

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TETRA((1-HİDROKSİMİNO-METİLNAFTALEN-2-İLOKSİ)METİL)ETEN VE
HOMO-DİNÜKLEER METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU

Murat ERMAN

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Kerim SERBEST

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI

RİZE- 2011

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

TETRA((1-HİDROKSİMİNO-METİLNAFTALEN-2-İLOKSİ)METİL) ETEN VE HOMO-DİNÜKLEER METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU

Murat ERMAN
YÜKSEK LİSANS

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 17/06/2011

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 05/07/2011

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kerim SERBEST

Jüri Üyesi: Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Fatih YILMAZ

Enstitü Müdürü: Doç. Dr. Fatih YILMAZ

Rize, 2011

K. Serbest
I. Degirmencioğlu
F. Yılmaz


ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren, tüm bilgi ve deneyimlerini önüme sunan değerli tez hocam Doç. Dr. Kerim Serbest 'e şükranlarımı sunuyorum.

Bütün çalışmalarım boyunca maddi ve manevi olarak desteğini her zaman hissettiğim Prof. Dr İsmail Değirmecioğlu'na, Y.Doç. Dr. Mustafa Er'e, ayrıca Rize Üniversitesi Kimya Bölümünün değerli öğretim üyelerine ve çalışmalarımda bana hiç bir zaman yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Kaan Karaoğlu'na, yüksek lisans öğrencisi Bayram Dural'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 1007T383 numaralı proje olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna teşekkür ederim.

Ayrıca beni bugünlere getirmek için büyük emek sarf eden, özverileriyle ve varlıklarıyla en büyük desteğim olan çok değerli rahmetli babam Şerafettin Erman'a ve annem Fatma Erman'a, tüm yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana sabır göstererek telkinlerde bulunan, sevgi ve desteklerini her daim esirgemedi sunan eşim Ayşe Erman, çocuklarım Fatıma Erman, Kübra Erman ve Şerafettin Haydar Erman'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Murat ERMAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
SEMBOLLER VE KISALMALAR DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
EK ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Schiff Bazları (İminler).....	4
1.2.1. Schiff Bazları Oluşum mekanizması.....	4
1.2.2. Schiff Bazları Kullanım Alanları.....	6
1.3. Oksimler.....	9
1.3.1. Oksimler ve Genel Özellikleri.....	9
1.3.2. Oksimlerin isimlendirmesi.....	10
1.3.3. Oksim Grubunun Yapısı.....	11
1.3.4. Oksimlerin Eldesi.....	12
1.3.4.1 Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin İle Reaksiyonundan Oksim Eldesi.....	12
1.3.4.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan Oksim Eldesi.....	13
1.3.4.3 Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden Oksim Eldesi.....	13
1.3.4.4 Siyanojen-di-N-oksit ile Oksim Eldesi.....	13
1.3.4.5 Fulmunik Asit ile Friedel - Crafts Tipi Reaksiyonlar Yoluyla Oksim Eldesi.....	14
1.3.4.6 Nitrosolama Yöntemiyle Oksim Eldesi.....	14
1.3.5. Oksimlerin Kullanım Alanları.....	15
1.3.6. Oksim komplekslerinde bağlanma şekilleri.....	17
1.3.7. Oksimlerin reaksiyonları.....	18
1.3.7.1. Isı etkisi.....	18
1.3.7.2. Nükleofillerle Reaksiyonu.....	19

1.3.7.3.	Asitlerle Reaksiyon	19
1.3.7.4.	Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu.....	19
1.3.7.5.	Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu	20
1.3.7.6.	Klorlama	20
1.3.7.7.	İndirgenme Reaksiyonu.....	20
1.3.7.8.	Yükseltgenme Reaksiyonu	20
1.3.7.9.	Beckman Çevrilmesi	21
1.3.8.	Oksimlerin Kompleksleri	21
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
2.1.	Kimyasallar	25
2.2.	Cihazlar	25
2.3.	Ligand Sentezi.....	25
2.3.1.	2,2'-[2,3-bis(1-formil-2-naftiloksimetil)but-2-en-1,4-diildioksi]bis(naftalen-1-karbaldehit), (3) 'ün hazırlanması	25
2.3.2.	2,2'-[2,3-bis(naftalen-1-karbaldehitoksim)but-2-en-1,4-diildioksi]bis(naftalen-1-karbaldehit oksim), H ₄ L, (4)'ün hazırlanması.....	26
2.4.	Tetraoksim H ₄ L, (4)'ün komplekslerinin sentezi.....	26
2.4.1.	[Cu ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂],(4a) Kompleksinin Sentezi.....	26
2.4.2.	[Ni ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂], (4b) Kompleksinin Sentezi.....	27
2.4.3.	[Zn ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂], (4c) Kompleksinin Sentezi.....	27
3.	BULGULAR	29
4.	TARTIŞMALAR.....	35
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	38
	KAYNAKLAR	39
	EKLER.....	43
	ÖZGEÇMİŞ.....	58

ÖZET

Tetra((1-hidroksiiminometilnaftalen-2-iloksi)metil)eten (THİMNİOME), H₄L, 2-hidroksi-1-naftaldehit, tetra(bromometil) eten ve hidroksilamin hidroklorit reaktifleri kullanılarak iki adımda sentezlendi. DİMNİOM ve dinükleer metal komplekslerinin karakterizasyonu elementel analiz, IR, ¹H- ve ¹³C NMR, UV-vis, kütle spektroskopisi (ESI), molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile yapıldı.

Tetraoksim ligandı (THİMNİOME)'nın elde edilen veriler ışığında, her bir metale iki eterik oksijen, iki azometin (C=N) azotu ve aksiyal perklorat oksijeni üzerinden koordine olmak sureti ile yalancı kare piramit geometride homo- dinükleer Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri oluşturduğu gösterilmiştir.

Molar iletkenlik ölçümleri komplekslerin elektrolit olmayan doğasını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Tetraoksim, homo-dinükleer metal kompleksleri, sentez, karakterizasyon, özellikler

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF TETRA ((1-HYDROXYIMINO-METHYLNAPHTHALEN-2-YLOXY)METHYL) ETHENE AND ITS HOMO-DINUCLEAR METAL COMPLEXES

Tetra((1-hydroxyiminomethylnaphthalen-2-yloxy)methyl)ethene (THIMNYOME), H_4L , was synthesized by the agents of 2-hydroxy-1-naphtaldehyde, tetra(bromomethyl) ethene and hydroxylamine hydrochloride in two steps. Characterization of THIMNYOME and its dinuclear complexes was made by elemental analyses, IR, 1H - and ^{13}C NMR, UV-vis, electrospray ionisation mass spectra, molar conductivities and magnetic susceptibility measurements.

In the light of these results, it was suggested that the ligand coordinate to each metal atom by the two ether oxygen, two nitrogen atoms of oxime imine (C=N) and an axial oxygen of perchlorate to form pseudo square-pyramidal complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II).

Molar conductivity measurements reveal that all the complexes are non-electrolytes.

Keywords: Tetraoxime, Homo-dinuclear metal complexes, Synthesis, Characterization, Properties

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMF	: N,N-dimetil-formamit
UV	: Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
THİMNİOME	: Tetra((1-hidroksiiminometilnaftalen-2-iloksi)metil)eten

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Hemoglobin(a) ve klorofil-a'nın (b) yapısı.....	2
Şekil 2.	B ₁₂ Vitamininin Kimyasal Yapısı.....	3
Şekil 3.	Köprülü koordinasyon bileşiği yapısı.....	3
Şekil 4.	Schiff Bazları Oluşum mekanizması	5
Şekil 5.	İmin oluşum mekanizması.....	5
Şekil 6.	Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri	8
Şekil 7.	<i>syn</i> - ve <i>anti</i> - ön ekleri ile oksimlerin adlandırılması	10
Şekil 8.	<i>anti</i> - ve <i>amphi</i> - formlarının e.n. karşılaştırılması.....	11
Şekil 9.	Oksim ve Nitron Yapısı.....	11
Şekil 10.	Aseton oksimde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları	12
Şekil 11.	Aldehit ve Ketonların Hidroksil Aminle Reaksiyonundan Oksim Eldesi.....	12
Şekil 12.	Ketiminlerden Oksim Eldesi.	13
Şekil 13.	Kloralhidrat ve Hidroksilamin Hidroklorürden Oksim Eldesi	13
Şekil 14.	Siyanojen-di-N-oksit ile Oksim Eldesi.....	14
Şekil 15.	Fulmünik Asit ile Friedel - Crafts Tipi Reaksiyonlar yoluyla Oksim Eldesi.	14
Şekil 16.	Nitrosolama reaksiyonu ile Oksim Eldesi.....	14
Şekil 17.	Oksimlerin Bağlanma Şekilleri.....	18
Şekil 18.	Oksimlerin ısı etkisiyle ayrışması.....	18
Şekil 19.	Oksimlerin Fenil Hidrazin ile Reaksiyonu	18
Şekil 20.	Aldoksimlerin Asitlerle reaksiyonu.....	19
Şekil 21.	Oksimlerin Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu.....	19
Şekil 22.	Oksimlerin Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu.....	20
Şekil 23.	Aldoksimlerin normal klorlanması.....	20
Şekil 24.	Oksimlerin İndirgenme Reaksiyonu	20
Şekil 25.	Oksimlerin Yükseltgenme Reaksiyonu	21
Şekil 26.	Oksimlerin Beckman Çevrilmesi Reaksiyonu.....	21
Şekil 27.	Mono oksimlerde bağlanma tipleri.....	22
Şekil 28.	Dioksimlerde Bağlanma Tipleri.	23
Şekil 29.	Oksimlerin yapısı.....	23
Şekil 30.	<i>vic</i> - dioksimlerin metal komplekslerinin genel görünüşleri.....	23

Şekil 31. Tetraaftaldehit ve Tetraoksim Ligandının Sentez Şeması.....	26
Şekil 32. 2,2'-[2,3-bis(naftalen-1-karbaldehitoksim)but-2-en-1,4-diildioksi bis (naftalen-1-karbaldehit oksim), H ₄ L, (4)'ün sentezi.....	26
Şekil 33. Tetraoksim, H ₄ L Komplekslerinin Önerilen Yapıları .	29

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

Ek Şekil 1.	Tetranafthaldehit bileŐiŐinin IR spektrumu.....	44
Ek Şekil 2.	Tetranafthaldehit bileŐiŐinin ¹ H NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	45
Ek Şekil 3.	Tetranafthaldehit bileŐiŐinin ¹³ C NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	46
Ek Şekil 4.	Tetranafthaldehit bileŐiŐinin k \ddot{u} tle spektrumu.....	47
Ek Şekil 5.	THİMNİOME'un IR spektrumu.....	48
Ek Şekil 6.	THİMNİOME'un ¹ H NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	49
Ek Şekil 7.	THİMNİOME'un ¹³ C NMR spektrumu	50
Ek Şekil 8.	THİMNİOME'un k \ddot{u} tle spektrumu.....	51
Ek Şekil 9.	Cu(II) kompleksinin k \ddot{u} tle spektrumu.....	52
Ek Şekil 10.	Cu(II) kompleksinin IR spektrumu.....	53
Ek Şekil 11.	THİMNİOME ve Cu(II) kompleksinin IR spektrumlarının bir aradag \ddot{u} sterimi ve hidrojen bağları.....	54
Ek Şekil 12.	Ni(II) kompleksinin k \ddot{u} tle spektrumu.....	55
Ek Şekil 13.	Ni(II) kompleksinin IR spektrumu.....	56
Ek Şekil 14.	Zn(II) kompleksinin IR spektrumu.....	57

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Schiff bazı ligandlarının DMSO-d ₆ 'daki ¹ H/ ¹³ C - NMR spektral verileri (ppm)..	31
Tablo 2. Zn (II) Kompleksinin ¹ H/ ¹³ C - NMR spektral verileri (ppm).....	32
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel ve analitik özellikleri	33
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm ⁻¹).....	34
Tablo 5. Schiff Bazı Ligandları ve komplekslerinin Elektronik Geçişleri	35

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Geçiş metallerinin organik ligandlarla oluşturdukları koordinasyon bileşikleri, Organik Kimya ile Anorganik Kimya arasındaki sınırları belirsizleştirmiştir [1]. Bir metal iyonuyla elektron verici grupların oluşturduğu koordine kovalent bağ ile meydana gelen bileşikler, koordinasyon bileşikleri olarak adlandırılır [1]. Anorganik Kimya'nın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin önemli bir nedeni, deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlamasını mümkün kılan teorilerin ortaya çıkması ve çok geniş kullanım alanlarıdır. [1].

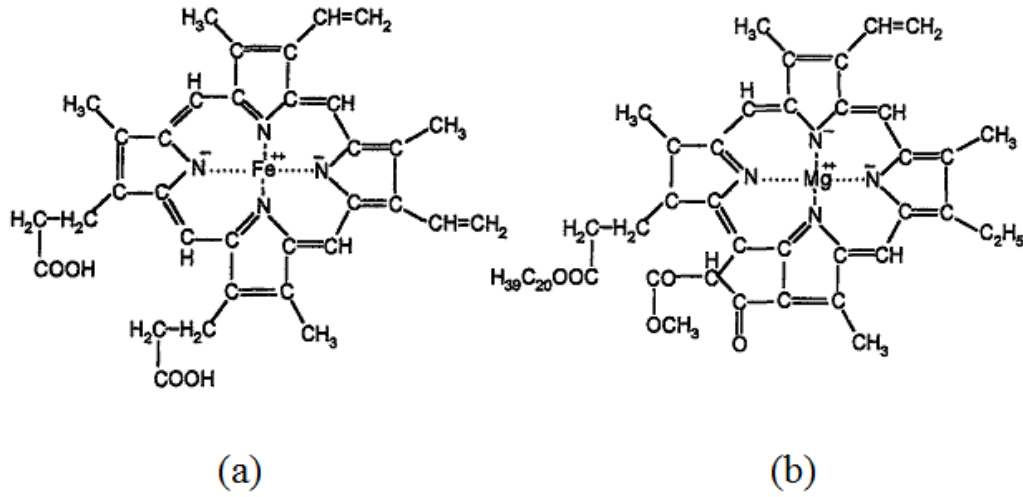
Koordinasyon kimyasına ait ilk bileşik ($\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$) 1798 yılında Tassaert tarafından sentezlenmesine rağmen, önerilen yapı formülleri uzun yıllar tartışılmıştır. Daha sonraki yıllarda Blomstrand ve Jorgensen'in çalışmaları, 1877 yılında ise Arrhenius'un teorileri koordinasyon bileşikleri konusunda yararlı teoriler geliştirmiştir. Ancak bu konuda temel sayılabilecek çalışmalar 1895 yılında Alfred Werner tarafından başlatılmış olup, yapı konusundaki birçok soruya cevap bulunabilmiştir [2, 3].

Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engelleyen valans sayısı 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 açıklanmış 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, instrumental metotlarının 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 [1].

Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının incelenmesi bilim ve tekniğin her alanı açısından önemlidir; çünkü bu bileşiklerin girmediği alan yok gibidir [2].

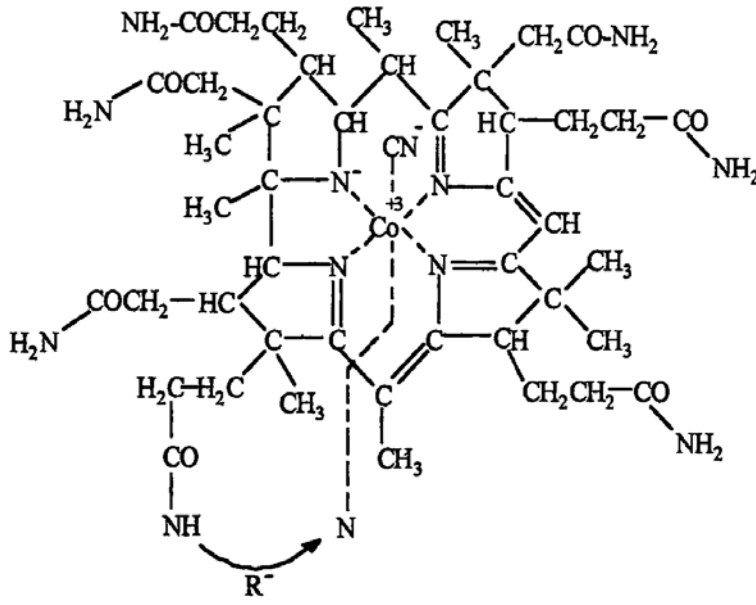
Koordinasyon bileşiklerinin sanayide ve endüstride önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlar gibi birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmaktadır [2–4].

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki HEM'in prostetik grubu bu tür bileşiklere örnektir. Bu yapıda demir, pirol sistemine bağlanarak kompleksleşmiştir. Yine bitkilerde fotosentez olayını kataliz eden ve hayati öneme sahip yeşil pigment klorofil maddesi de bir magnezyum-pirol kompleksidir (Şekil 1).



Şekil 1. Hemoglobin (a) ve klorofil-a (b)'nin yapısı.

Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemiyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. B12 vitamini, canlı sistemlerdeki koordinasyon bileşiklerine verilecek önemli örneklerden birisidir [14] (Şekil 2).



Şekil 2. Vitamin B₁₂'nin kimyasal yapısı.

Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Halen bilinen ligandların çok sayıda olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür. Elektron alan metalin elektron veren ligandlar arasındaki elektron çiftinin oluşturacağı bağ koordine kovalent bağ olup polar kovalent özellik gösterir.

Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu veya merkez atomu elektron verici atoma sahip olan grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen bileşiklere kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren liganda iki veya daha fazla donör özelliğe sahip atom varsa halka meydana gelebilir. Meydana gelen bileşiğe şelat bileşiği veya sadece şelat olarak adlandırılabilir [13]. Metal iyonu ile şelat (halka) yapan ligandlara şelat teşkil edici denir. İki dişli ligandlar şelat oluşturabildikleri gibi köprülü koordinasyon bileşikleri de meydana getirebilirler (Şekil 3).



Şekil 3. Köprülü koordinasyon bileşiği yapısı.

Kompleks bileşiğin teşekkülü esnasında kullanılan Schiff bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, "şelat" denilen halkalı kompleks

bileşikler meydana gelir. Bu bileşiklere "şelat oluşturan bileşikler" denilmektedir. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlemlerde yer almaktadır.

Ligandların donör özelliklerinin bağ teşkilinde önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak değişik kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu sebeple kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için çok çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak, seçilecek yöntem ve teknik büyük ölçüde elde edilmesi istenen bileşiğe bağlıdır [16].

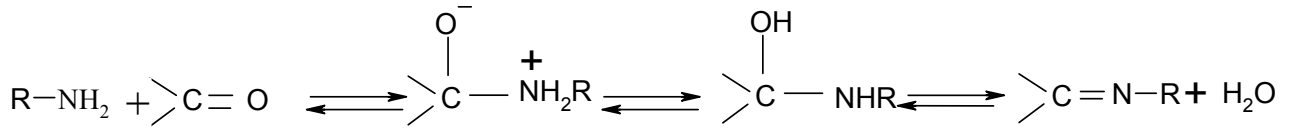
1.2. Schiff Bazları (İminler)

İlk kez 1864'de Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff Bazları (iminler) adı ile bilinen bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri önemli ölçüde incelenmiştir [5, 6].

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. 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 grup tercihen hidroksil grubudur. Schiff bazları $R(Ar)-CH=N-R'$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil/aryl veya alkil süstitüentleridir [7].

1.2.1. Schiff Bazları Oluşum mekanizması

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir (Şekil 4).



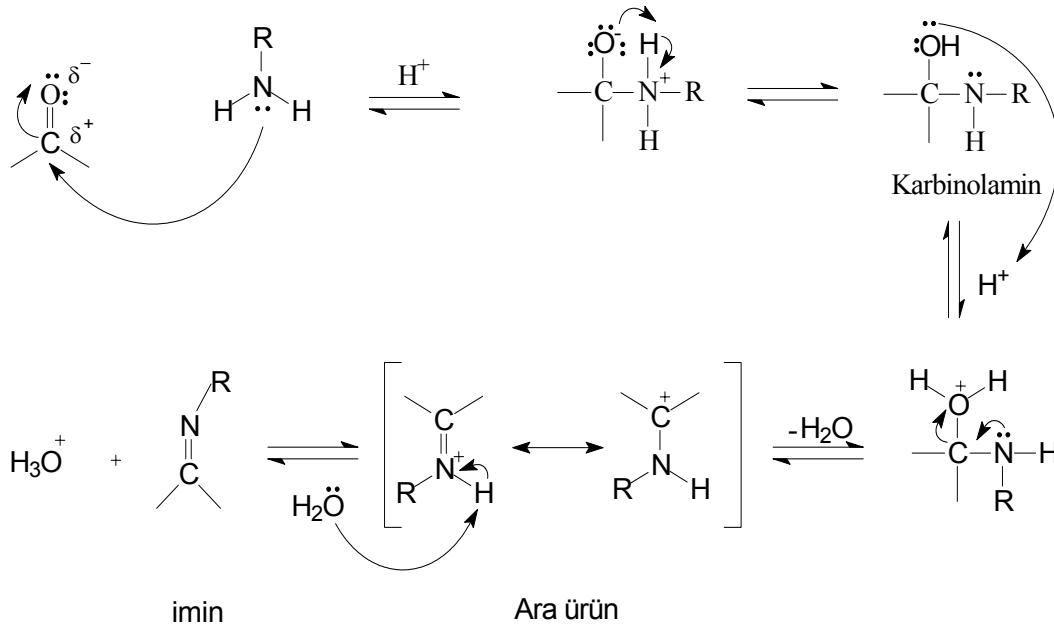
Primer Amin Aldehit veya Keton

Karbinol Amin

Schiff Bazı

Şekil 4. Schiff Bazları Oluşum mekanizması

İmin oluşumu, pH'a bağımlı bir reaksiyondur; çok düşük ve çok yüksek pH'da reaksiyon yavaş gerçekleşmektedir. Şekil 5'de gösterildiği gibi, önerilen mekanizma bir karbinolamin ara ürünü varlığında gerçekleşmektedir. İmin oluşmasının mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamakta, nükleofilik amin kısmi elektronca yoksun karbonil karbonuna katılır, oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve karbinolamin ara ürünü oluşur [17].



Şekil 5. İmin oluşum mekanizması

Mekanizmanın ikinci basamağında, karbinolamindeki, -OH grubu asit tarafından protonlanarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH₂ grubu) çevirir. Suyun ayrılması ile azotta pozitif yük ve okteti tamamlanmış kararlı rezonans yapıda imin oluşmaktadır [17]. Reaksiyonda hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise reaksiyon daha yavaş ilerler, çünkü amin önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür,

çünkü hidronyum iyonu derişimi azalması ile protonlanmış amin alkol derişimi azalmaktadır [18]. Uygun pH'da (pH= 3–5) aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin ve su ayrılması gerçekleşmesi için gerekli asit de vardır.

1.2.2. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

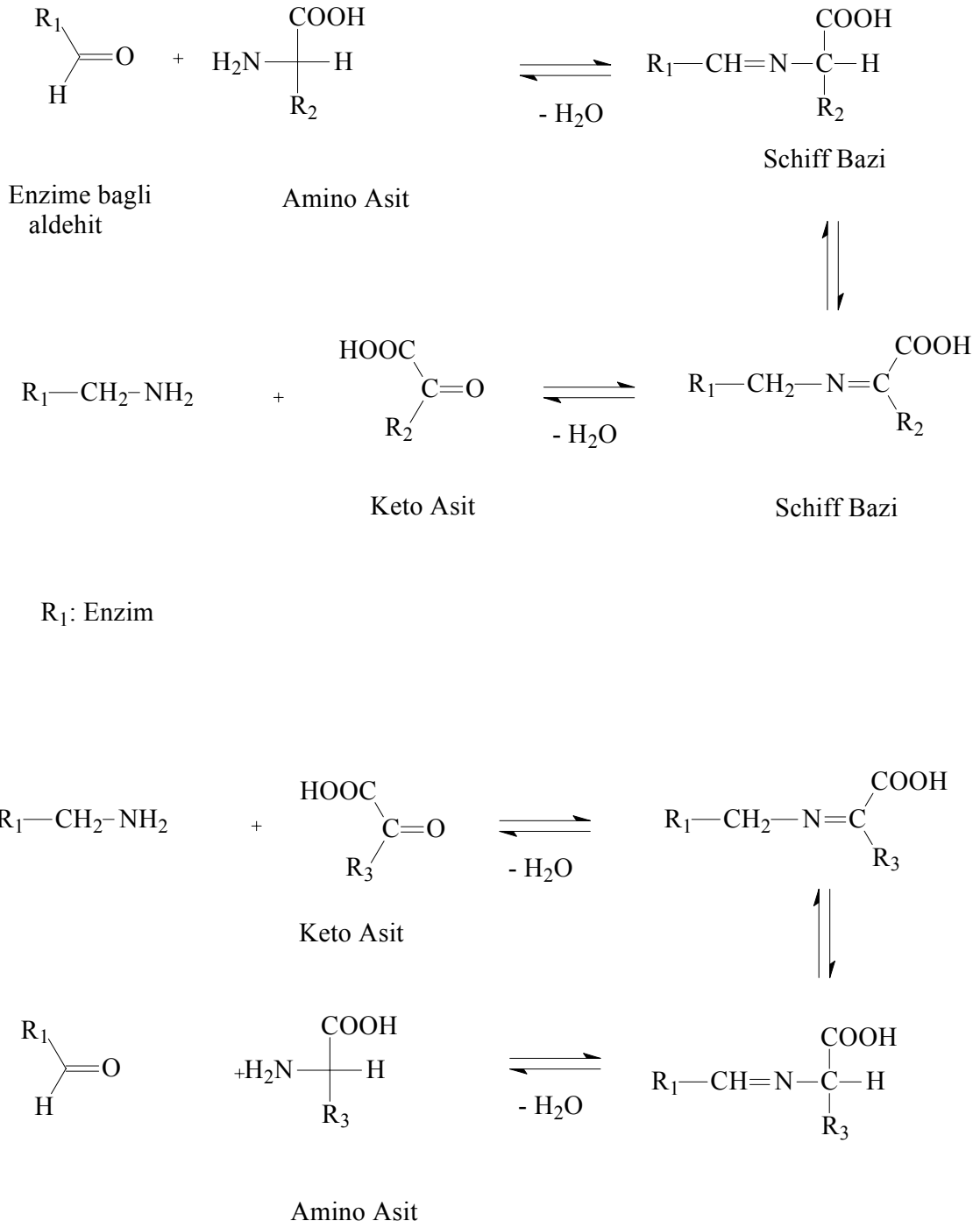
Schiff Bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları, radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik, bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [19].

Genelde renkli maddeler olmaları nedeniyle (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi) boya endüstrisinde geniş kullanım alanlarına sahiptir[8]. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. 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 [21]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları birçok önemli bileşimin (arendiazonyum nitratları, N-arilarenkarboksiamidler, aminler ve siyanoaminler, β-laktamlar, vb.) hazırlanmasında ara üründür [22].

Schiff bazlarıyla hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilirler. Böylece daha karmaşık yapıları aminler de elde edilebilir. Ayrıca salisilaldehitin, etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bildirilmiştir [23].

Tüm bu kullanım alanlarının yanında biyolojik ve yapısal önemlerinden dolayı da üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir. Özellikleri arasında en çok önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Özellikle heterosiklik tiyosemikarbazitler ve onların metal kompleksleri anti tümör, anti bakteriyel ve anti viral aktivite gibi potansiyel tedavi

yöntemlerinde kullanımı için üzerinde çokça çalışılan bileşiklerdir[9, 10]. En ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. α -Amino asitlerin ($RCH(NH_2)COOH$) biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda amino asit içermemesi halinde organizma ihtiyaç fazlası bir amino asidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu amino aside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası amino asidin amino grubu bir keto-aside taşınır. Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon tepkimesinin bir dizi Schiff bazı ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülür (Şekil 6) [25].



Şekil 6. Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri.

1.3. Oksimler

1.3.1. Oksimler ve Genel Özellikleri

(R₁R₂C=NOH) Oksimin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler genel bir isimlendirme olup, taşıdıkları azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil(O-H) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir [11, 12]. Bu nedenle oksimler hem kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde hem de mineral asitlerde çözünürler.

vic- dioksimlerin asidik özelliği monooksimlerden daha kuvvetlidir. Oksimlerde O-H gerilme titreşimleri 3600-3150 cm⁻¹'de, C=N gerilme titreşimleri 1665-1600 cm⁻¹'de ve N-O gerilme titreşimi ise 1100-900 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır.

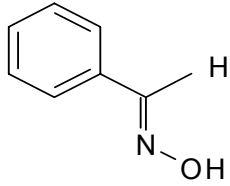
Oksimler genellikle renksiz, orta derecelerde eriyen organik maddelerdir. Suda az çözünürler. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar. Oksimler çok kararlı olmalarına rağmen, uzun sürede ısı ve ışık etkisiyle karbonil ve azotlu organik maddelere bozunurlar.

Oksimlerle ilgili tarihte bilinen ilk çalışma, Tschugaeff tarafından 1905 yılında dimetilglioksimin Ni(II) kompleksinin senteziyle başlamış ve günümüze kadar artarak devam etmiştir. Özellikle dimetilglioksimin Co(III) ile oluşturduğu kompleks, B₁₂ koenzim komplekslerine model bileşik olması sebebiyle, *vic*- dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. 1960 yıllarında bu komplekslerin oluşturduğu sağlam yapının; NaBH₄ gibi indirgeyici maddelerle kobaltın (I) değerliğine kadar, kompleks parçalanmadan, indirgenebilme özelliği, B12 vitamininin ve koenzimlerinin biyokimyasal mekanizmalarının açıklanmasında model bileşik olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Ayrıca *vic*- dioksim metal komplekslerinin, biyolojik aktivite ve yarı iletkenlik özellikleri de rapor edilmiştir.

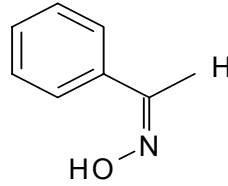
Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve *vic*- dioksimlerden elde edilen kompleksler ayrı bir önem taşır. Oksim bileşikleri; şelat oluşturma, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi harikulade özellikleri ve biyolojik fotokimyasal reaksiyonlardaki özel etkileri ile tanınmaktadırlar. Oksimler; hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır. Tarımda, eczacılıkta son ve ara ürün, antioksidan ve prepolimer reaktifleri olarak kullanılması oksimlerin gelişmekte olan uygulama alanları arasındadır [13].

1.3.2. Oksimlerin isimlendirmesi

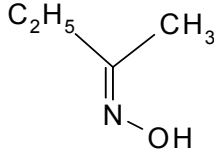
Organik kimyada kullanılan *cis-* ve *trans-* terimleri yerine oksimlerde *syn-* ve *anti-* terimleri kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde *syn-* formunda, H atomu ve OH grubu molekül düzleminin aynı tarafında bulunurlar. Bu iki grup, molekül düzleminin farklı tarafında bulunduğu ise *anti-* formdadır. Şekil 7 (a)'da *syn-* Şekil 7 (b)'de *anti-*-benzaldoksim gösterilmektedir. *cis-*Ketoksimlerde, OH grubu ile keton isminden önce söylenen alkil grubu molekül düzleminin aynı tarafındadır (Şekil 7 (c)). *trans-* ketoksimlerde ise bu gruplar molekül düzleminin farklı tarafında bulunurlar [23] (Şekil 7 (d) ve (e)).



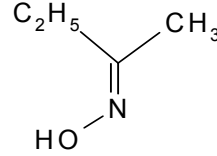
(a) *syn*-benzaldoksim



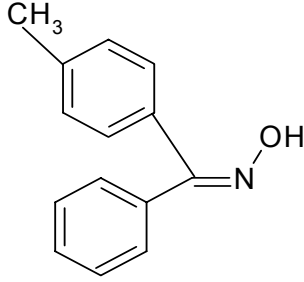
(b) *anti*-benzaldoksim



(c) *cis(syn)*-metil etil ketoksim



(d) *trans(anti)*-metil etil ketoksim

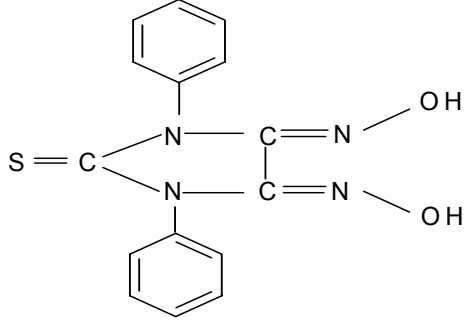


(e) *syn*-p-Tolil fenil ketoksim (Veya *anti*- fenil p-Tolil ketoksim)

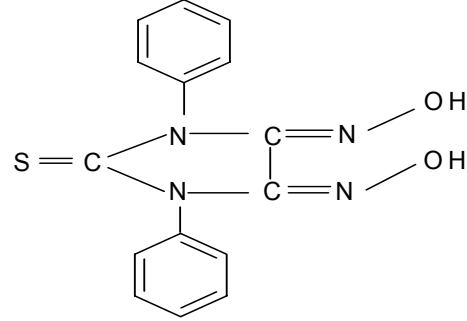
Şekil 7. Oksimlerin *anti-* ve *syn-* ön ekleriyle isimlendirilmesi

Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış, bu alandaki tartışmalı konular ilk kez 1921'de Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur. Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonları kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir [16].

Genellikle *anti*- yapısındaki dioksimler, *amfi*- yapısındaki dioksimlere nazaran daha düşük enerjili yani kararlıdır. Bu nedenle dioksimlerin *anti*- formunun erime noktası, *amfi*- ve *syn*- formlarının erime noktalarından daha yüksektir (Şekil 8).



1,3 -difenil-2-tiyookso-4,5-*anti*-
Bis(hidroxiimino)imidazolin (e.n.:208°C)

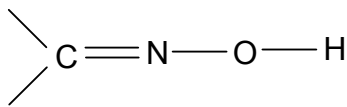


1,3 -difenil-2-tiyookso-4,5-*amphi*-
Bis(hidroxiimino)imidazolin (e.n.:178°C)

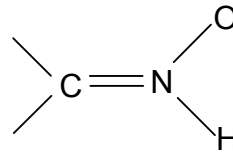
Şekil 8. *anti*- ve *amphi*- formlarının e.n. karşılaştırılması.

1.3.3. Oksim Grubunun Yapısı

Birçok oksimin yapısı zamanımızda kesinlikle aydınlatılmıştır. 1952 yılının sonuna kadar oksim ve nitron yapısı arasındaki seçim tartışma konusu olmuştur. Fakat 1952 yılında dimetilglioksim için yapılan nötron difraksiyonu analizi sonucu OH ($1,02 \pm 0,04 \text{Å}^0$) bağının ispatı ile nitron formunun olamayacağı anlaşılmıştır (Şekil 9).



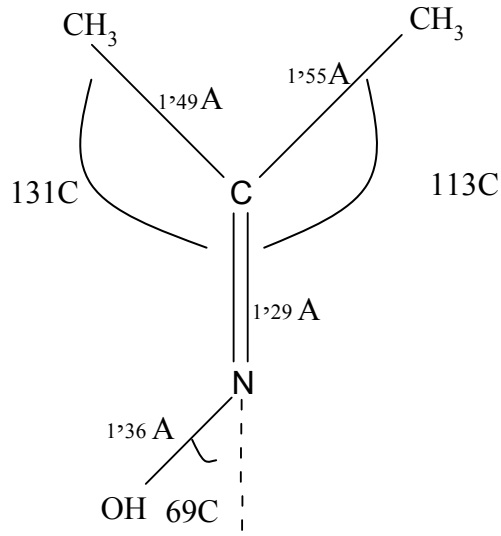
(a)



(b)

Şekil 9. Oksim (a) ve Nitron (b) yapısı.

X-ışınlarıyla yapılan tek kristal analizi ile incelenen asetonoksim için şu değerler bulunmuştur (Şekil 10).

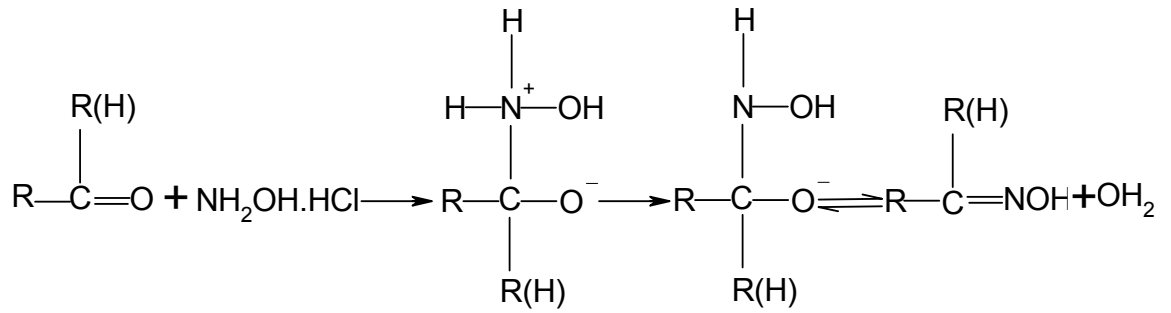


Şekil 10. Aseton oksimde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları.

1.3.4. Oksimlerin Eldesi

1.3.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin İle Reaksiyonundan

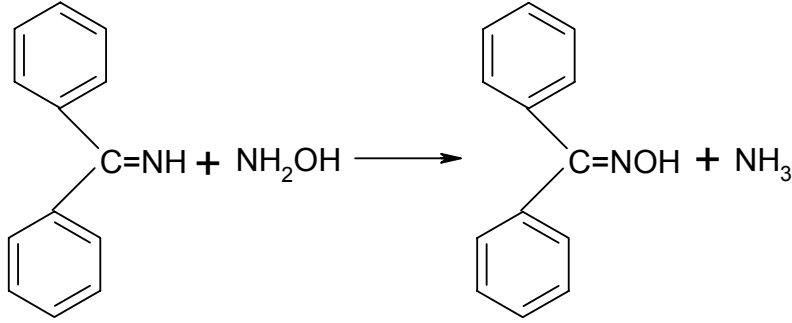
Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir (Şekil 11) [16].



Şekil 11. Aldehit ve ketonların hidroksil amin ile reaksiyonundan oksim eldesi.

1.3.4.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

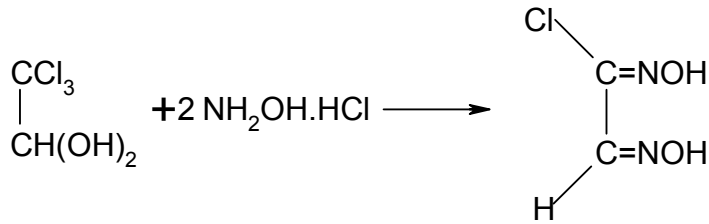
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Şekil 12).



Şekil 12. Ketiminlerden oksim eldesi.

1.3.4.3. Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden;

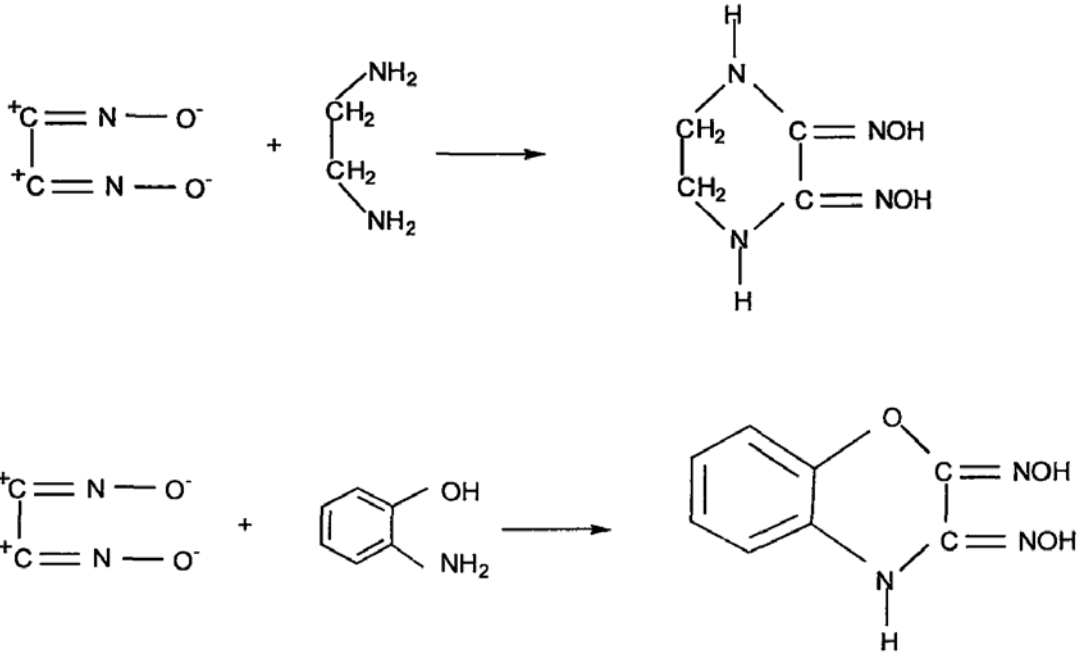
Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürün bazik ortamdaki reaksiyonundan klorogliksim izomerleri elde edilir (Şekil 13).



Şekil 13. Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden oksim eldesi

1.3.4.4. Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi

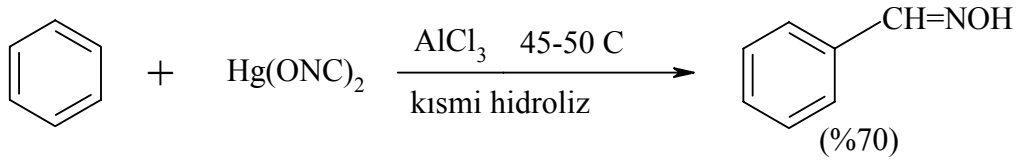
Bu reaksiyonlar diklorogliksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C'nin altında 1 N Na₂CO₃ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin -10 °C'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 14).



Şekil 14. Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi.

1.3.4.5 Fulmunik asit ile Friedel - Crafts tipi reaksiyonlar yoluyla oksim eldesi

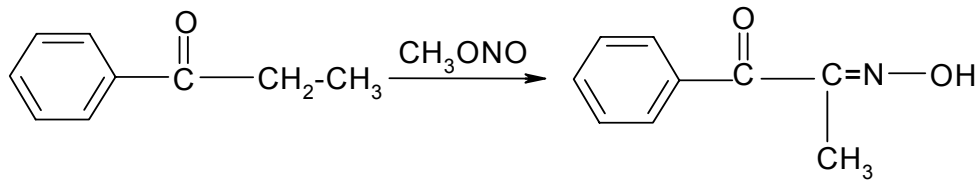
Metot kestirme olmasına rağmen kimyacıların çoğu ihtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı bu yoldan kaçınırlar (Şekil 15).



Şekil 15. Fulmunik asit ile Friedel - Crafts Tipi reaksiyonlar yoluyla oksim eldesi.

1.3.4.6. Nitrosolama yöntemiyle oksim eldesi

Bu yöntemle ketonlardan a-ketoksimlerin hazırlanması mümkündür, Bu reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur (Şekil 16).



Şekil 16. Nitrosolama reaksiyonu ile oksim eldesi

1.3.5. Oksimlerin Kullanım Yerleri

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayiinde ve birçok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır.

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; antioksidan ve polimer başlatıcı reaktifler olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (örneğin, Sefalos Porinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır. Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin *vic*- dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır.

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir [28].

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Bunların bu eksik özelliklerini ortadan kaldırmak için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yine doymamış oksimlerin polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir.

Ayrıca Tshugaev tarafından 1907'de dimetilgliksimin Co(III) ile verdiği kompleksin elde edilmesi ve daha sonra elde edilen *vic*-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için model bileşik olabileceği ortaya sürülmüştür. Bu komplekslerin genel formülü $CoX(D_2H_2)B$ şeklinde verilmiş olup, burada X bir asit anyonu (Cl-, Br-, CN- . . .) B ise piridin, imidazol v.b. gibi bir bazdır. Bu kompleksin açık formülü eski yıllarda verilmemesine rağmen, daha sonra oktahedral yapıda olduğu ve Co-X bağının reaksiyon verme yatkınlığından dolayı, sonraki çalışmalarda kobaltın B₁₂ vitamini ve koenzim komplekslerinde olduğu gibi beş azot atomu, ihtiva eden ligand alanında olduğu gösterilmiştir [29].

Oksim türevleri, Pestisit zehirlenmelerinde anti oksidan olarak (PAM, Toxogonin) 25–50 mg/kg *invivo* 8 saatte bir verilerek kullanılır. (Atropin-pralidoksim), Kolinesteraz inhibitörleri için Atropin 1–4 mg veya 0,05 mg/kg *iv* 2–5 dk aralarla 2 mg'lık dozlar muskarinik etki düzelene kadar tekrarlanır. Pralidoksim 20–50 mg/kg önce yavaş, sonra 10–20 mg/kg/saat sürekli infüzyon edilir. Desferoksamin. Demir 50mg/kg im maksimum 1 g 8 saatte bir, Ağır zehirlenmede, 15 mg/kg /saat *iv* infüzyon, 24 saatte 6 gramı aşmayacak şekilde verilir [36].

Oksimler hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır. Oksimlerin kullanım alanları genel olarak şöyle sıralanabilir.

Herbisit olarak kullanılan oksimler;

Sulfonilüre içeren oksim eterler, Fenil ketoksim karbamatlar, Propiyonik asit ihtiva eden oksimler, Süstitüe olmuş piridil-sikloheksandionlar.

İnsektisit (böcek ilacı) olarak kullanılan oksimler;

Alkil-aril keton oksimler, O-Alkilidenamino tiyofosfatlar ve tiyofosfonatlar, Hidroksi benzaldoksimler-bis (metil karbamatlar), Piridinyum aldoksimler (misel karakterli), Süstitüe olmuş oksim eterler, Benzolioksim eter türevler, Süstitüe olmuş alkanallar ve alkanonlar.

Fungisid (mantar ilacı) olarak kullanılan oksimler;

Benzoin oksim ve türevleri, Fenil piridil ketoksimler ve onların O-asetil türevleri, 8-Kinolinol türevi, nitrozo bileşikler ve oksimleri, Triorganotin oksimleri, Piridin ve pirazin türevleri (Özellikle bahçecilik ve çiçekçilik ile ilgili uygulama alanlarında), Trikloroakrioloil oksim türevleri, Azolilettil oksimino alkil eterler, Polihaloaseton oksimler.

Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler;

4-substitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehidin oksimleri, Doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimler.

Deri koruyucu olarak kullanılan oksimler;

Deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde, Boyama ve vernikleme işleminde.

Organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan oksimler;

Biasetilmonooksim ve piridin-2-aldoksim, 3,3'-bispiridinyum monooksimler, Bispiridinyum türevleri.

Tıbbi alanda ilaç olarak kullanılan oksimler;

3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilisonikotinaldoksım [Piridoksal oksim] epilepsi tedavisinde, Eritromisin oksimler ise antibiyotik olarak kullanılır. Bazı oksimler ise Kortizon yapımında, Radyoaktif izotop olarak Teknesyum kompleksi yapımında ve lokal anestezik ve analjezik olarak kullanılırlar.

Parfüm sanayiinde kullanılan oksimler;

Parfümlerde kullanılmak için, $RR'C=NOH$ (R: alkenil; R': Doymuş C_{1-4} alkil olarak hazırlanır). Propan tetramer ve propen trimer oksimler, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılır, İzobutilaldehid oksim, 2-metilbutilaldehit oksim ve izovaleraldehitler, doğada yetişen Hedychium Coronarium bitkisinin baharat kokusuna benzer bir koku meydana getirmek için kullanılır.

Karbon kâğıtlarında kullanılan oksimler;

Asetofenon oksimler kopyalama kâğıdında boya katkı maddesi olarak kullanılmıştır, Dodekanol oksim bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak yazıcı mürekkeplerinde katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır.

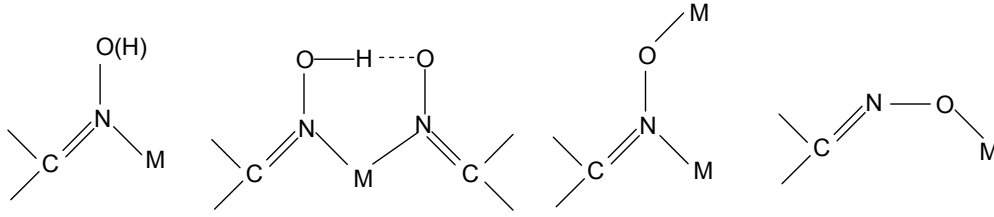
Deterjan sanayiinde kullanılan oksimler;

O-Poliialkoksilat ve O-poliialkoksilat n-alkanon oksimler deterjan olarak kullanılır, Triazololler ve tetraazololler NH veya NOH grupları katılarak perborat veya fosfat içeren çözeltilerde korozyon önleyici olarak kullanılırlar. Genellikle; biasetil dioksim, benzil dioksim ve sikloheksadion dioksim deterjan sanayiinde kullanılan oksimlerdir.

1.3.6. Oksim komplekslerinde bağlanma şekilleri

Ligand olarak oksimler azot veya oksijen atomları üzerinden koordinasyon bağları yapabilir. Oksim komplekslerinin büyük bir çoğunluğunda koordinasyon genellikle azot

atomunda olur. Daha sonraki yapılan çalışmalarda ise metal-oksim bağlarının oluşum olasılıkları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 17) (Elektriksel yükler ihmal edilmiştir).

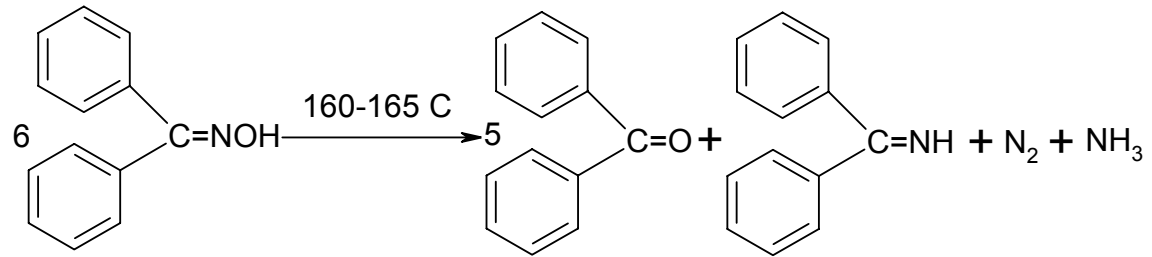


Şekil 17. Oksimlerin bağlanma şekilleri

1.3.7. Oksimlerin reaksiyonları

1.3.7.1 Isı etkisi

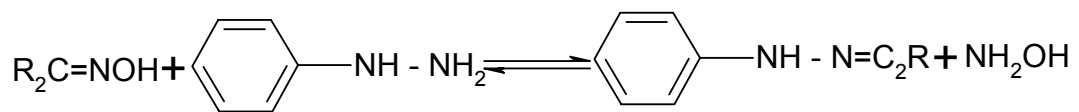
Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıkta bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir. Şiddetli ısıtma sonucu oksimler bozunarak, benzofenon oksimde olduğu gibi azot, amonyak, benzofenon ve imine Şekil 18'deki gibi ayrışır.



Şekil 18. Oksimlerin ısı etkisiyle ayrışması

1.3.7.2. Nükleofillerle reaksiyonu

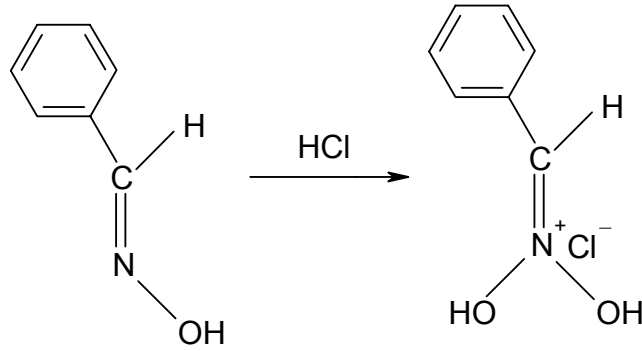
Oksimler çeşitli tipteki nükleofillerle reaksiyon verirler. Reaksiyonun ilk basamağında oksim grubuna nükleofilik saldırı söz konusudur. Fenilhidrazin gibi reaktiflerle oksimlerin tamamı bir dengeye girerler. Bu reaktiflerin fazlasını kullanmak suretiyle bu denge son bulur. Alifatik monooksimlerin fenilhidrazin ile reaksiyonu Şekil 19'da gösterilmektedir.



Şekil 19. Oksimlerin Fenil Hidrazin ile Reaksiyonu

1.3.7.3. Asitlerle reaksiyon

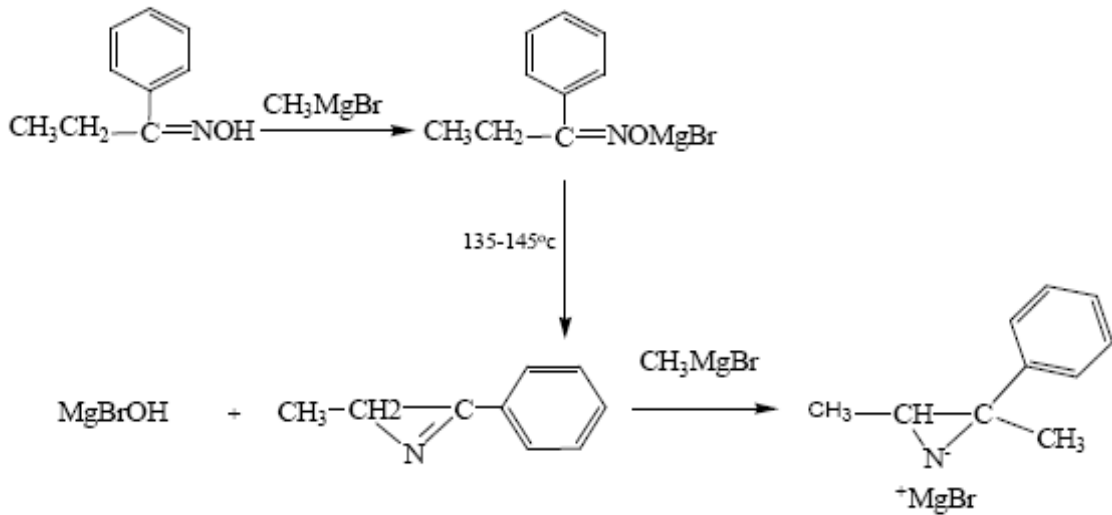
Oksimler, kuvvetli asitlerle tuzlarını oluştururlar. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Oksimlerin izomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. Aldoksimlerin syn- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerinin hidroklorürlerini oluşturur [10]. Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonu Şekil 20’de gösterildiği gibidir.



Şekil 20. Aldoksimlerin Asitlerle reaksiyonu

1.3.7.4. Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu

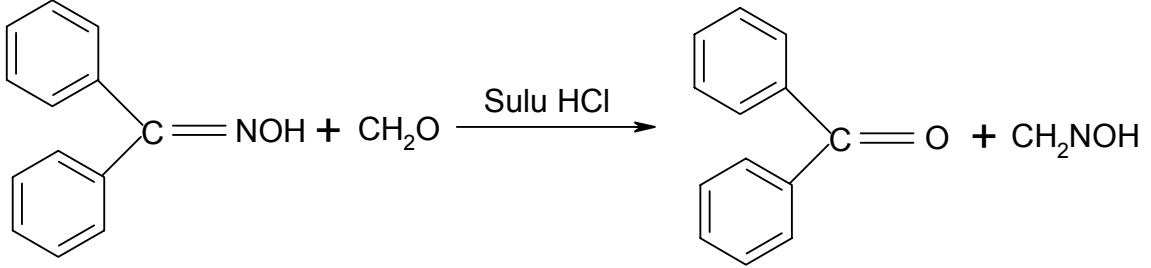
Benzaldoksimler, grignard reaktifleriyle çevrilmeyi en iyi izah edecek şekilde reaksiyona girerler. Bu yöntemle bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevleri elde edilebilmiştir (Şekil 21).



Şekil 21. Oksimlerin Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu

1.3.7.5. Oksimlerin Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

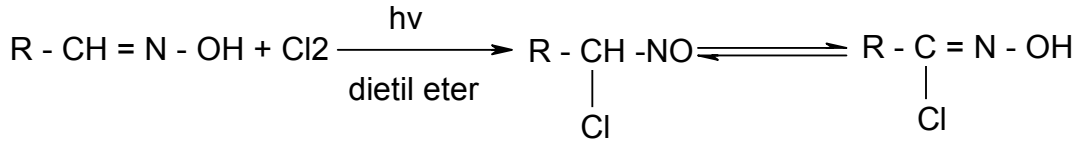
Oksimler, formaldehit ile karşılaştırıldığında formaldoksim oluşumundan dolayı, sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay şekilde ketona dönüşürler. Difenilmonooksimin formaldehit ile reaksiyonu Şekil 22'de gösterilmiştir [16, 37].



Şekil 22. Oksimlerin Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

1.3.7.6. Aldoksimlerin normal klorlanması

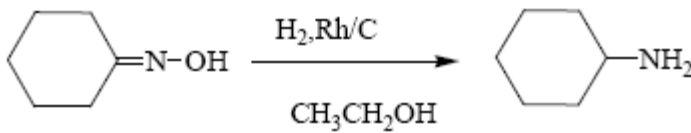
Kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit türevleri elde edilir (Şekil 23).



Şekil 23. Aldoksimlerin normal klorlanması

1.3.7.7. Oksimlerin İndirgenme Reaksiyonu

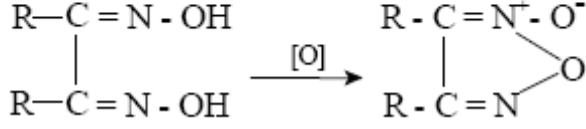
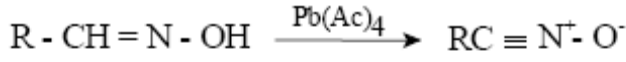
Oksimler çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilir (Şekil 24).



Şekil 24. Oksimlerin İndirgenme Reaksiyonu

1.3.7.8. Yükseltgenme Reaksiyonu

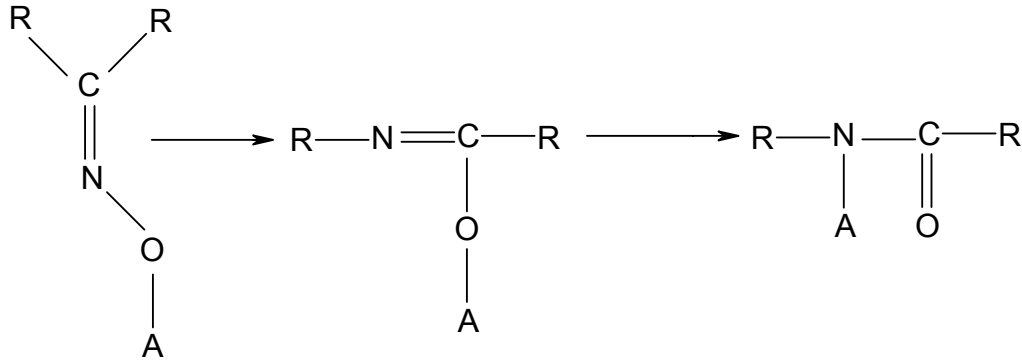
Aldoksimlerde, C-H bağının yükseltgenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78 °C yiükseltendiğinde, nitril oksitleri verir, vic-dioksimler ise yükseltendiğinde furoksanları verir [12] (Şekil 29).



Şekil 25. Oksimlerin Yükseltgenme Reaksiyonu

1.3.7.9. Beckman Çevrilmesi

o-Açıl türevlerinin Beckman çevrilmesi hakkındaki bilgiler, Kuhara'nın o-benzen sülfonil oksimler ve Chapman'ın o-pikril oksimlerle yaptıkları çalışmalardan dolayı oldukça fazladır. Beckman çevrilme reaksiyonu Şekil 30'da verilmiştir.

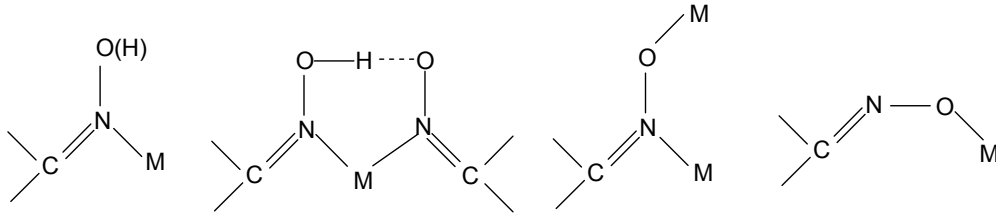


Şekil 26. Oksimlerin Beckman Çevrilmesi Reaksiyonu

1.3.8. Oksimlerin Kompleksleri

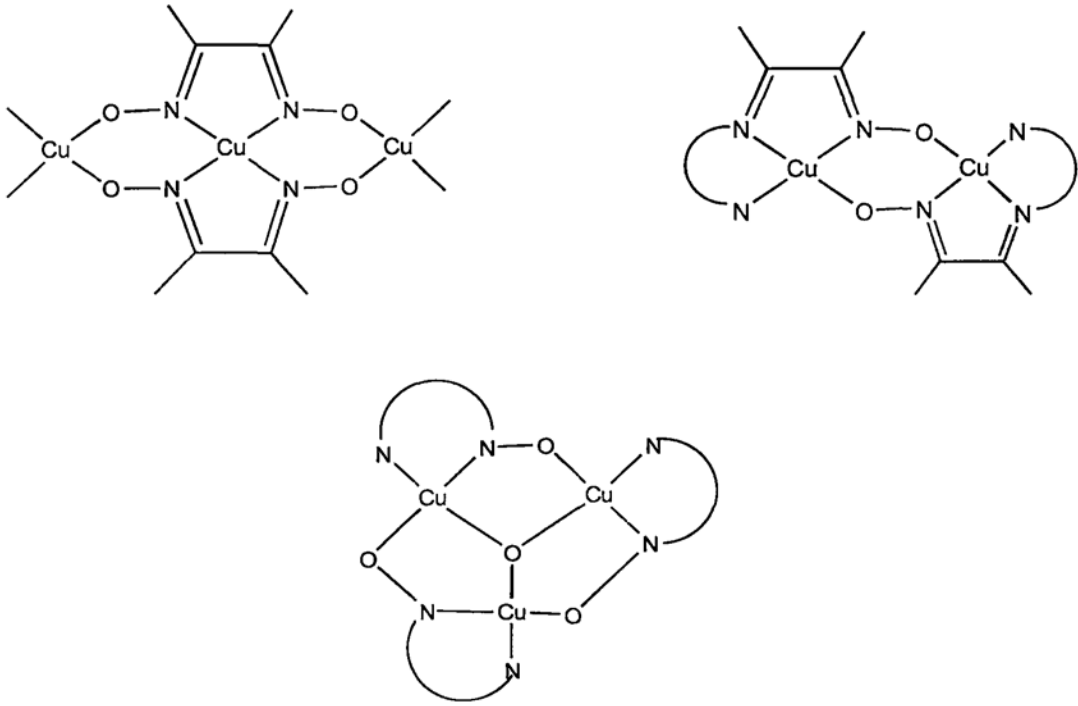
Koordinasyon bileşiklerinde oksim ve vic-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. vic-dioksimler ve çeşitli metallere vermiş oldukları şelat bileşiklerinde literatürlerde oldukça fazla çalışma görülür, 1905 yılında Tschugaev tarafından nikel dimetil glioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir.

Mono oksimlerde, ligand olarak davranan oksim grubunun azot yada oksijen üzerinden veya her iki atom üzerinden bağ yapması sonucu değişik dört olasılıkla kompleks oluşturdukları bilinmektedir (Şekil 27)



Şekil 27. Mono oksimlerin bağlanma tipleri.

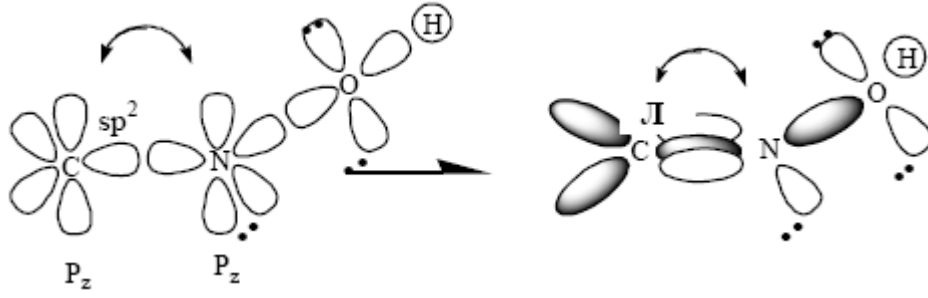
Dioksimlerde ise oksimato grubu ($=N-O^-$), iki metal iyonu arasında azot ve deprotonize oksijen üzerinde köprü oluşturarak bi ve trinükleer kompleksler vermektedir (Şekil 28).



Şekil 28. Dioksimlerde Bağlanma Tipleri

Birçok vic-dioksim metal kompleksinin yapısı X-ışını yöntemi ile kesin olarak belirlenmiştir. Bunların pek çoğunda iki dioksim molekülündeki 4N atomu ile koordinasyon yapan metal iyonu aynı düzlemedir ve oluşan iki hidrojen köprüsü sayesinde kompleks daha kararlı hale gelmiştir. Bu yapının ideal olarak D_{2h} simetrisinde olması gerekirse de gerçekte moleküllerde hafif bozulmalar mevcuttur.

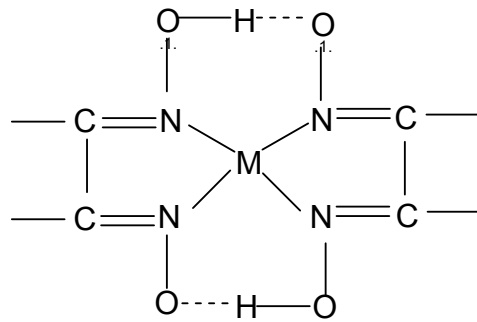
Geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir (Şekil 29).



Şekil 29. Oksimlerin yapısı

Geçiş metalleri bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumunu sağlar. Oksimlerin stereo kimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkidir. Oksimin *anti*-, *amphi*-, ve *syn*- izomerlerinin kompleks bileşikleri, yapısal olarak birbirinden farklıdır. *Anti*- oksim kompleksleri, *amphi*- ve *syn*- oksim komplekslerine göre daha karardır. Özellikle *anti*- dioksimlerin Ni(II) kompleksleri kırmızı renklidir. *amphi*- oksim kompleksleri *anti*-'ye nazaran daha az kararlı ve Ni(II) kompleksleri ise sarımsı yeşil renklidir. Genellikle uygun koşullarda *amphi*- oksim kompleksleri kolaylıkla anti oksim komplekslerine dönüşürler.

syn- konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin geçiş metalleri ile kompleks bileşik vermediği sanılıyordu. Son yıllarda *syn*- konfigürasyonundaki *vic*- dioksimlerin de kompleks bileşikleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır. Günümüzde birçok *vic*- dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genellikle metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemindedir. Oluşan moleküller arası polar hidrojen köprüleri, kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller (Şekil 30).



Şekil 30. *vic*- dioksimlerin metal komplekslerinin genel görünümü

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık X-ışını difraksiyon analizi ile 2,44 Å olarak bulunmuştur. Bu tür komplekslerin yapısındaki C=N ve N-O bağ uzunlukları sırayla 1,30

$^{\circ}\text{A}$ ve $1,34^{\circ}\text{A}$ olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluklarının kompleks oluşumu sonucunda oldukça kısaldığı, geçerli değildir. C=N bağının ise değişmediği gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesine, C=N bağına ait frekansın da önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. Anti-dioksim komplekslerine H köprüsü oluşumu nedeniyle, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar. Kare düzlemsel vic-dioksim komplekslerinde molekül içi hidrojen köprü bağının ($\text{O}\cdots\text{O}$) uzunluğu $2,4-2,67^{\circ}\text{A}$ arasında değişmektedir. Bu uzaklık $2,5^{\circ}\text{A}$ 'ın altında olduğunda hidrojen atomu, iki oksijen atomu arasında tam ortada bulunmaktadır. Mesafe $2,5^{\circ}\text{A}$ 'ın üzerinde ise hidrojen, oksijen atomlarından birine daha yakın olacak şekilde bulunur. Hidrojen köprü bağının uzunluğu metalik atomik çapına göre değişmektedir. Örneğin; uzaklık $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$ sırasına göre artmaktadır.

vic- dioksimler geçiş metalleriyle N ve O atomları üzerinden koordinasyona girdiklerinde koordinasyona katılmayan -OH grubu serbest ligandlarinkine yakın bir kayma gösterir. Bu tür kompleksler genellikle *amphi*- dioksimlerde gözlenir.

2.YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

Potasyum hidroksit, 2-hidroksi-1-naftaldehit, bakır(II) perklorat, nikel(II) perklorat, çinko(II) perklorat, etanol, metanol, dietileter, dimetilformamit, DMSO, DMSO-d₆, ince tabaka plakalar ve diğer bütün kimyasallar Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir. Tetrabromometilen ve 2,2'-[2,3- bis(1-formil-2-naftiloksimetil)-büt-2-en-1,4-diildioksi]bis(naftalen-1-karbaldehit) bileşikleri literatüre göre sentezlenmiştir [50, 51].

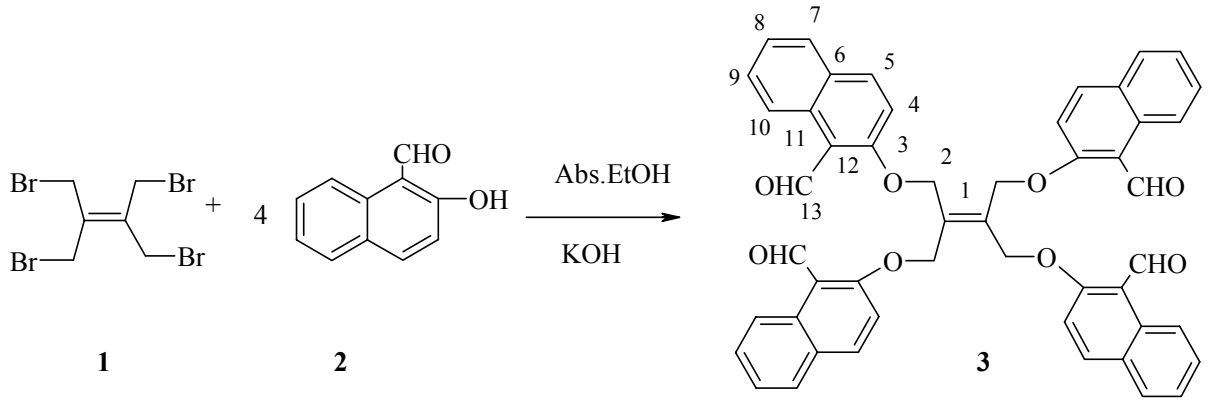
2.2. CİHAZALAR

NMR Spektrofotometresi	: Varian Gemini 200 MHz, (K.T.Ü, Trabzon)
Infrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Spectrum 100
UV-VIS Spektrofotometresi	: Shimadzu 1601-PC
Kütle Spektrometresi	: VG 7070 ESI-MS Spectrometer, (K.T.Ü, Trabzon)
Manyetik Duyarlılık	: Sherwood Scientific MK1
Kondüktometre	: Hanna EC-215
Erime noktası tayini	: Barnstead/Electrothermal 9100
Elementel Analizi	: LECO (CHNS), (İnönü Üniversitesi, Malatya)
ICP	: Spectro Genesisi

2.3. Ligand Sentezi

2.3.1. 2,2'-[2,3-bis(1-Formil-2-Naftiloksimetil)But-2-en-1,4-Düldioksi] bis(Naftalen-1-Karbaldehit), (3) ' ün Hazırlanması

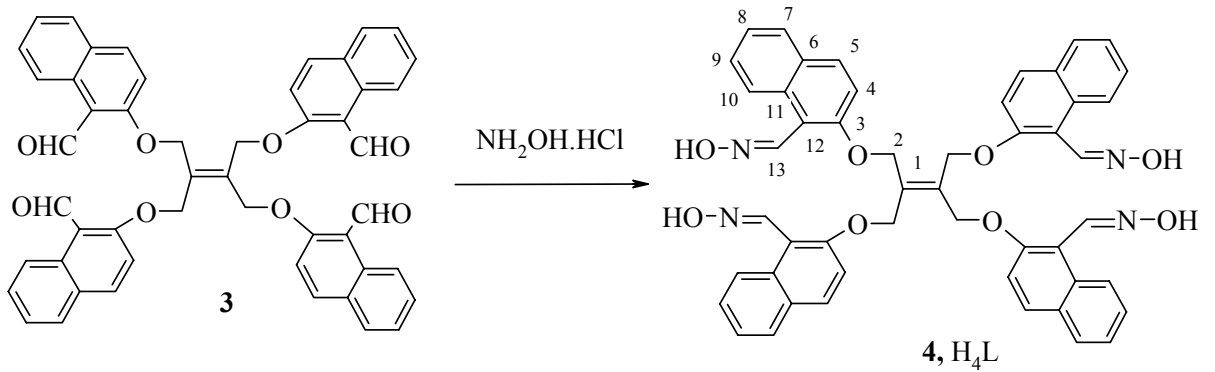
KOH (1,12 g; 20 mmol)'in 70 ml kuru alkoldeki çözeltisine 2- hidroksi-1- naftaldehit (3,44 g; 20 mmol) ilave edildi ve karışım 30 dakika süre ile ısıtılarak karıştırıldı (Şekil 31). Daha sonra bu çözeltiliye tetrabromometilen 1 (2 g; 5,0 mmol) kısım kısım ilave edildi. Karışım 6 saat süre ile geri soğutucu altında kaynatıldı ve süzüldü. Açık kahverengi katı madde DMF içerisinde çözüldü ve bu çözeltiliye saf su ilavesi ile ürün çöktürüldü. Çöken madde süzüldü, sırası ile saf su ve soğuk eter ile yıkandı, CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu [52].



Şekil 31. Tetra-naftaldehitin Sentez Şeması

2.3.2. 2,2'-(2,3-Bis(Naftalen-1-Karbaldehitoksim)But-2-en-1,4- Diildioksi) Bis(Naftalen-1-Karbaldehit Oksim), H₄L, (4)'ün Hazırlanması

Tetra-naftaldehit (3) (2,3 g; 3 mmol) ve HONH₂ ·HCl (3,13 g, 45 mmol)'ün kuru piridindeki (90 ml) çözeltisi oda sıcaklığında 72 saat süre ile karıştırıldı (Şekil 32). Karışım buzlu su (300 ml) içerisine döküldü. Oluşan beyaz çökelek krozeden süzüldü, buzlu su, Et₂O ile yıkandı ve desikatörde CaCl₂ üzerinde kurutuldu [52].



Şekil 32. 2,2'-(2,3-bis(naftalen-1-karbaldehitoksim)but-2-en-1,4-diildioksi)bis(naftalen-1-karbaldehit oksim), H₄L, (4)'ün sentezi

2.4. Tetraoksim H₄L, (4)'ün komplekslerinin sentezi

2.4.1. [Cu₂(H₂L)(ClO₄)₂], (4a)'nın Sentezi

Cu(ClO₄)₂·6H₂O (2 mmol, 741 mg) 10 ml etanoldeki çözeltisi ligandın (1 mmol, 825 mg) 15 ml etanoldeki sıcak süspansiyonuna eklendi, renkte maviden bej renge belirgin bir

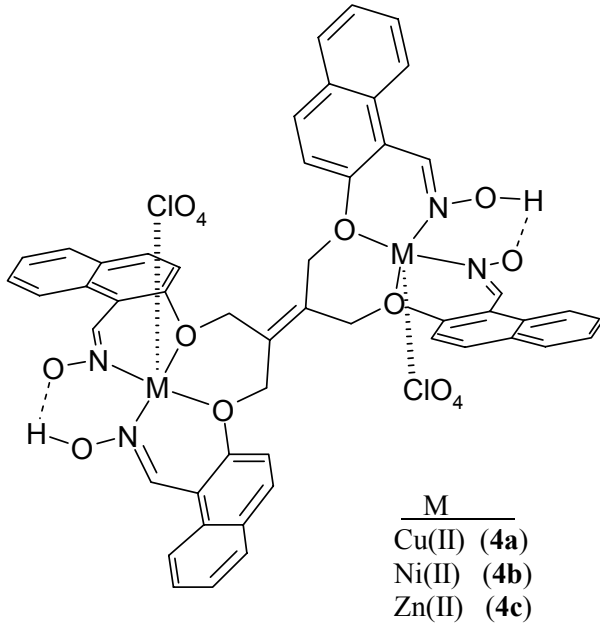
değişme ve çözeltinin pH'ında düşüş gözlemlendi. Kaynama sıcaklığında ısıtma ve karıştırma devam ederken, eşdeğer miktarda trietilaminin etanol çözeltisi (0,1 M) eklendi ve bej rengi bileşik (**4a**) elde edildi. Karışım 12 saat daha karıştırılarak ısıtıldıktan sonra, çökelek süzüldü, sırasıyla su, soğuk etanol ve eter ile yıkandı [52].

2.4.2. $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2]$, (**4b**) 'nın Sentezi

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol, 731 mg)'nın 10 ml etanoldeki çözeltisi ligandın (1 mmol, 825 mg) 15 cm³ etanoldeki sıcak süspansiyonuna eklendi, renkte yeşilden sarıya belirgin bir değişme ve çözeltinin pH'ında düşüş gözlemlendi. Kaynama sıcaklığında ısıtma ve karıştırma devam ederken, eşdeğer miktarda trietilaminin etanol çözeltisi (0,1 M) ilave edildi ve kahverengi bileşik 4b elde edildi. Karışımı 12 saat daha karıştırılarak ısıtıldıktan sonra, çökelek süzüldü, sırasıyla su, soğuk etanol ve eter ile yıkandı [52].

2.4.3. $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2]$, (**4c**) Kompleksinin Sentezi

$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol, 745 mg)'ın 10 ml etanoldeki çözeltisi ligandın (1 mmol, 825 mg) 5 ml etanoldeki sıcak süspansiyonuna eklendi, renkte beyazdan sarı-kahverengiye belirgin bir değişme ve çözeltinin pH'ında düşüş gözlemlendi. Çözelti 12 saat kaynatıldıktan sonra, ekivalent miktarda trietilaminin etanol çözeltisi (0,1 M) eklendi ve çözelti 1,5 saat daha karıştırıldı ardından beyaz katı materyal (**4c**) saf su ilavesi ile çöktürüldü. Çökelek süzüldü, su ve eterle sırasıyla yıkandı, ardından desikatörde CaCl_2 üzerinde kurutuldu [52].



Şekil 33. Tetraoksim, H₄L Komplekslerinin Önerilen Yapıları (**4**)

3. BULGULAR

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, UV-vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, elementel analiz, kütle spektroskopisi, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık verileri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları ATR ve KBr disk teknikleri kullanılarak alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları ESI (electron spray ionization) tekniği kullanılarak alınmıştır. Elde edilen analitik ve fiziksel veriler aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 1. Schiff bazı ligandlarının DMSO-d₆ daki ¹H/¹³C - NMR spektral verileri (ppm)

Tetra Naftaldehit(3) ¹ H - NMR	Tetra Naftaldehit(3) ¹³ C NMR	H ₄ L (4) ¹ H - NMR ¹ H	H ₄ L (4) ¹³ C - NMR
5,44 (s,8H,-OCH ₂ -)	190.72(C ₁₃)	5.25 (s. -OCH ₂ -, 8H)	155.19 C(3)
7.48-7.40(t, 4H, Ar-H)	162.84(C ₃)	7.41-7.44(d, 4H, Ar)	144.98 C(13)
7.63-7.55(t, 4H, Ar-H)	137.56(C ₅)	7.49-7.63 (m, 8H Ar)	135.29 C(1)
7.76-7.71(d, 4H, Ar-H)	135.25(C ₁)	7.85-7.89(d, 4H Ar)	131.37 C(11)
7.93-7.89(d, 4H, Ar-H)	130.39(C ₁₁)	7.94-7.98(d,4H, Ar)	130.72 C(5)
8,26-8,22(d,4H, Ar-H)	129.5(C ₉)	8.71(S, 4H, -HC=N)	128.86 C(6)
9.01-8.97(d, 4H, Ar-H)	128.37(C ₆)	8.79-8.83(d,4H, Ar)	128.27 C(7)
10.67 (s, 4H,-HC=O)	128.11(C ₇)	11.35(s,4H,C=N-OH)	127.39 C(10)
	124.56(C ₈)		125.56 C(9)
	123.70(C ₁₀)		123.95 C(8)
	115.63(C ₄)		114.69 C(4)
	114.72(C ₁₂)		114.15 C(12)
	66.45(C ₂)		65.94 C(2)

Tablo 2. Zn (II) Kompleksinin $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ - NMR spektral verileri (ppm)

$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2]$, (4c) ^1H - NMR	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2]$, (4c) ^{13}C NMR
5.06 (s, 8H-OCH ₂ -, 8H)	155.18 C(3)
7.17-8.35 (m, 24H, Ar-H)	145.04 C(13)
8.77 (s, 4H, -HC=N)	133.50C(1)
11.36 (s, 2H, O—H—O)	131.48 C(11)
	65.97 C(2)
	130.72 C(5)
	128.87 C(6)
	128.25 C(7)
	127.43 C(10)
	125.53 C(9)
	123.92 C(8)
	118.18 C(4)
	114.69 C(12)

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel ve analitik özellikleri

BİLEŞİK	Renk	%Verim	E.N.(°C)	[M ⁺]	μ_{eff} (BM)	Δf	%BİLEŞİM HESAPLANAN (BULUNAN)				
							C	H	N	M	
Tetra Naftaldehit (3)	Açık Kahverengi	86	235	764,9 ^a	-	-	4,81 (4.74)	-	-	-	
H ₄ L (4)	Beyaz	96	187	825	-	-	4,98 (4.81)	6,74 (6.79)	-	-	
[Cu ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4a)	Bej	64.7	298	1149	1,98	36	3,51 (3.33)	4,64 (4.88)	10,94 (11,06)		
[Ni ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4b)	Kahverengi	72	222 - 225	1140,2 ^a	3,22	26	3,48 (3.36)	4,77 (4.92)	10,46 (10,30)		
[Zn ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4c)	Beyaz	52	212	1153,5 ^a	Dia	4	3,21 (3.32)	4,74 (4.86)	11,18 (11,35)		

a : [M⁺]⁺

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm⁻¹)

Bileşik	v(OH)	v(Ar-H)	v(AlifatikC-H)	v(C=O)	v(O-H)	v(C≡N)	v(Ar-O-C)	v(ClO ₄ ⁻)	v(N-O)
Tetra Naftaldehit (3)	-	3043	2923 2879	1673	-	-	1238	-	-
H ₄ L (4)	3338	3054	2972 2879	-	-	1625	1215	-	948
[Cu ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4a)	3170	3056	2971 2868	-	1668	1627	1247	1152 1118 1078	950
[Ni ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4b)	3369	3056	2973 2923	-	1670	1623	1234	1148 1116 1081	962
[Zn ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4c)	3367	3056	2956 2926	-	1665	1623	1234	1148 1115 1081	962

Tablo 5. Schiff Bazı Ligandları ve komplekslerinin Elektronik Geçişleri

Bileşik	λ_{max} , nm ($\sim M^{-1} \text{cm}^{-1}$) DMF'de	Geçiş	Geometri
H ₄ L (4)	346(40420) 295(44166), 279(37500), 329(40000), 309(41000),	$\pi \rightarrow \pi^*$	-
[Cu ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4a)	763 (400), 642(500),406(80357), 368(112200), 343(132650), 326(133928), 303(140000), 283(137000), 246(69566),	d-d LMCT (n \rightarrow π^*) $\pi \rightarrow \pi^*$	Kare Piramit
[Ni ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4b)	652 (18) 351(9630), 308(9620), 286(9520), 245(4940),	d-d LMCT (n \rightarrow π^*) $\pi \rightarrow \pi^*$	Kare Piramit
[Zn ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4c)	327(8970).300(10760), 288(11282), 278(12307)	LMCT (n \rightarrow π^*) $\pi \rightarrow \pi^*$	Kare Piramit

4. TARTIŞMALAR

2,2'-[2,3-bis(1-formil-2-naftiloksümetil)but-2-ene-1,4-diildioksi]bis(naftalen-1-karbaldehit) (**3**)'ün hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonundan 2,2'-[2,3-bis(naftalen-1-karbaldehit oksim) but-2-en-1,4-diildioksi]bis (naftalen-1-karbaldehit oksim) (**4**) elde edilmiştir (Şekil 36). Tetraoksim (**4**) ve tetranaftaldehit (**3**)'ün yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR, IR ile aydınlatıldı. Tetraoksim (**4**) 'in DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumu dört C=N-OH fonksiyonel grubunun varlığını göstermektedir. 11,35 ve 8,70 ppm de gözlenen iki singlet sırası ile C=N-OH ve N=CH proton rezonanslarına uymaktadır. Döteryum ile (D₂O) exchange yapıldığında δ =11,35 ppm' de oksimin -OH protonlarına ait olan singletin kaybolduğu gözlenmiştir ve singletin rezonans değeri oksim gruplarının (E,E) formunda olduğunu göstermektedir. İlaveten, tetranaftaldehit (**3**) in ¹H-NMR spektrumunda 10,67 ppm de gözlenen singlet tetraaldehit protonlarına aittir ve ilave edilen hidroksilaminin reaksiyonu sonucunda kaybolmuştur. Tetraoksim ligandı hakkında daha detaylı bilgi ¹³C-NMR spektrumundan elde edilmiştir. Tetranaftaldehit (**3**)'ün ¹³C-NMR spektrumunda 190,72 ppm'de gözlenen karbonil karbonuna ait olan pikin kaybolduğu ve buna karşılık 144,98 ppm'de imin (C=N) karbonuna ait yeni bir sinyal ve O-Ar karbonunda 162,84 ppm'den 155,19 ppm'e bir kayma gözlenmiştir. Bu gözlem bis-dioksim (**4**) oluşumuna ait başka bir kanıt oluşturmaktadır. Tetranaftaldehit (**3**)'ün IR spektrumunda 1673 cm⁻¹'de -CHO grubuna ait bir pik gözlenmektedir. Tetraoksim (**4**) oluşumu ile bu pik kaybolmakta ve 1625 cm⁻¹'de imin (C=N) grubuna ait yeni bir pik gözlenmektedir [38]. O-H gerilme titreşimleri 3338 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1215 ve 948 cm⁻¹'de C-O ve N-O fonksiyonel gruplarının gerilme titreşimleri gözlenmiştir [94-96]. (**4**) bileşiğinin kütle spektrumunda m/z 825 (100%) [M]⁺ değerinde gözlenen temel pik 13 üyeli asiklik bis-dioksim yapısının oluştuğunu göstermektedir. Dinükleer Zn(II) kompleksine (4c) ait NMR spektrumu tetrametilsilanın (TMS) standart olarak kullanıldığı d₆-dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsünde kaydedilmiştir. H₄L tetraoksim ve diamanyetik Zn(II) kompleksinin farklı kimyasal kayma değerleri deneysel kısımda verilmiştir. Kompleksleşmeden sonra, 5,25 ppm'deki singlet ve 8,70 ppm'deki CH₂-O ve -HC=N yayvanlaşmış ve aşağı/yukarı alanda kaymalar Zn-O ve Zn-N koordinasyonunu göstermektedir. Ayrıca, liganttaki 11,35 ppm'deki sinyal aşağı alana kaymıştır, iki oksim protonunun ayrılması ile bu protonların

integral değerindeki azalma ile doğrulanmıştır. D₂O ilavesiyle yayvanlaşan ve kaybolan pikler dinökleer Zn(II) kompleksinin oluşumunu kanıtlamaktadır.

Dinökleer komplekslerin elementel analiz, stokiometrik ve spektroskopik verileri kompleks içindeki Cu⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² iyonlarının iki eterik oksijen, iki oksim imin (C=N) azotu ve bir aksiyel perklorat oksijeninine karepiramidal geometride koordine olduğunu göstermektedir.

Dinökleer Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri (**4a-c**) tetraoksim (**4**)'in sırasıyla stokiometrik miktarda M(ClO₄)₂.6H₂O [M= Cu(II), Ni(II) ve Zn(II)] ile etanol ortamında reaksiyonu ile elde edilmiştir. Hem elementel analiz hem de ESI kütle verileri bütün komplekslerde metal:ligand oranının 2:1 olduğunu göstermektedir. Genel olarak, komplekslerin deneysel kısımda verilen IR verilerinin benzer olması yapıların da benzer olduğunu göstermektedir. IR verileri metal iyonlarının (Cu⁺², Ni⁺²ve Zn⁺²) tetraoksimin O ve N donör atomları üzerinden bağlandıklarını ve komplekslerin önerilen yapılarını desteklemektedir. Dinökleer komplekslerin IR spektrumlarında 1670 cm⁻¹ civarında gözlemlenen düşük/orta şiddeteki yeni pikler molekül içi hidrojen bağlarına yorumlanmaktadır [42]. Komplekslerin (**4a-c**) perklorat tuzları 1148–1150, 1115-1118, 1081-1092 cm⁻¹ anti simetrik gerilmelerden dolayı bir triplet (ν₃ mod) göstermekte ve bu zayıf bağlı koordine perklorat iyonunun varlığını göstermektedir [43].

Bütün kompleksler etanolde kısmen çözünmekte ancak DMSO ve DMF oda sıcaklığında kararlı kompleksler vermektedir. Komplekslerin molar iletkenlik değerleri deneysel kısımda verilmiştir. [Cu₂(H₂L)(ClO₄)₂] (**4a**), [Ni₂(H₂L)(ClO₄)₂] (**4b**) ve [Zn₂(H₂L)(ClO₄)₂] (**4c**) bileşiklerinin DMF deki çözeltileri iletkenlik değerleri 4–36 (Ω⁻¹ mol⁻¹ cm²) aralığındadır ve bu durum komplekslerin elektrolit olmayan doğasını göstermektedir.

Tetraoksim ligandı ve komplekslerinin elektronik spektrumları 10⁻⁴ M DMF çözeltilisinde, 200-900 nm aralığında ve oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Tetraoksim ligandı ve komplekslerinin UV–vis spektrumları 246 ve 406 nm (ε= 140000 ve 4940 M⁻¹ cm⁻¹) aralığında absorpsanlar göstermişlerdir. Bu bantlar metalden ligandın karşı bağ orbitaline yük transferi ve ligand içi geçişlere atfedilmektedir. Cu(II) kompleksinin spektrumunda 763 nm merkezli asimetrik d-d bandı ve 642 nm de bir absorpsan gözlenmektedir. Muhtemelen bu bantlar, kare-piramidal geometrideki dört d-d geçişinden (²A[(d_{x²-y²)¹] → ²A[(d_z²)¹], ²A[(d_{xy})¹], ²A[(d_{xz})¹], ²A[(d_{yz})¹]) kaynaklanmaktadır [44]. Ni(II) kompleksinin DMF çözeltilisindeki elektronik spektrumu 652 ve 350 nm bölgesinde sırasıyla}

${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3E(F)$ ve ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3A_2, {}^3E(P)$ geçişlerine atfedilebilen geçişler göstermektedir. λ_{\max} ve molar absorpsiyonları Ni(II) iyonunun beş koordinasyonlu bir çevreye sahip olduğunu göstermektedir [45–47]. Dinükleer çinko kompleksinde (4c), d^{10} elektronik yapısı nedeniyle herhangi bir d-d geçişi beklenmemektedir. Molar iletkenlik, analitik ve spektral verileri Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri için muhtemel yapının bozulmuş kare-piramit yapıda olduklarını göstermektedir.

Katı haldeki komplekslerin manyetik duyarlılıkları oda sıcaklığında çalışılmıştır. Bakır (II) iyonunun manyetik moment değeri serbest Cu(II) iyonu için 1,73 B.M. değerine sahiptir. Pratikte, oda sıcaklığındaki deneysel veriler 1,8–2,00 BM aralığında değişmektedir [44]. Cu(II) kompleksinin 296 K de ölçülen 1,98 B.M. değerindeki manyetik momenti Cu(II) iyonlarının kare piramit geometrisi ile uyum içerisindedir. Ni(II) kompleksi(4b) için oda sıcaklığında Ni^{+2} başına hesaplanan μ_{eff} değeri 3,22 μ_B dir. Bu değer yüksek spin Ni(II) için serbest spin değerinden (2,83 B.M.; $S = 1$) daha yüksektir, fakat bu sonuç yüksek spin nikel(II) kompleksleri için doğaldır ve kare-piramidal geometri ile ilişkilendirilebilir [49]. Zn(II) kompleksi (4c) beklendiği gibi diamanyetikdir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmamız madde sentezleme ve elde edilen maddelerin karakterizasyonu şeklinde gerçekleşmiştir. Giriş ve genel bilgiler kısmında da uzunca anlatıldığı gibi oksim bileşikleri kullanım alanları açısından oldukça geniş bir alana sahiptir. Orijinal olarak elde ettiğimiz bu tetra oksim ligandı (THİMNİOME) ve bundan elde edilen metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri ölçüldüğü ve diğer kullanım alanlarında çalışan araştırmacılar tarafından endüstriyel çalışmalarda kullanım özellikleri araştırıldığı takdirde hem ülke ekonomisine hem de insanlık adına bilime önemli katkılar sağlayacağını düşünüyoruz.

Ayrıca dinükleer Bakır (II) kompleksinin bir ligand gibi kullanılması ile 3. ve 4. metal iyonlarının oksimat oksijenleri ve fenentrolin azotuna bağlanması ile tetra nükleer komplekslerin sentezi de hedeflenmişti. Ancak buna ilişkin denemeler başarısızlıkla sonuçlanmıştır.

KAYNAKLAR

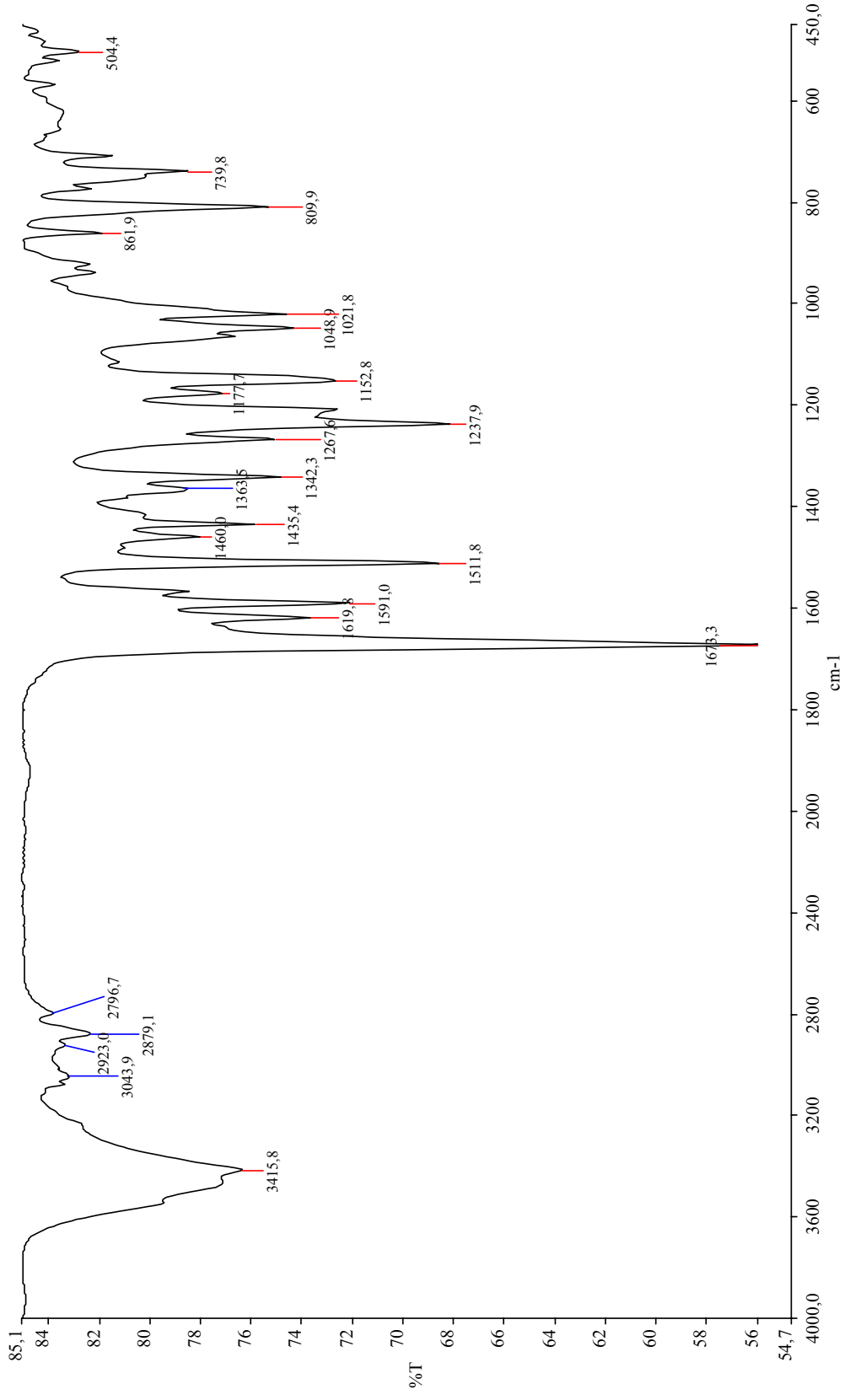
- [1] Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, s.15, Ankara (1994).
- [2] Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, s.20 (1972).
- [3] Murman, R. K., Inorganic Complex Compounds, Chapman-Hall Ltd. London, 18 (1965).
- [4] Pesavento, M. And Soldi, T., Spectrophotometric study and analytical applications of the complexes of copper (II) and zinc (II) with some sulphonated azo – dyes, Analyst, London, 108 (1290), 1128 - 1134 (1983).
- [5] Schiff, H., Untercuhungen Über Salicinderivate, Justus Liebig's, Annalen Chemie, 150, 193, 200, (1869).
- [6] Schiff, H., Annalen Der Chemie Und Pharmacie, 112, 118, 119 (1864).
- [7] Köksal, H., Geçiş Metallerinin Naftilsalisilaldiminlerle Kompleks bileşiklerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş (1996).
- [8] Serin, S., 1,3 – difenil - 2,5 - bis (hidroksimino) - 1,2,4,5 - tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri ve geçiş metalleri ile kompleks formasyonları, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (1980).
- [9] Scovill, J.P., Klayman, D.L. and Lamborsi C., 2 - Acetylpyridine thiosemicarbazones, 9- derivatives of 2 - acetylpyridine - 1 – oxide as potential antimalarial agents, J.Med.Chem., 27, 87 (1984).
- [10] West, D.X. and Pannel, L. K., transition metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2 – acetylpyridine n - oxide - 2 - the n - 4 – dimthyl derivative, Transition Metal Chem., 14, 457 – 462 (1989).
- [11] Ponzio, G., And Baldracco, F., Ricerche Sulle Diossime, Gazz. Chim. Ital., 60, 415 (1930).
- [12] Chakravorty, A., Strucktural Chemistry Of Transtion Metal Complexes Of Oximes, Coord. Chem. Rev., 13, 1-46 (1974).
- [13] Bambenek, M.A. and Pelaum, R.T., Inorganic Chemistry, 2 - 21 (1963).
- [14] Çelik, Alper Tolga, Yeni İminooksim Türevlerinin Ve Kompleks Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, Kahramanmaraş (2006).
- [15] Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, s. 73, (1972).

- [16] Smith, P.A.S., The Chemistry Of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Benjamin, 29, 68, New York (1966).
- [17] Wade, L.G., Organic Chemistry, Wiley, New York, 818 - 819 (1999).
- [18] Solomons, T.W., Ve Fryhle, C.B. , Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 120 (2002)
- [19] Yeap, G. Y. Vd., Synthesis, Crystal Structure And Spectroscopic Study Of Para Substituted 2- Hydroxy-3-Methoxybenzalideneanilines, Journal Of Molecular Structure, 658, 87-99 (2003).
- [20] Baran, Talat, Heterosiklik Ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize (2010)
- [21] Erturan S., Yalçın M., Cankurtaran, H., Kunt, G., XI. Kimya Kongresi Kongre Özetleri Kitabı (1997).
- [22] Feri, C. , Reaktionen Der Organischen Synthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 908 (1978).
- [23] Othmer, K., Encyclopedia Of Chemical Technology, Wiley , 795- 804 (1938).
- [24] Helmut, S., Metal Ions In Biological Systems, Marcel Dekker Inc, New York, S.2-50 (1976).
- [25] Fessender, Ralph, J., Fessender, Joan., Organik Kimya , Güneş Yayıncılık, Ankara 147 (2001).
- [26] Noller, C.R., The Chemistry Of Organic Compounds, 3rd Ed., W.B. Saunders Company Philadelphia And London Reprinted (1966).
- [27] Britzinger, H. And Titzmann, R., Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime, Ber., 85, 345 (1952).
- [28] Wermuth, C.G., Schwarth 2, J., Improvements In Or To O-Aminoalkyl Oximes Ing. Pat.N. 14743 (1977).
- [29] Uçan, H.İ. Ve Mirzaoğlu, R., Synthesis and Complex Formation Of Six New Unsymmetrical Vic-Dioximes, Synth.React.Inorg.Met.-Org. Chem., 20, 437-449 (1990).
- [30] Buchwald, A., Ligand For Metals And Improved Metal Catalyzed Processes Based Thereon, United State Patent, Patent Number: 0156295 (2002).
- [31] Yoon, T. P., Jacobsen, E. N., 2005. Highly Enantioselective Thiourea- Catalyzed Nitro-Mannich Reactions., Angew. Chem. Int., Ed 44: 466 – 468 (2005).

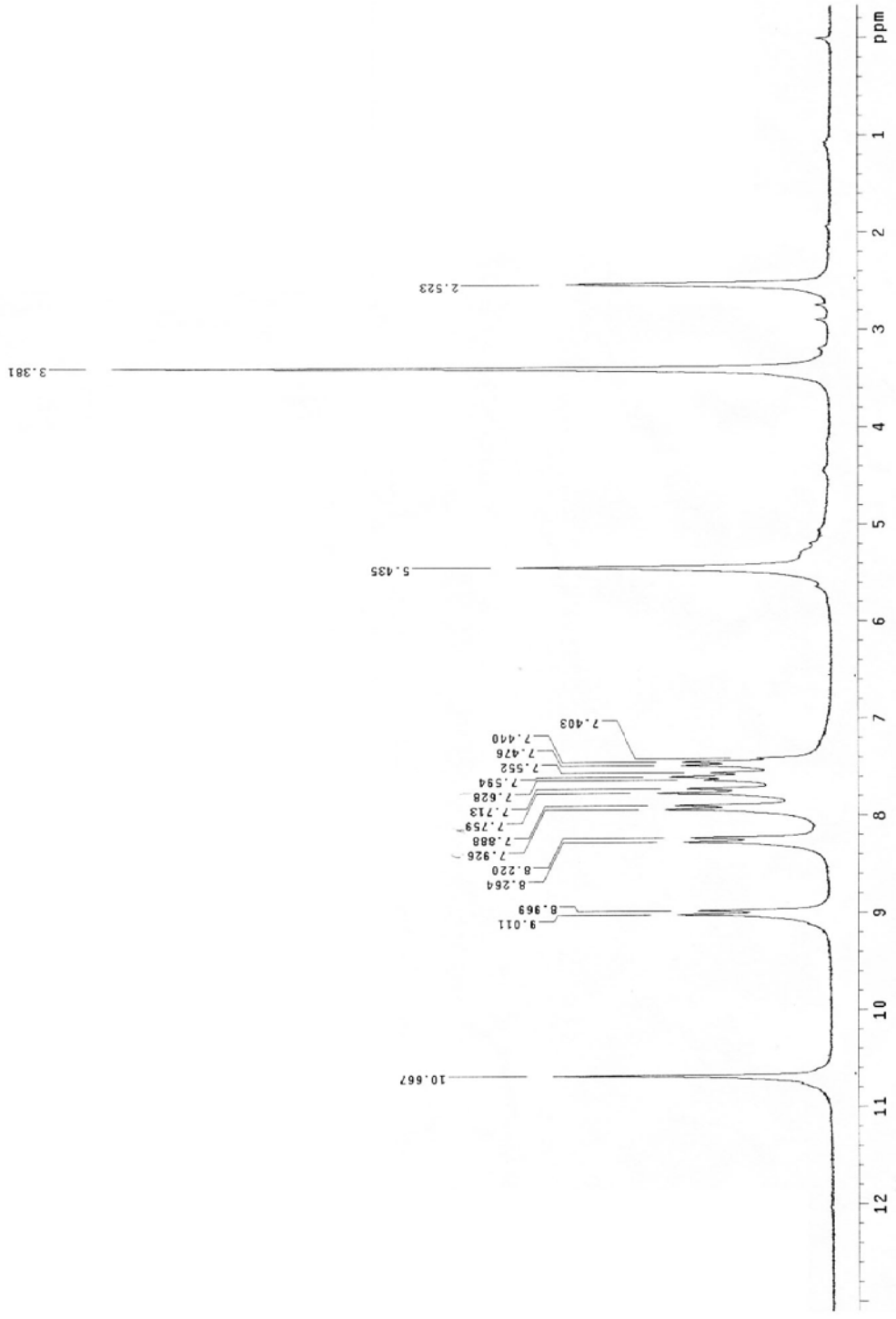
- [32] Catino, A. J., Recent Developments In The Direct Catalytic Asymmetric Nitro-Mannich Reaction (2005).
- [33] Breuzard, A.J., Tommasino, M. L., Touchard, F., Lemaire, M., Bonnet M. C., Thioureas As New Chiral Ligands For The Asymmetric Hydroformylation Of Styrene With Rhodium I Catalysts Jeremy., Journal Of Molecular Catalysis A, Chemical 156: 223–232 (2005).
- [34] Wei, S. A., Yalalov, D.A., Tsogoeva, S. B., Schmatz, S., New Highly Enantioselective Thiourea-Based Bifunctional Organocatalysts For Nitro- Michael Addition Reactions., Catalysis Today, Polyhedron (2007).
- [35] Fesenden, R.J. And Fesenden. J.S., Organik Kimya Çözümleri, Çev. Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, Ankara, s. 230, (1993).
- [36] Uzunosmanoğlu, E., Mutlu, B., Dağdemir, A., Özkaya, O., Bek, K., Açıköz, Y., Baysal, K., Ondokuz Mayıs Üniversitesi Tıp Fakültesi Çocuk Sağlığı Ve Hastalıkları Anabilim Dalı, Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Tıp Fakültesi Çocuk Acil Polikliniğine Başvuran Amitriptilin Zehirlenmesi Olgularının Değerlendirilmesi, Samsun, (2008).
- [37] Kantekin, H., “Yeni (E,E)-Dioksimlerin Mono Ve Hetero-Trinükleer Komplekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (1996).
- [38] K. Nakamoto, Infrared And Raman Spectra Of Inorganic And Coordination Compounds, Wiley-Interscience, New York (1970).
- [39] K. Nakamoto, Infrared And Raman Spectra Of Inorganic And Coordination Compounds, Wiley-Interscience, New York 1970.
- [40] G. Das, R. Shukla, S. Mandal, R. Singh, P.K. Bharadwaj, J.V. Hall, K.H. Whitmire, Inorg. Chem., 36, 323 (1997).
- [41] E.V. Rybak-Akimova, N.W. Alcock, D.H. Daryle, H. Busch, Inorg. Chem., 37, 1563 (1998).
- [42] K. Serbest, A. Colak, S. Güner, S. Karaböcek, Fatma Kormali, Trans. Met. Chem., 26, 625 (2001).
- [43] N. Karaböcek, S. Karaböcek, H. Mazlum, I. Değirmencioğlu, K. Serbest, Turk J. Chem., 28, 87 (2004).
- [44] K. Bertocello, G.D. Fallon, J.H. Hodgkin, K.S. Murray, Inorg. Chem., 27, 4750 (1988).
- [45] M.D. Santana, G. Garcia, A.A. Lozano, G. Lopez, J. Tudela, J. Perez, L. Garcia, L. Lezama, T. Rojo, Chem. Eur. J., 10, 1738 (2004).

- [46] M.D. Santana, G. Garcia, M. Julve, F. Lloret, J. Perez, M. Liu, F. Sanz, J. Cano, G. Lopez, Inorg. Chem., 43, 2132 (2004).
- [47] J. Ruiz, M.D. Santana, A. Lozano, C. Vicente, G. Garcia, G. Lopez, J. Perez, L. Garcia, Eur. J. Inorg. Chem., 3049 (2005).
- [48] S. Deepalatha, P. Sambasiva Rao, R. Venkatesan, Spectrochimica Acta Part A, 64 823 (2006).
- [49] O. Kahn, Molecular Magnetism, Wiley-Vch. (1993)
- [50] Cope, A.C. and Kagan, F., J. Am. Chem. Soc., 80, 5499–5502 (1958).
- [51] Uckum, F., Phenethyl Thiourea Compounds And Use, United State, 6: 207- 688 (2001).
- [52] Serbest, K., Karaoğlu, K., Erman, M., Er, M., Değirmencioglu, İ., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2010).

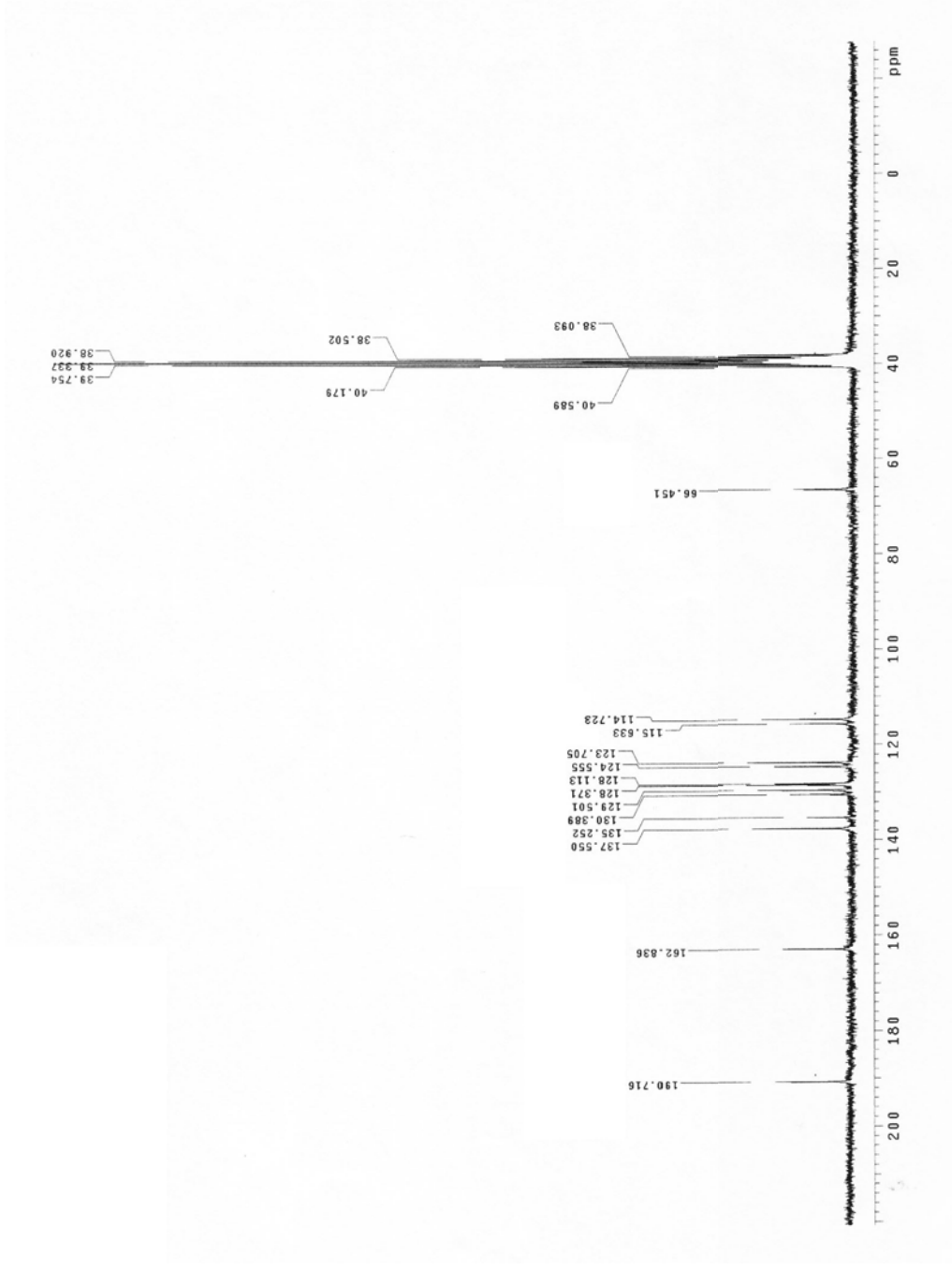
EK ŞEKİLLER



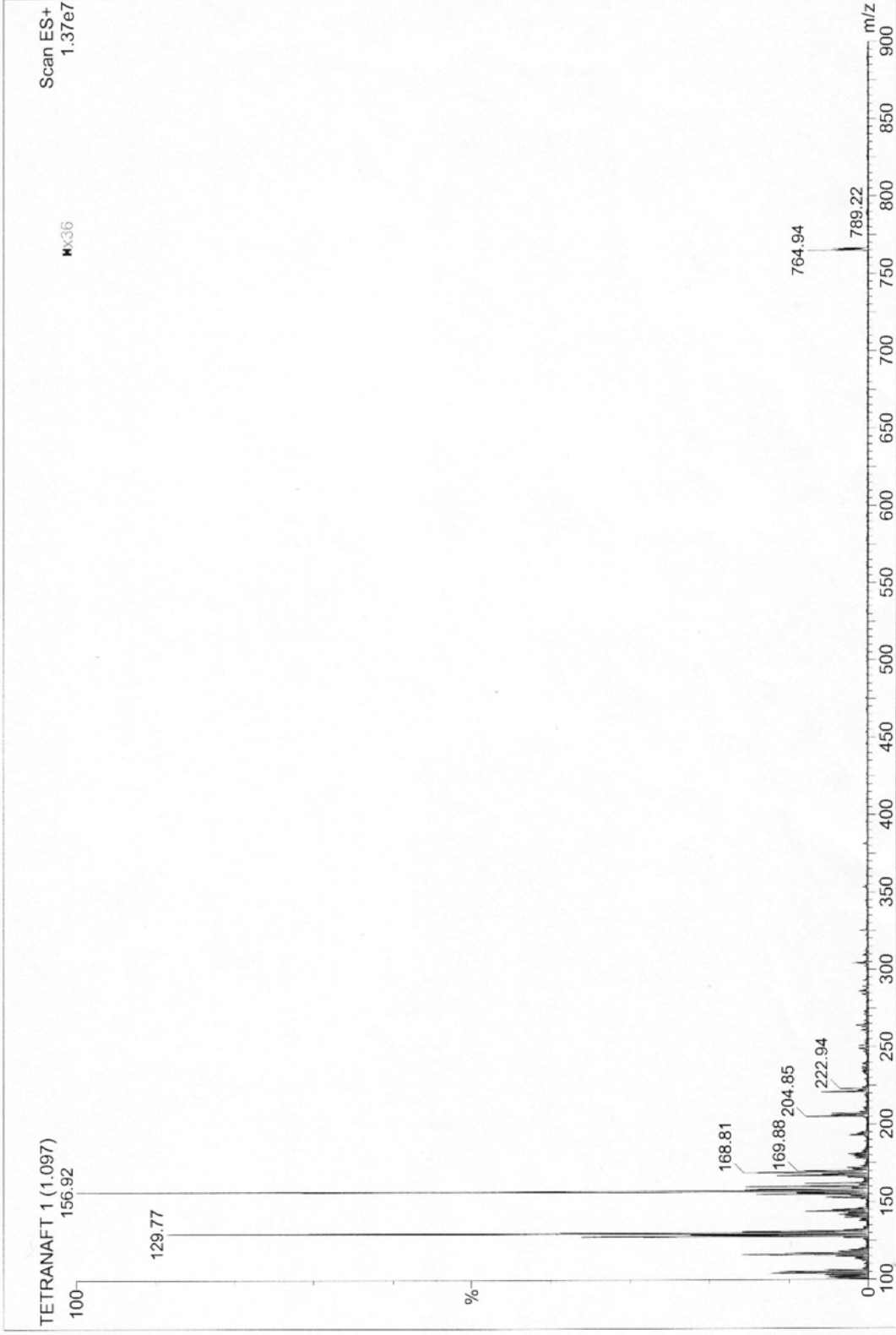
Ek Şekil 1. Tetra-naftaldehit bileşiminin IR spektrumu



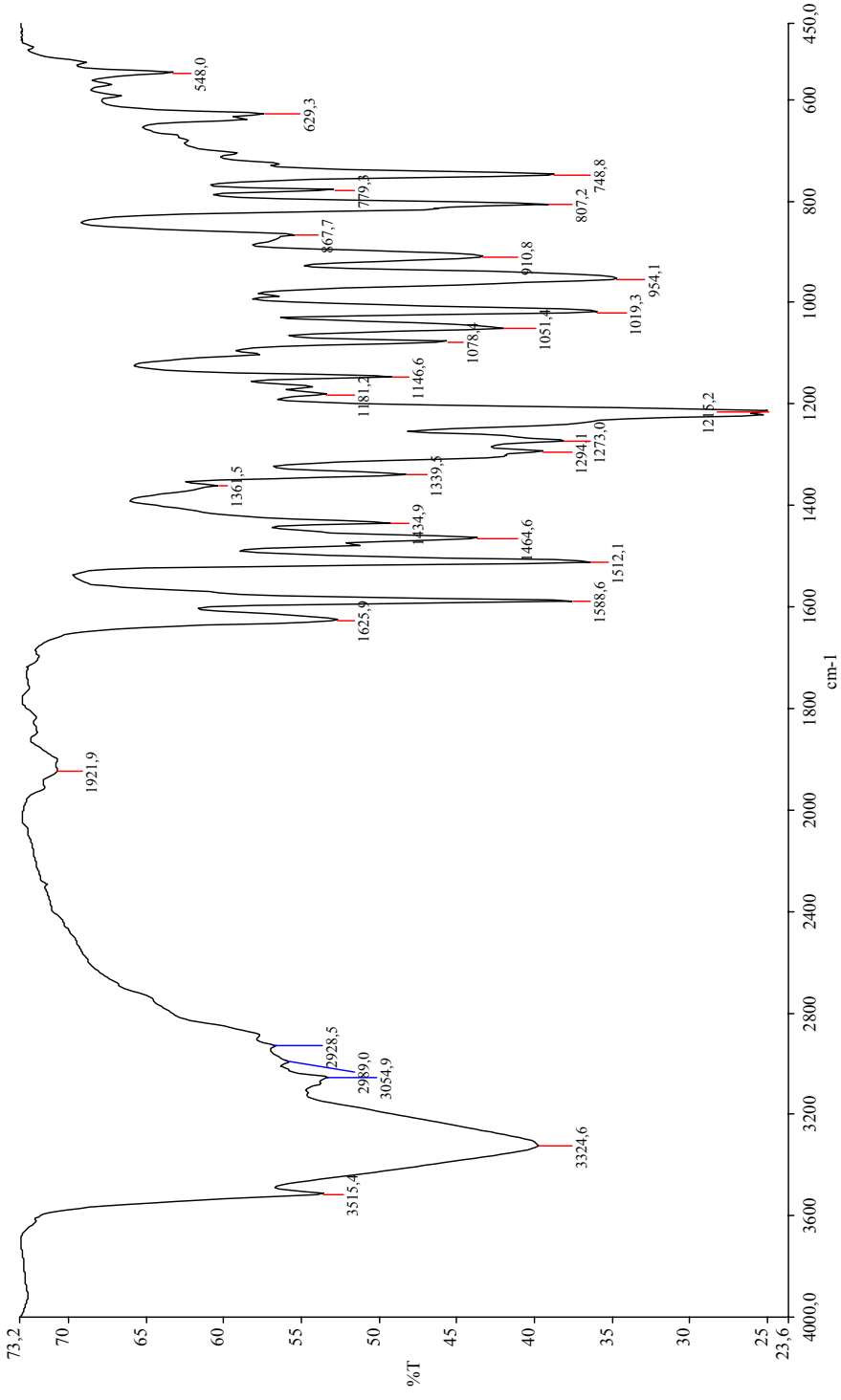
Ek Şekil 2. Tetranafaldehit bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆)



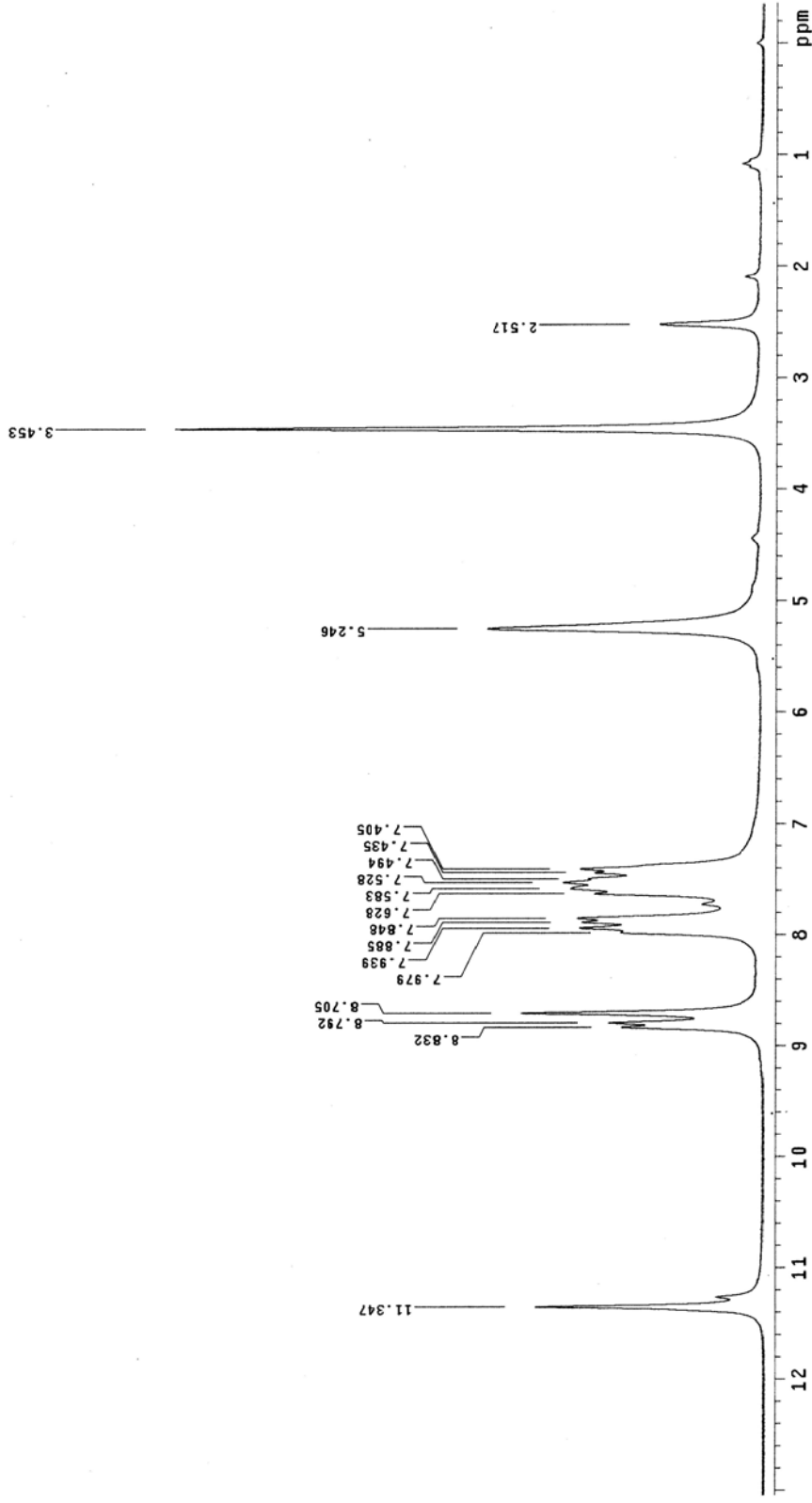
Ek Şekil 3. Tetranafaldehit bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO-d₆)



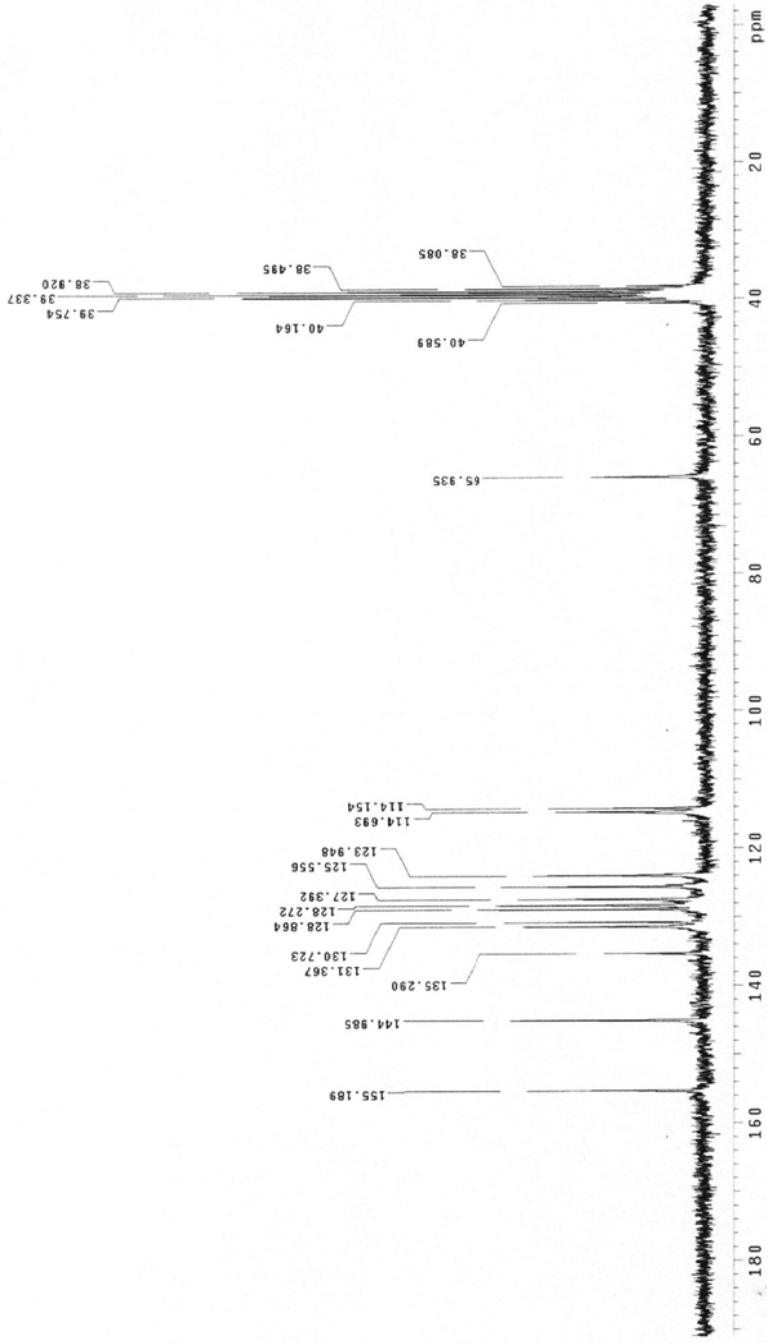
Ek Şekil 4. Tetraenaftaldehit bileşğinin kütle spektrumu



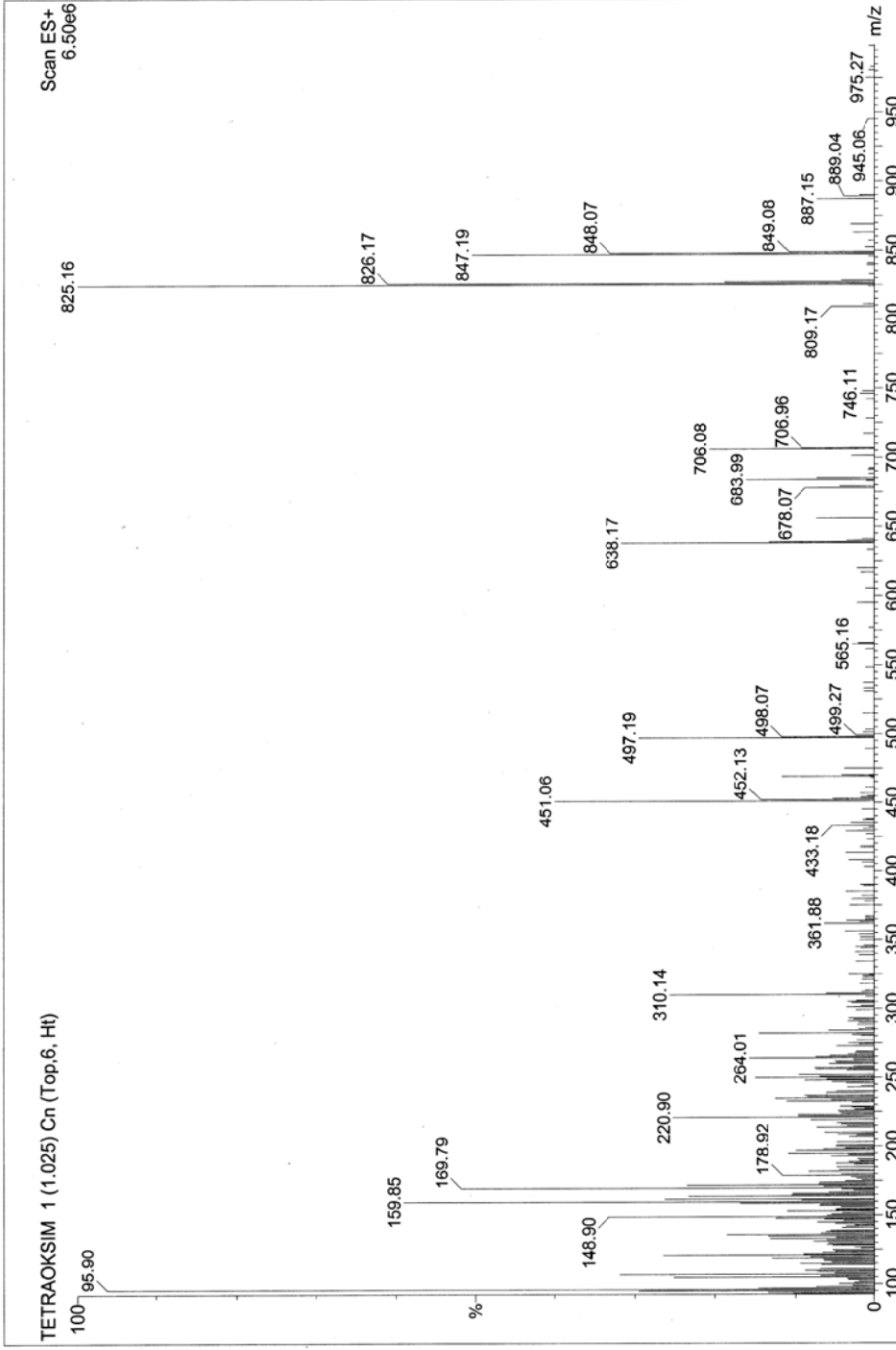
Ek Şekil 5. DIMNIOM'un IR spektrumu



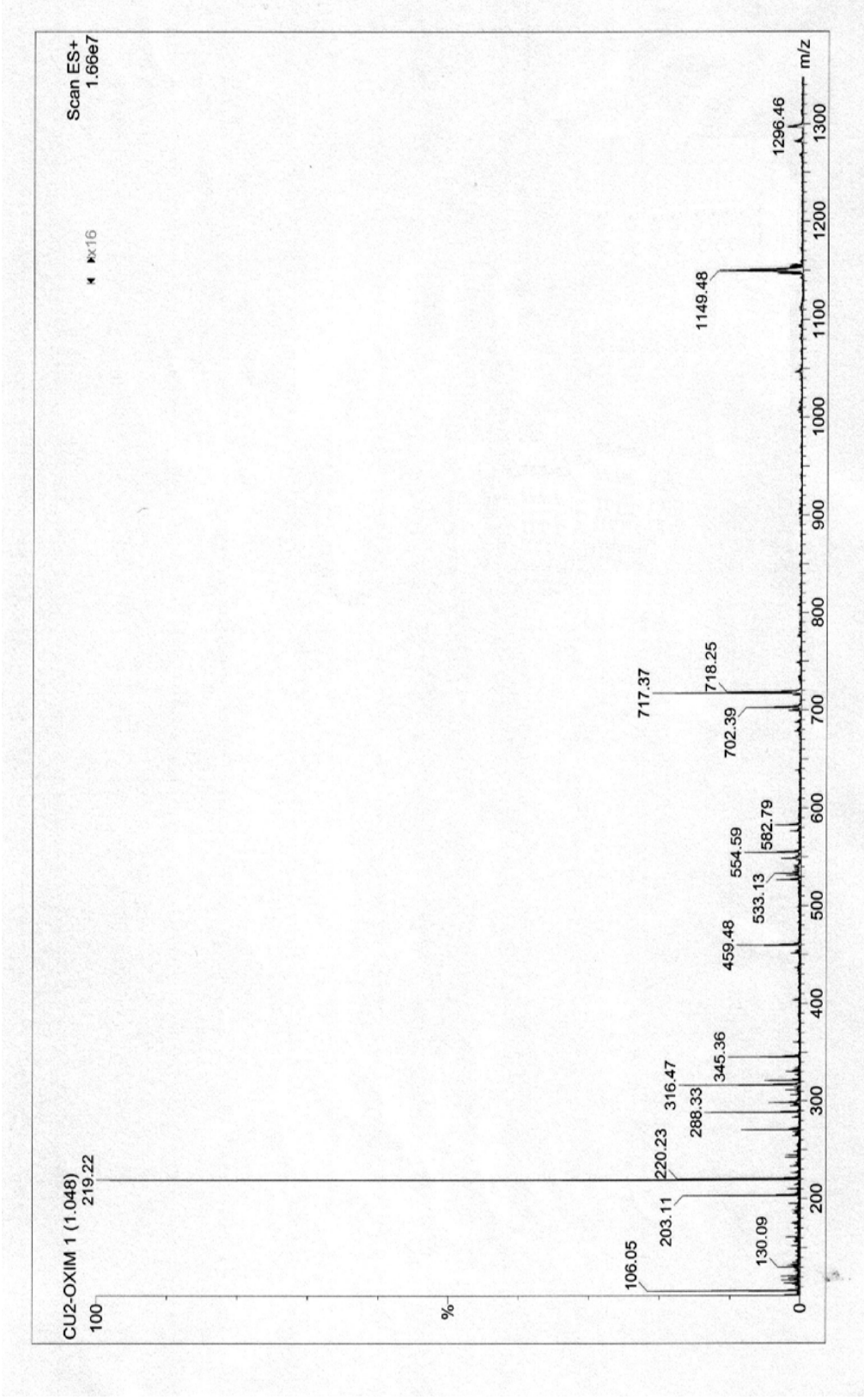
Ek Şekil 6. DIMNIOM'un ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6)



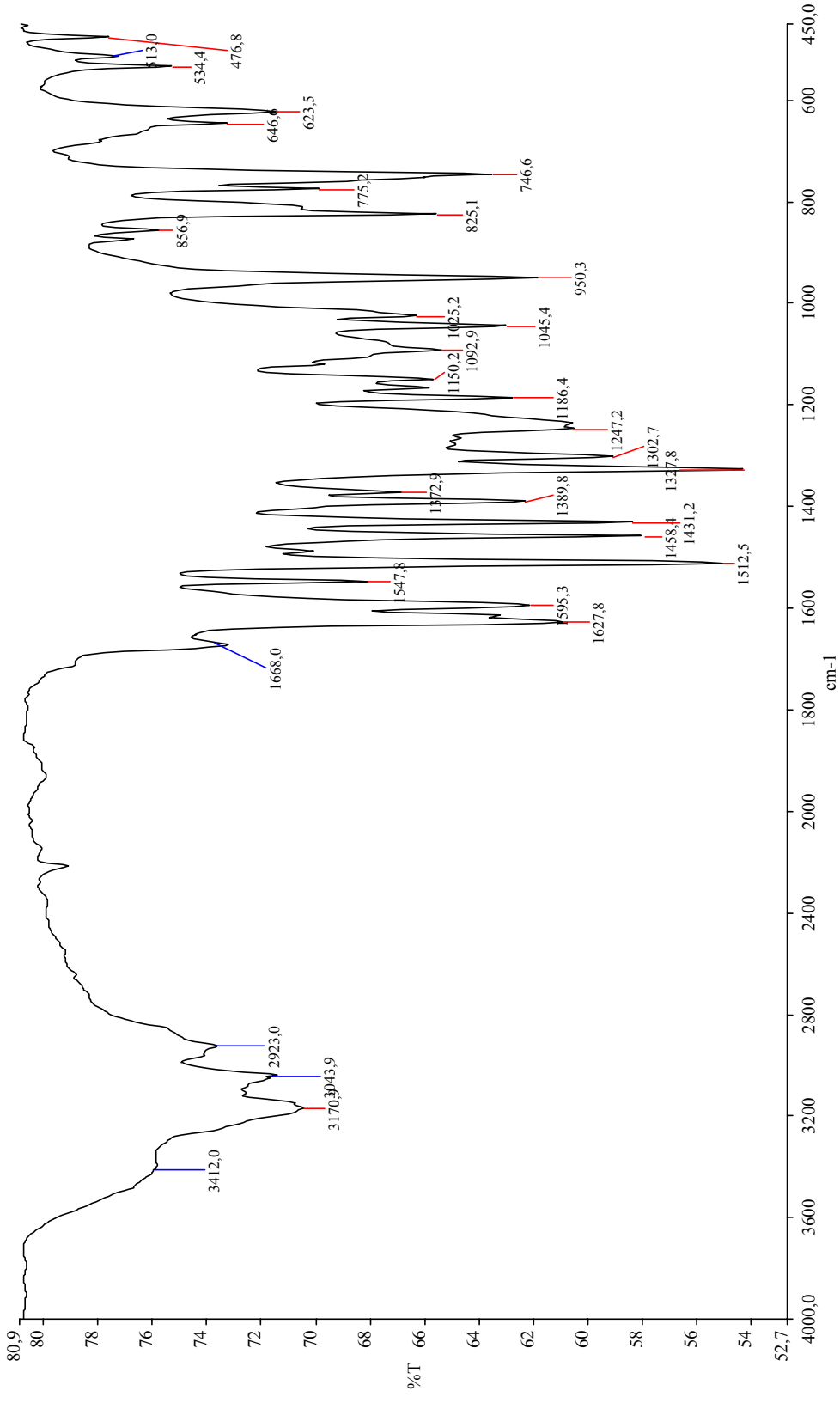
Ek Şekil 7. DIMNIOM'un ^{13}C NMR spektrumu



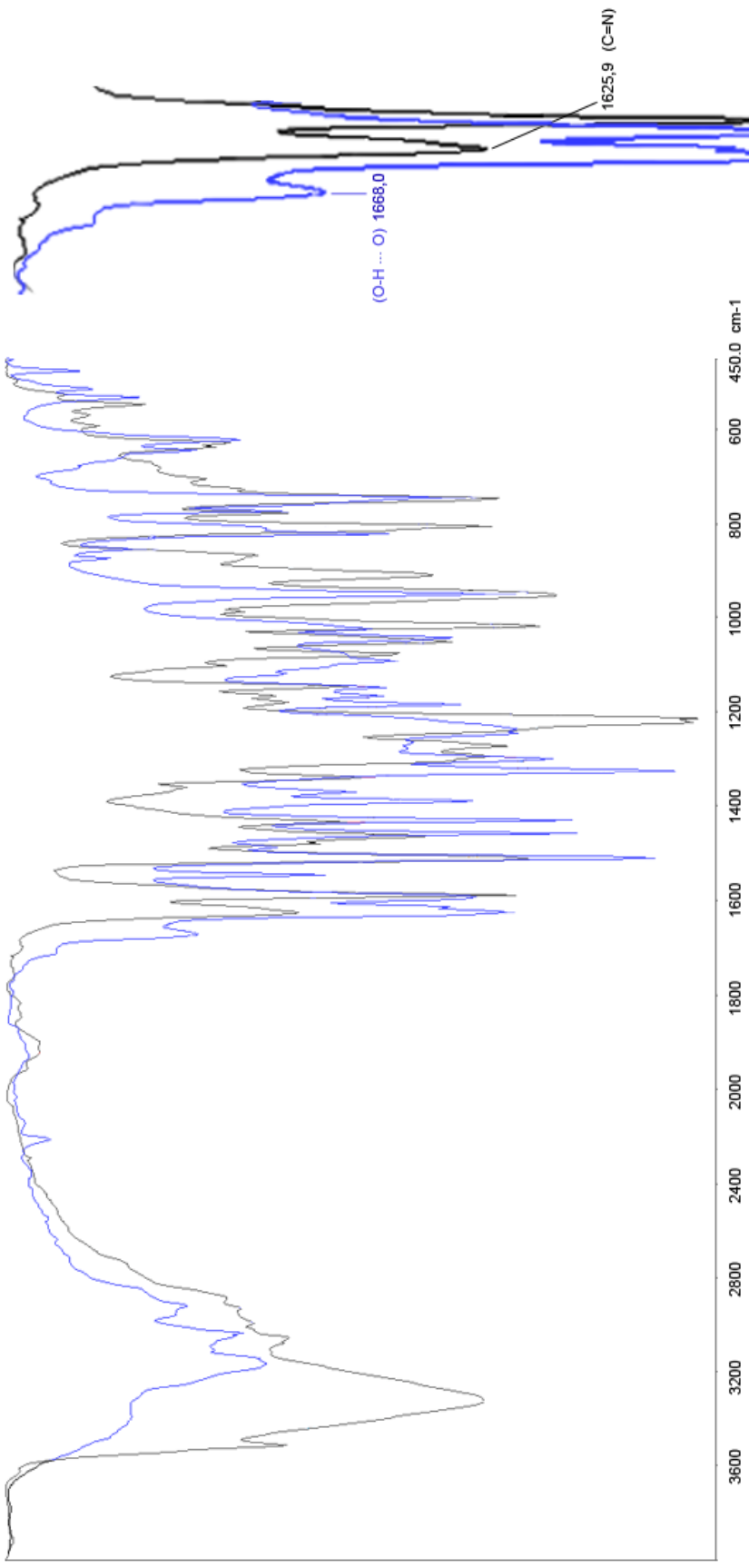
Ek Şekil 8. DIMNIOM'un kütle spektrumu



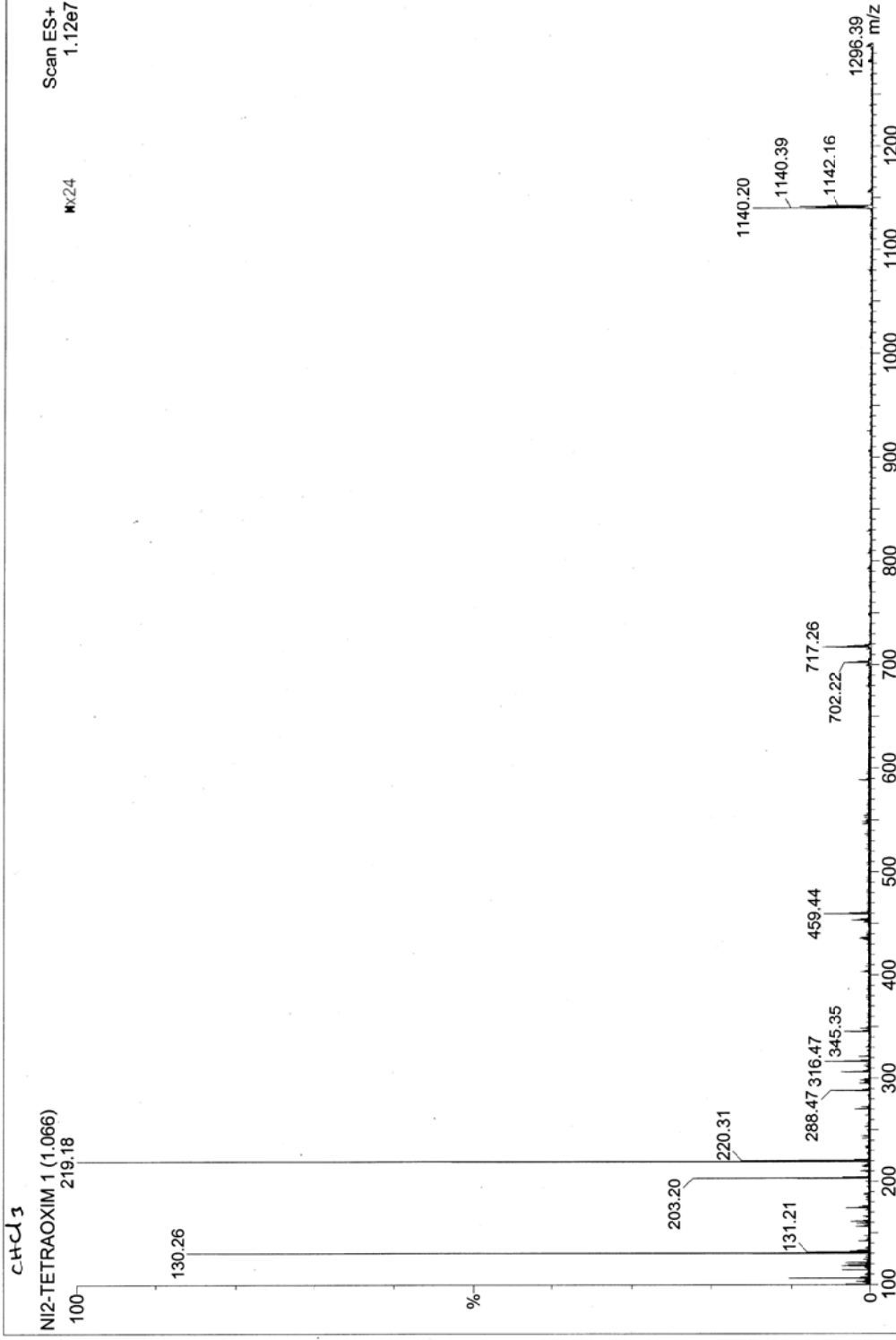
Ek Şekil 9. Cu (II) kompleksinin Kütle spektrumu



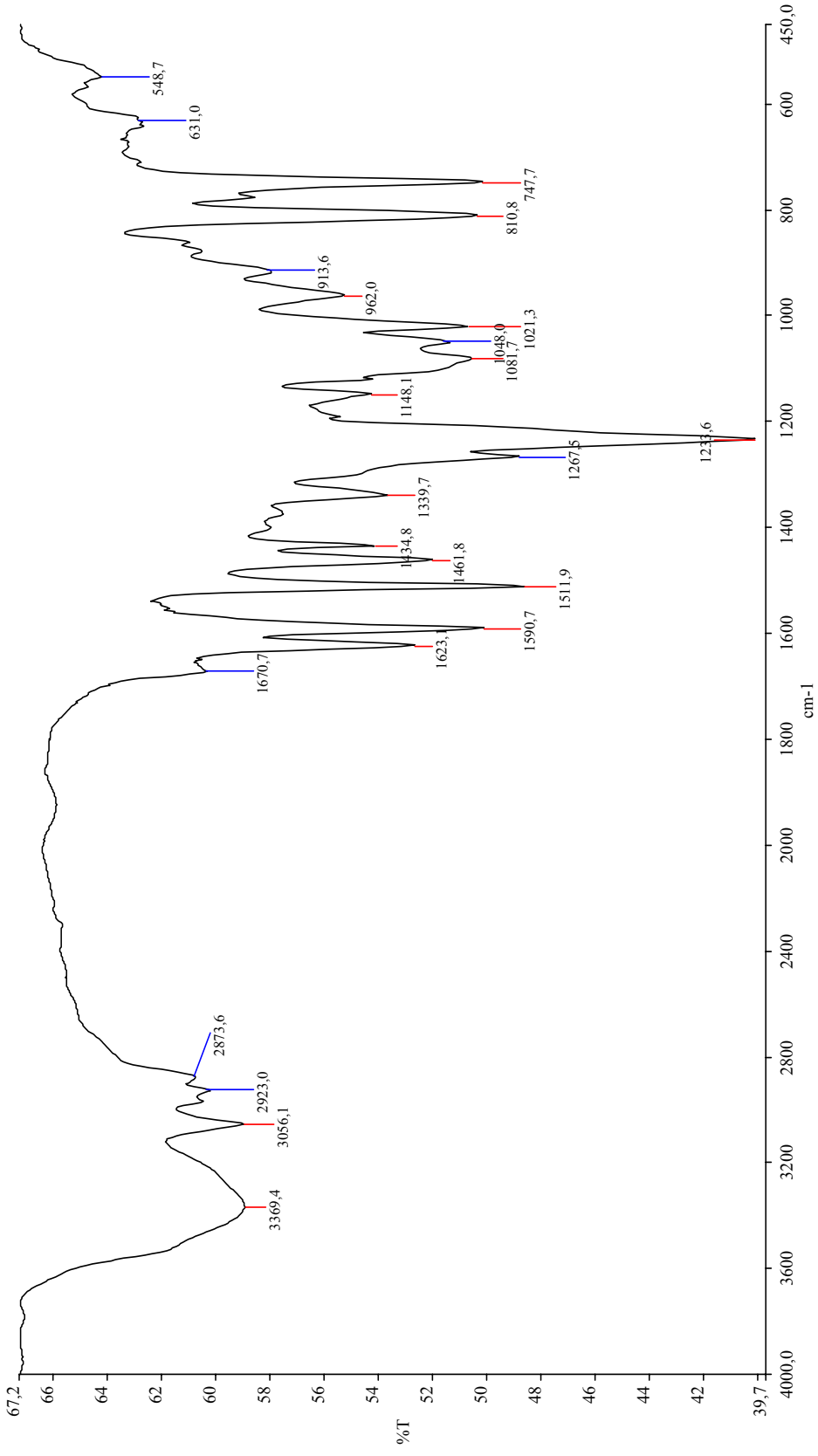
Ek Şekil 10. Cu(II) kompleksinin IR spektrumu



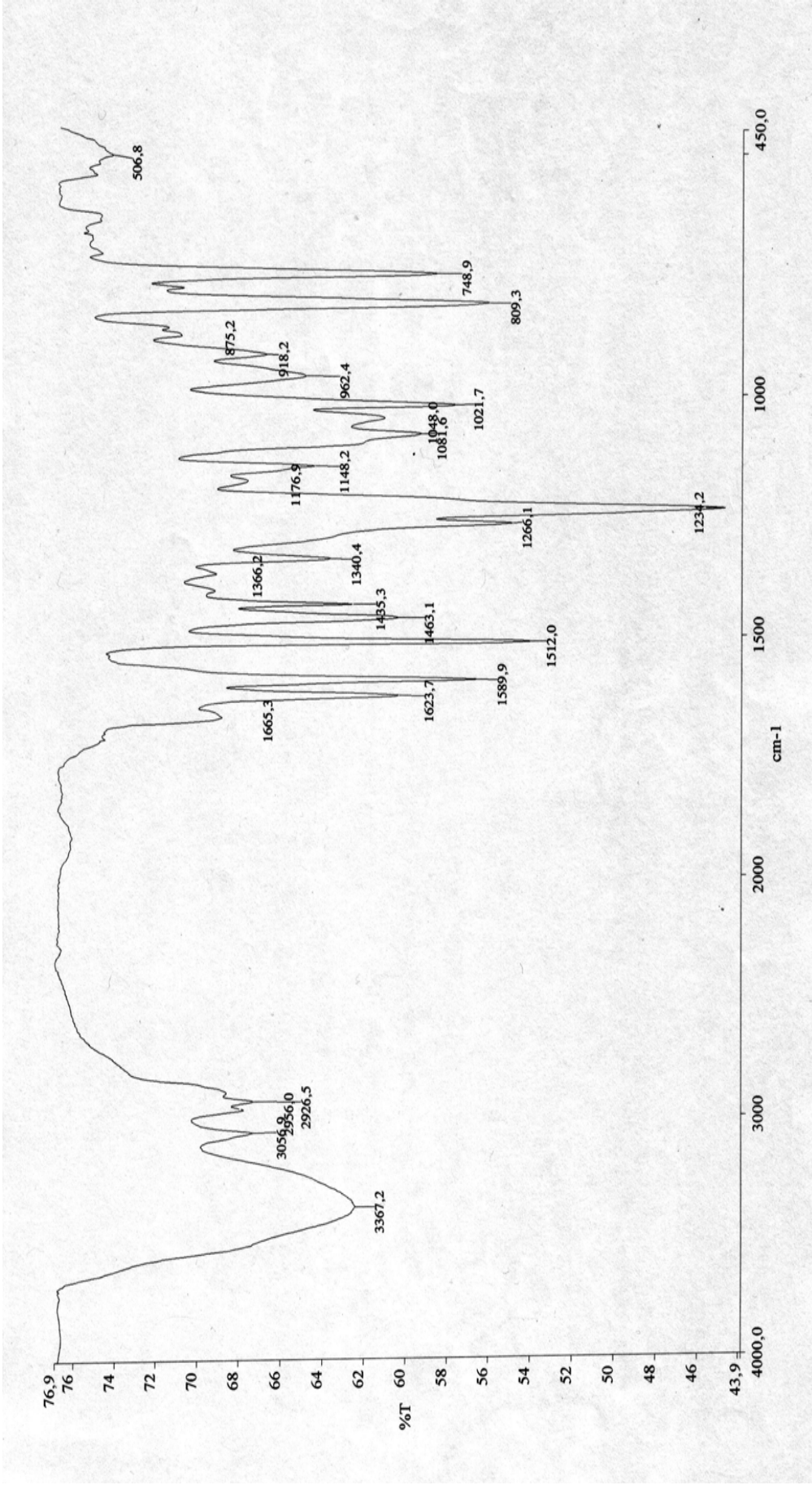
Ek Şekil 11. DIMNİOM ve Cu(II) kompleksinin IR spektrumlarının bir arada gösterimi ve hidrojen bağları



Ek Şekil 12. Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu



Ek Şekil 13. Ni (II) kompleksinin IR spektrumu



Ek Şekil 14. Zn (II) kompleksinin IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul Bakırköy’de doğdu. İlköğretimini İstanbul Bayrampaşa Oğuzhan ilköğretim okulunda, lise eğitimini İstanbul İnönü Teknik Lisesi Kimya Bölümü’nde tamamladı. Lise yıllarından itibaren uzun yıllar Türk Romatizma Vakfı’nda, biyokimya laboratuvarlarında ve polikliniklerde biyokimya laborantı olarak çalıştı. 1992 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 1996 yılında derece ile tamamladı. Bu tarihten itibaren çeşitli özel kolej ve üniversite hazırlık dershanelerinde kimya öğretmeni olarak çalıştı ve halen bu görevine devam etmektedir. Evli ve 3 çocuk babasıdır.