemosiyanin ve tirozinaz sırasıyla oksijen taşınmasında ve tirozinin oksidasyonu için O₂ 'ni aktifleştirmektedir. Bu nedenle oksijen taşıyan proteinlere model olabilecek veya yerine geçebilecek 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 kompleks bileşikler 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 gevsemeyi 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 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 spektroskopik yöntemlerle yapısı belirlenen ligand ve komplekslerinin antibakteriyal aktivitelerini test etmek için bakteri olarak gram-pozitif bakteri (*S. aureus*), gram-negatif bakteri (*E. coli*) ve mantar olarak *A. Niger* ve *Trichoderma* seçildi. Antibakteriyal test sonuçları Tablo 3 de verilmiştir. Dioksim ligand (H_2L) ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin tamamının her iki türe karşı aktivite gösterdiği belirlendi. Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin aynı şartlar altında dioksim ligandından daha yüksek aktivite gösterdiği belirlendi. Antimikrobiyal aktiviteyi mukayese etmek için standart olarak Ciprofloksin kullanıldı. Ligand ve komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerinin standartdan daha düşük olduğu gözlemlendi. Aynı zamanda metal tuzlarının da biyokimyasal aktiviteleri de test edildi ve bunların aktivitelerinin çok düşük olduğu gözlemlendi (Karaböcek, 2011).

Sonuç olarak sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar mümkündür.

6. KAYNAKLAR

- Ahmad, I., Mehmood, Z. and Mohammed, F., 1998. Screening of some Indian medicinal plants for their antimicrobial properties. J. Ethnopharmacol., 62, 183–193.
- 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.
- 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.
- 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 CuIIIM [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.
- 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.
- Carlos, D.D. ve David, A., 1972. Oximes as Accelerators for the Amine Curing of Epoxy Resins, Amer.Pat.N:370 34 97 (Chem.Abs.78,30843e,1973).
- 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
- Constantinos, J.M., Stamatatos, T.C. ve Perlepes, S.P., 2005. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes, Polyhedron, 25, 134–194.
- Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., 1988. Advanced Anorganic Chemistry, 1.
- Deveci, P., 2006. Yeni Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- 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.

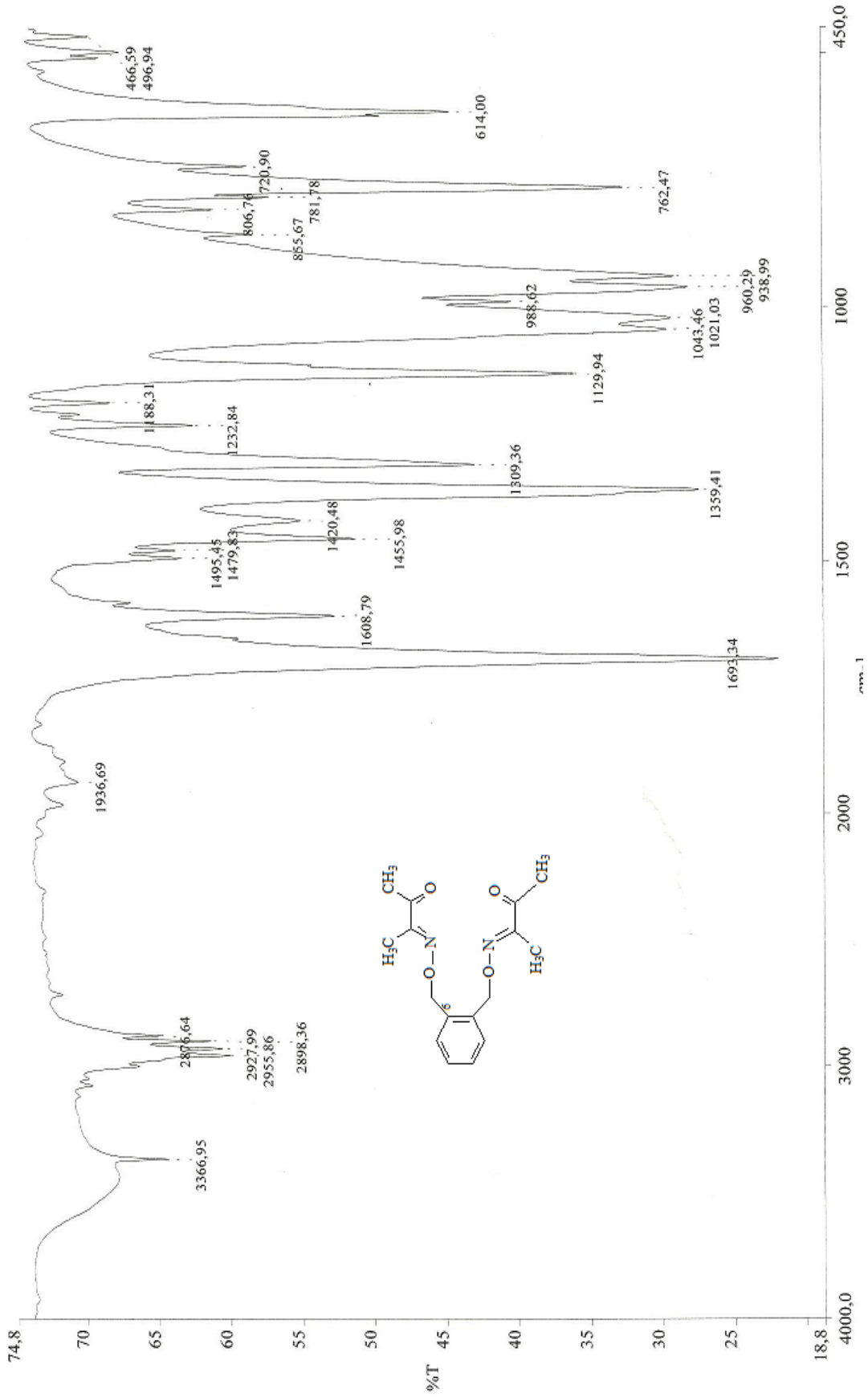
- Esen, R.E., 2002. Bazı vic-dioksimlerin Sentezi ve Bunların Mangan (II) Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- Goodisman, J., Kirk, C. ve Dabrowiak, J. C., 1997. Kinetic Analysis of Drug Cleavage of Closed-Circular DNA, Biophysical Chem., 69, 249-268.
- Gup, R., 2006. New Unsymmetricalvic-Dioxime Bearing Salicylaldehyde 4-Amino benzoyl hydrazone and Its Homo- and Heterotrinnuclear Complexes with Copper(II) and Nickel(II) Ions., Russian Journal of Coordination Chemistry, 32,2, 99–108.
- 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., 1998. Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Hall, C.D., Sachsinger, N. ve Steed, W.J., 1998. Redox-active Schiff Base Ligands, Journal of Organometallic Chemistry, 561, 202-219.
- Hall, I.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.
- Hezar. B., 1979. Genel Kimya, 4, Akademi Ltd, Trabzon.
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nikel/> Nikel 7 Ağustos 2012.
- 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.
- Karaböcek. N., Armutcu, M., Karaböcek, S., Tanak, H., Işık, Ş. ve Başkan, O., 2011. Synthesis and Structural and Biochemical Activity studies of Dioxime Ligand and Its Mononuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) Complexes, Synthesis. and React. in Inorg. Metal-Org. and Nano-Met. Chem. 41, 1249-1256.
- 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.

- 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., Suzuki – Sunagawa, H., Ishikawa, Y. ve Kasuya, A., 1997. Inhibition of HIV-1 Protease by Oxim Derivatives, Biochemical and Biophysical Research Communication, 230, 557-561.
- Koraiem, A.I.M., Abd El-Aal R.M. ve Deen N.M.S., 2006. The Use of N-Bridgehead Heterocyclic Indolizinium Ylide in The Synthesis Of Aza-Cyanine Dyes, Dyes and Pigments, 68, 235-242.
- Kukushkin, V.Y., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K. ve Kinoshita, I., 1997. Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximato Platinum(II) Species Providing the Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks, and Cages, Inorganic Chemistry, 36,27, 6157-6165.
- Kuse, S., Motomizu, S. ve Töe, K., 1974. O-Diketonedioxime Compounds as Analytical Reagents for the Spectrophotometric Determination of Nickel, Analytica Chimica Acta, 70, 65.
- Küçükdumlu, A., 2010. Bazı Oksim ve Schiff Bazları ile metal Komplekslerinin İncelenmesi , Doktora Tezi, KTÜ Fen Bil. Enstitüsü, Trabzon.
- Lagner, A.L., 1975. Cantarow and Trumper Clinical Biochemistry, Seventh Edition, W.B. Saunders Company, Philadelphia, USA.
- 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.
- Lippard, S. J. ve Berg, J. M., 1994. Principles of Bioinorganic Chemistry, Kelly, A., University Science Books, USA.
- 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.

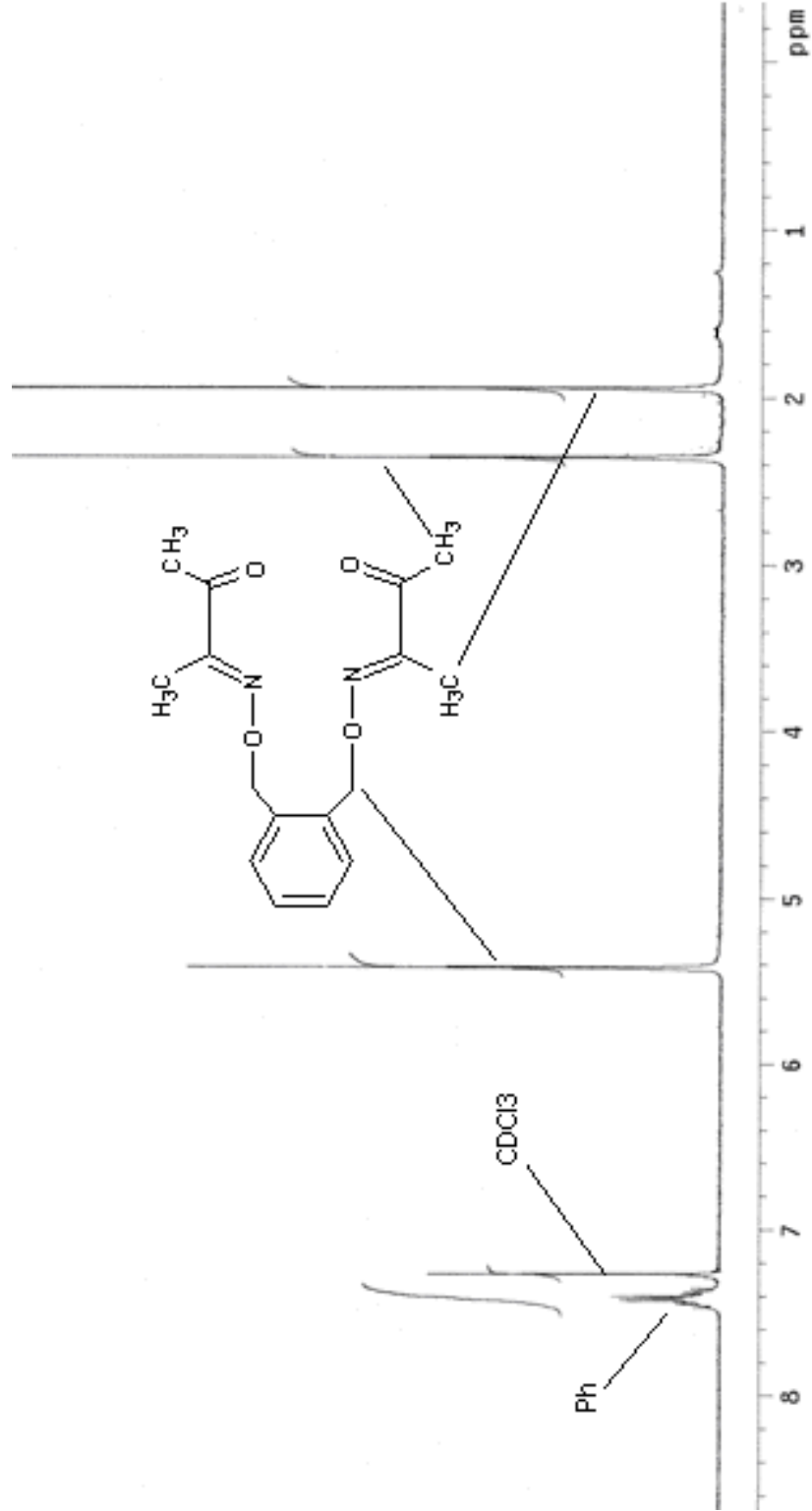
- Mokhir, A., Kramer, R., Voloshin, Y.Z. ve Varzatskii, O.A., 2004. Synthesis and DNA Binding Properties of Dioxime-peptide Nucleic Acids Bioorg.- Med. Chem. Let., 14, 2927-2930.
- Mortimer, C.E., 1979. Chemistry, 1, Litton Educational Publishing, London.
- Munde, A. S., Jagdale, A. N., Jadhav, S. M. and Chondhekar, T. K. 2009. Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes of Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Ligand. J. Korean Chem. Soc., 53, 407-414.
- Nakamoto, K. ve Mccarty, P.J., 1968. Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, Wiley., New York.
- 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.
- Petrucci R.H. ve Harwood W.S., 1995. General Chemistry, 792-893.
- Prushan, M.J., 2001. Thioether-oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II), Doktora Tezi, Drexel University, Philadelphia.
- Purtaş, F., 2006. Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- 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.
- Saha B.G., 1992. Fundamentals of Nuclear Pharmacy, Fourth Edition, Springer Verlag.
- Serin, S., 1980. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Silverstein, R.M., Bassier, G.C. ve Morrill, T.C., 1981. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fourth Edition, John Wiley, Canada.
- 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.

- Tekeli, S., Kahya, E. ve Dosay, M., 2001. Bilim Tarihine Giriş, Nobel Basımevi, Ankara.
- Tunalı, N.K. ve Özkar S., 1993. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara
- Ungnade, H.E., Fritz, G. ve Kissinger, L.W., 1963. Structure and Physical Properties of Glyoximes, Tetrahedron, 19, 235-248.
- Woods, G. L., Brown-Elliott, B. A., Desmond, E. P., Hall, G. S., Heifets, L., Pfyffer, G. E., Ridderhof, J. C., Wallace, R. J., Warren, N. C. and Witebsky, F. G. 2003. Approved Standard. NCCLS document M24-A.
- www.teknolojikarastirmalar.com Kobalt 12 Temmuz 2012.
- Yakuphanoglu, F. ve Sekerci, M., 2005. Determination of The Optical Constants of Co(II) Complex of Schiff Base Obtained from 1,8-Diaminonaphthalene Thin Film by Infrared Spectra, Journal of Molecular Structure, 751, 200-203.
- 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.

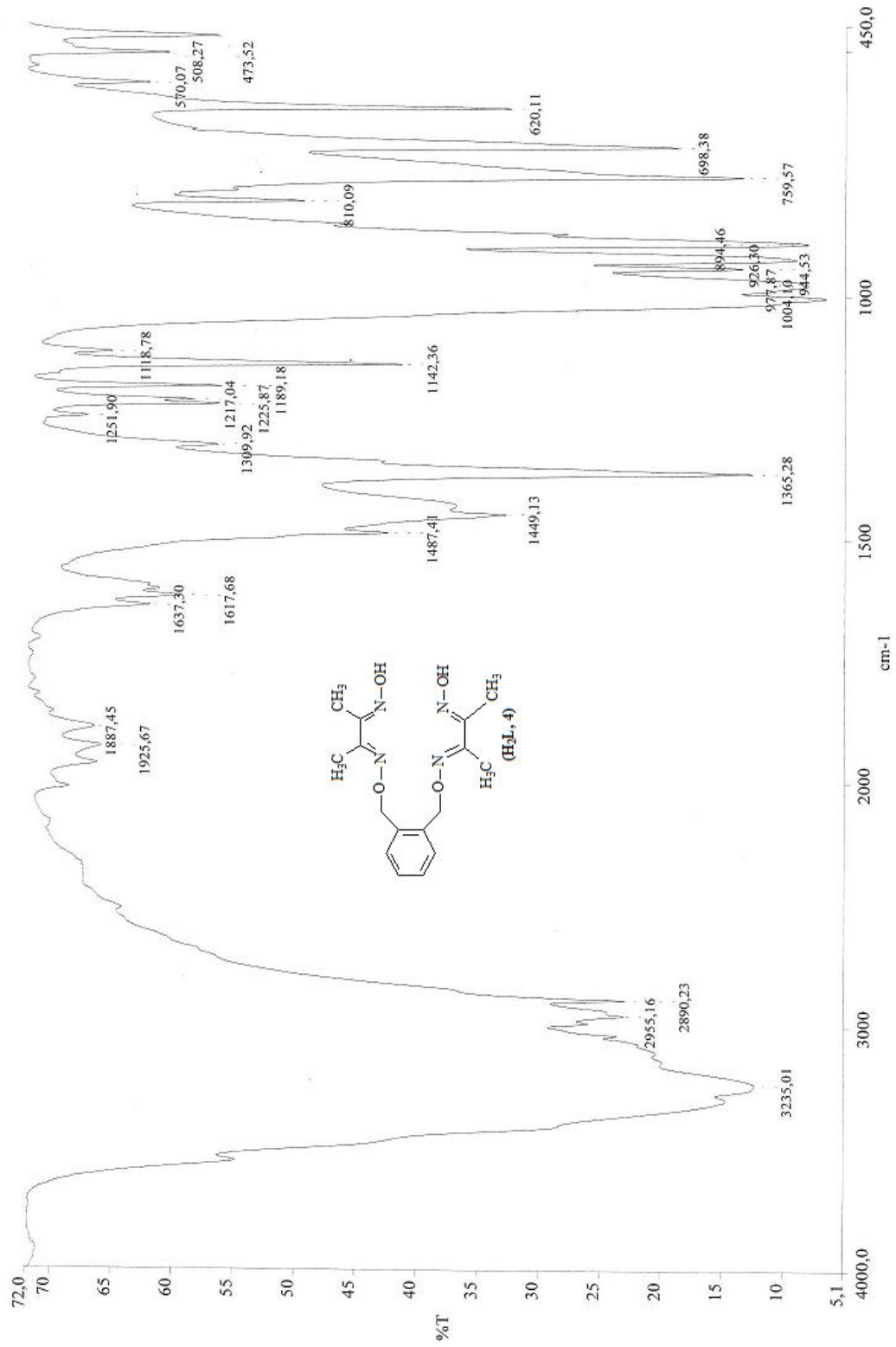
7. EKLER

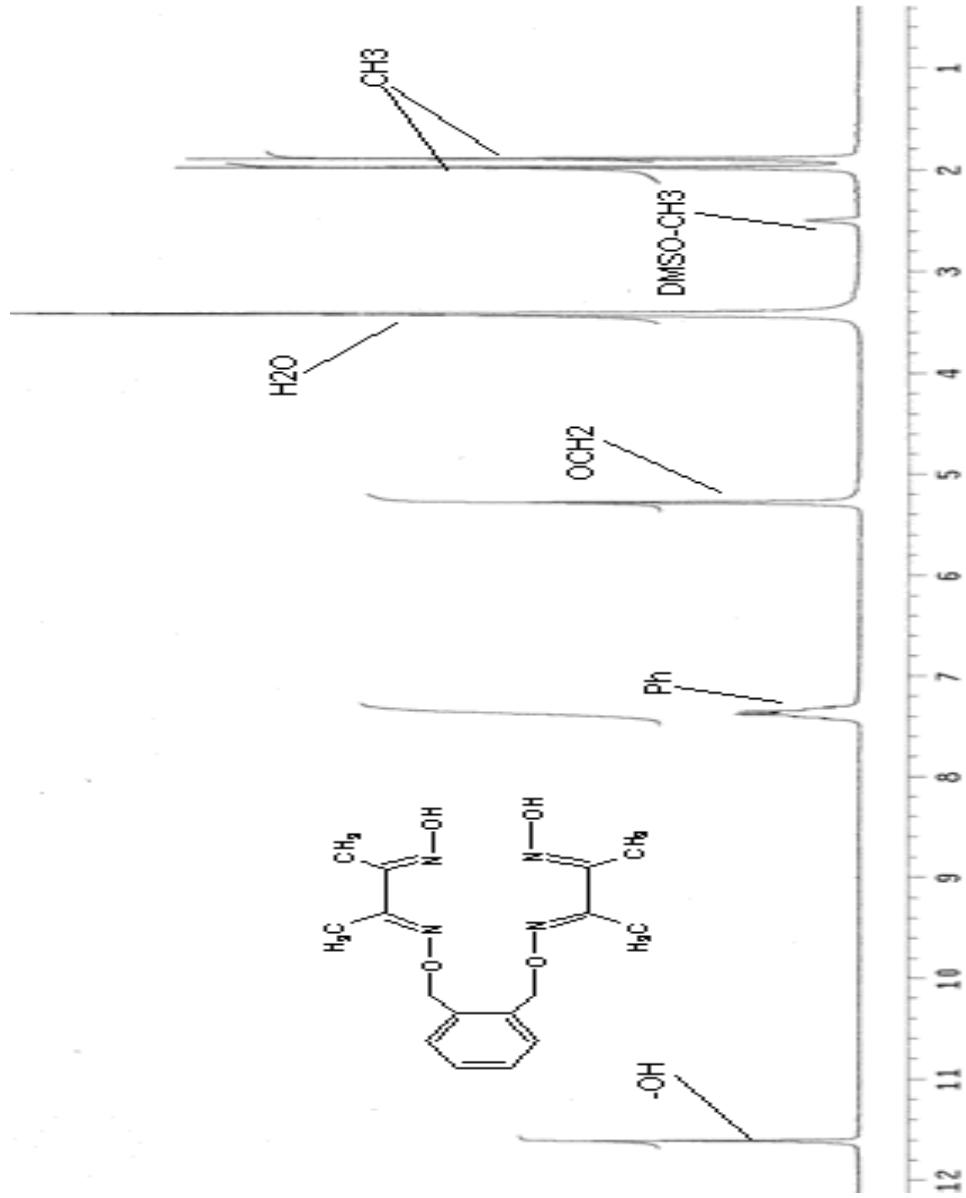


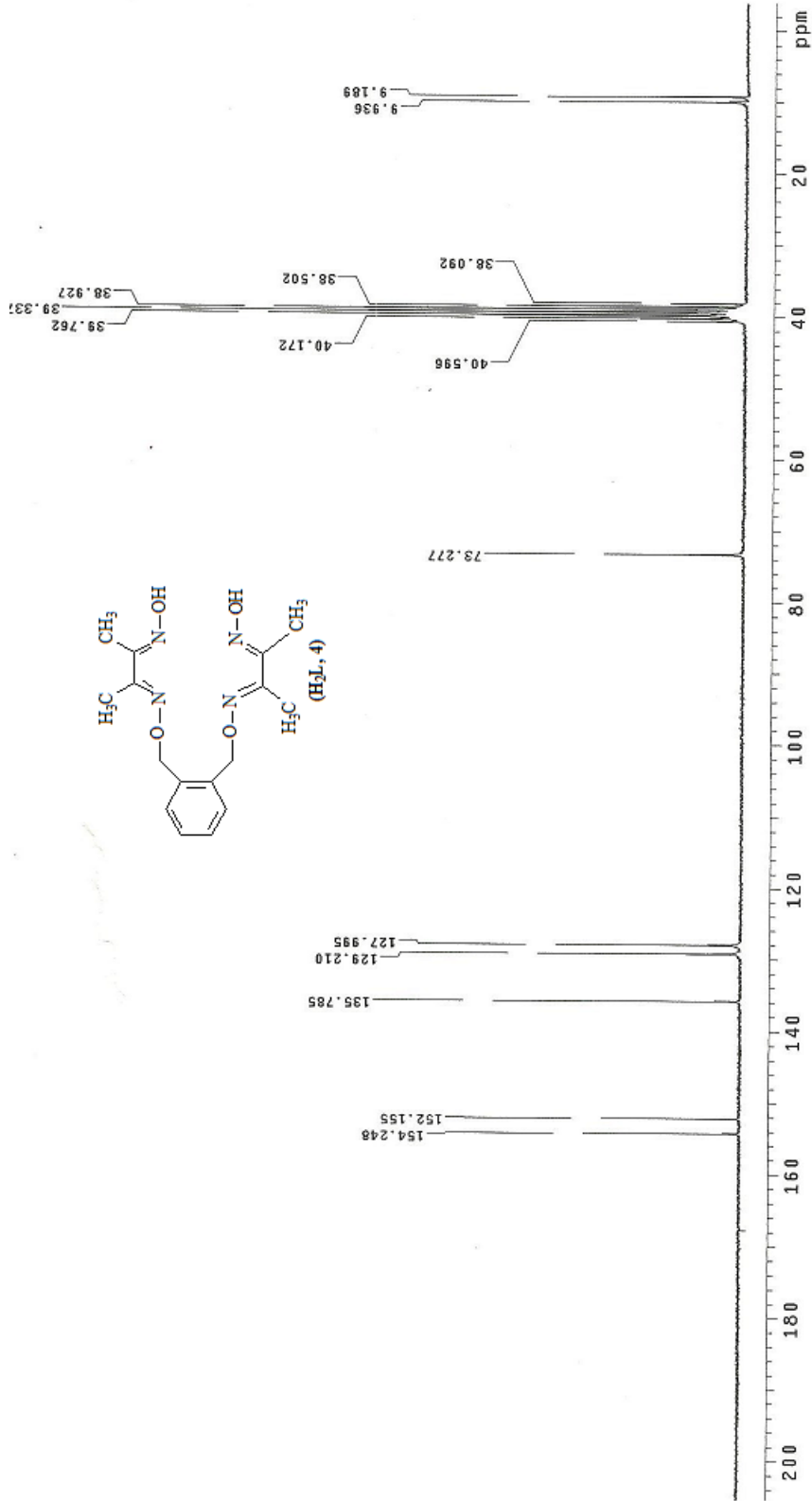
Ek Şekil 1. (2E,2'E)-butan-2,3-dion 2,2'-[O,2'-[1,2-fenilen bis(metilen)]oksim} (3) (Dion) bileşiğinin IR spektrumu (cm⁻¹)



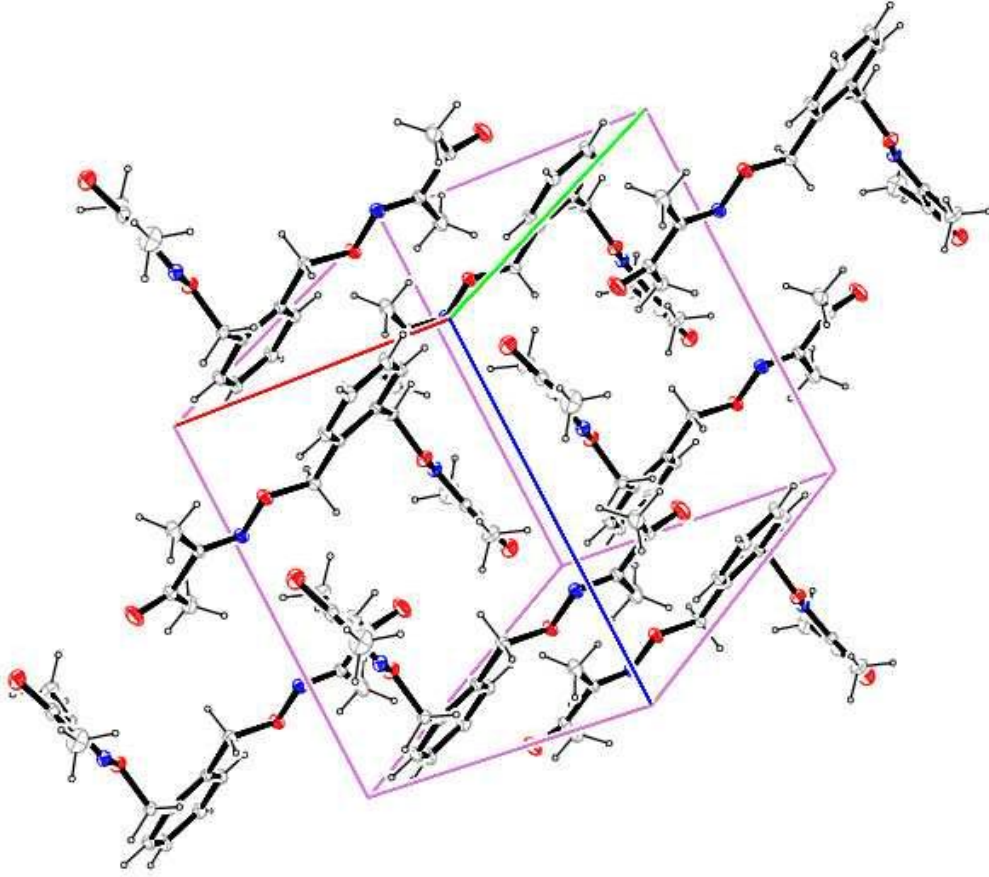
Ek Şekil 2. Dion (**3**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

Ek Şekil 3. Dioksim Ligandının (H₂L, 4) IR spektrumu

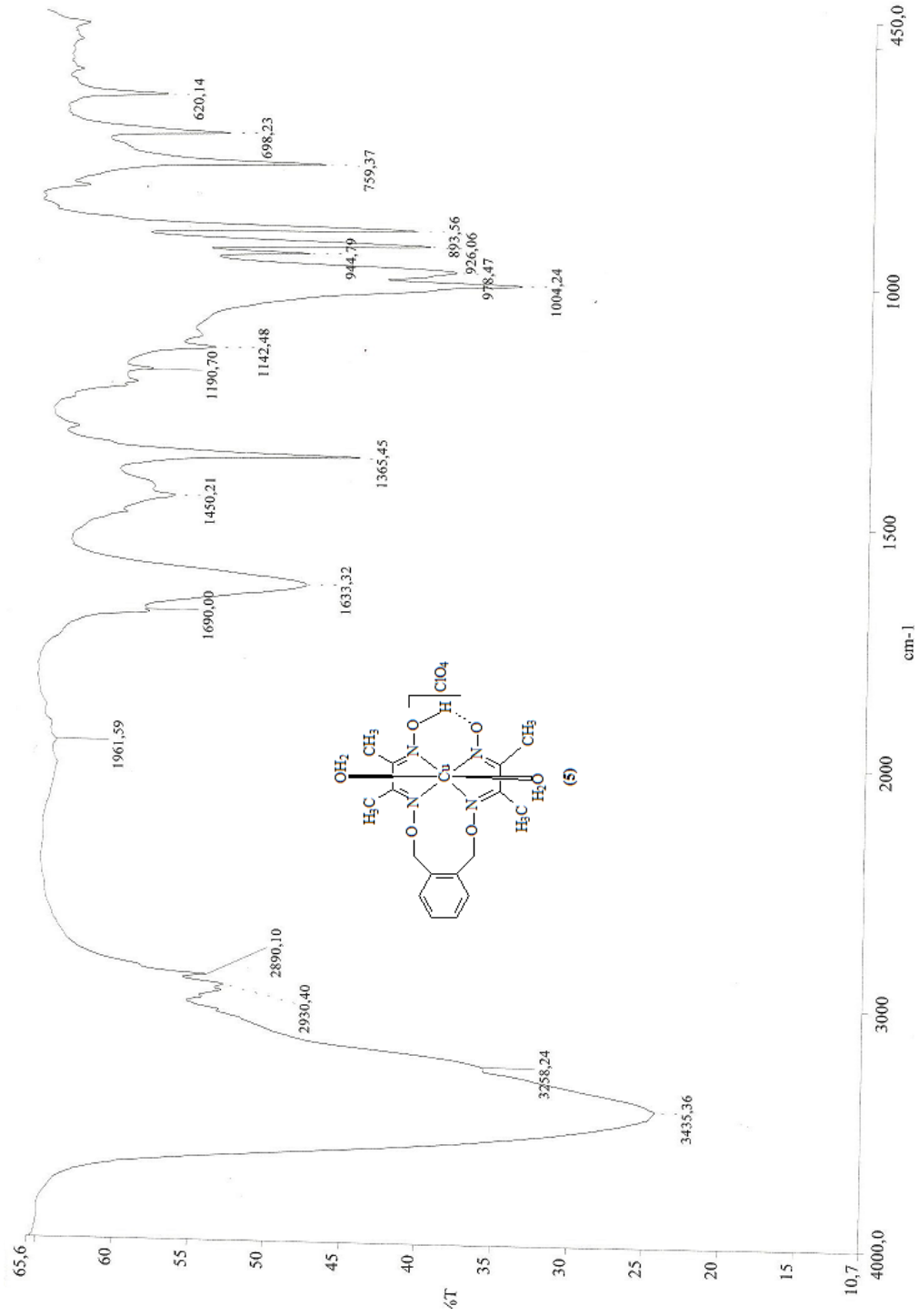
Ek Şekil 4. Dioksım Ligandının (H_2L , **4**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



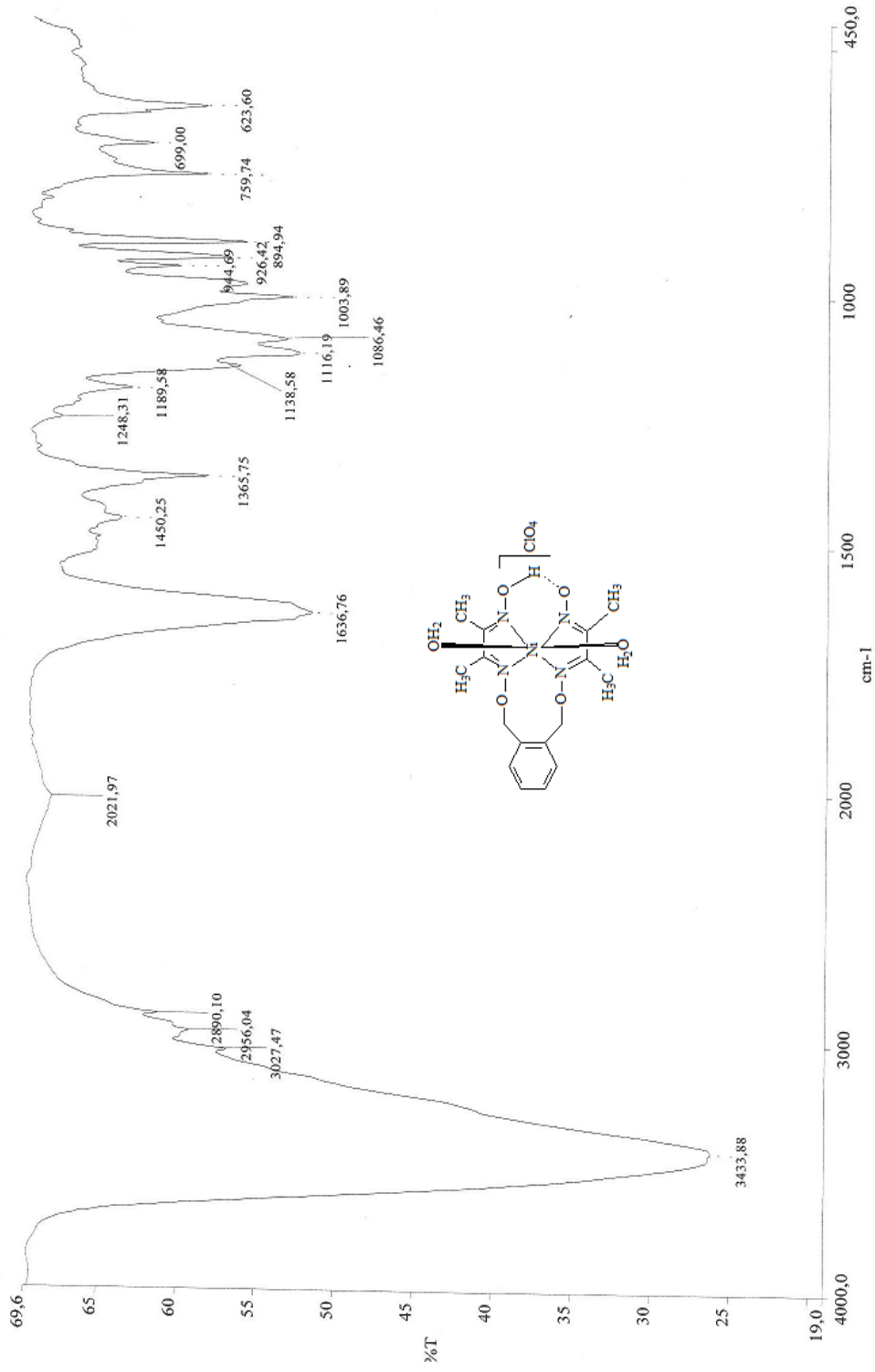
Ek Şekil 5. Dioksim Ligandının (H_2L , **4**) ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



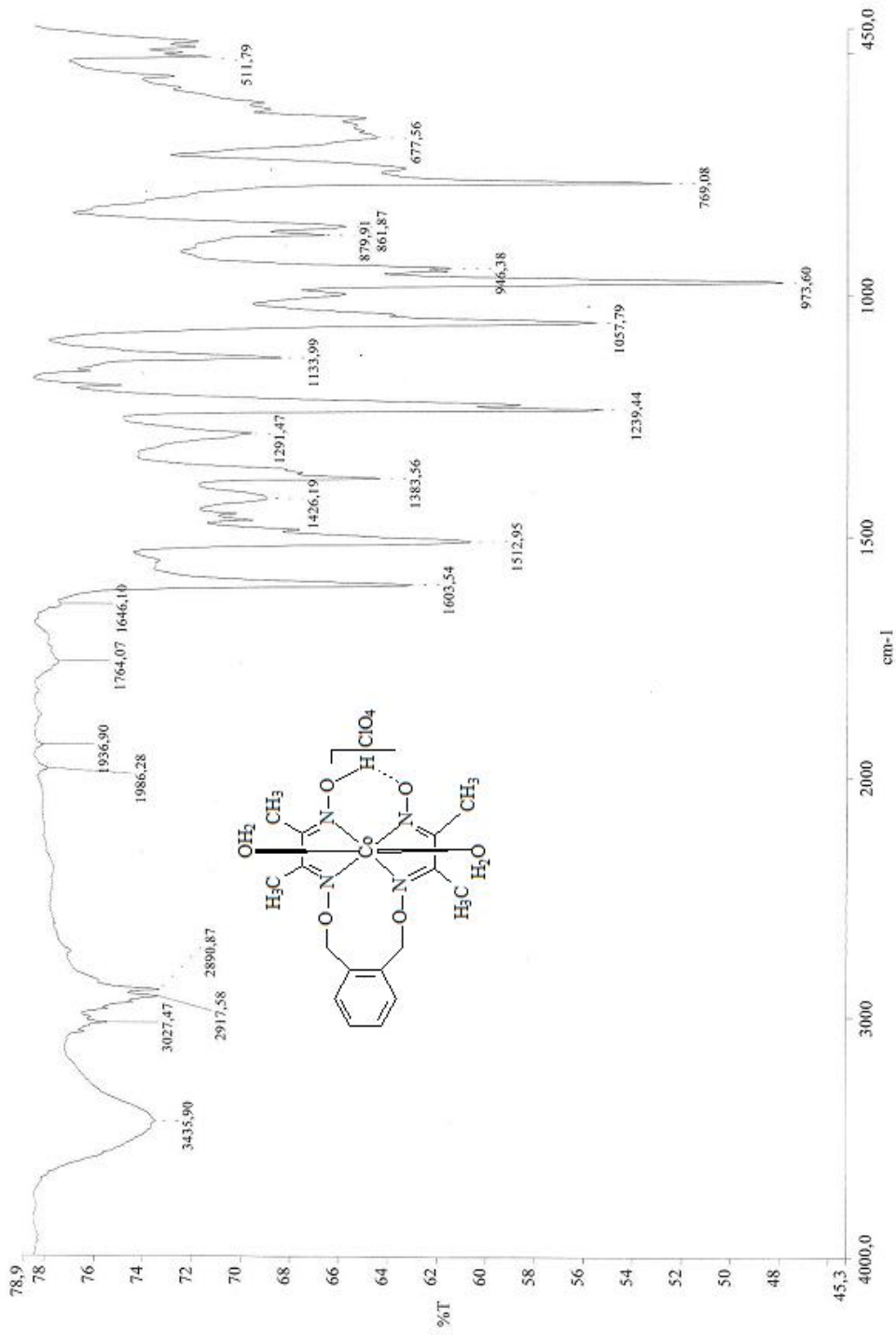
Ek Şekil 6. Dion(3) bileşiğinin paket diyagramı(X-ray verilerinden)



Ek Şekil 7. Bakır(II) kompleksinin (5) IR spektrumu



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



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

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2009' da Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2009 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalında Yüksek Lisansa başladı. Yabancı Dili İngilizcedir.