T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI FENİLGLİOKSİMLERİN METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER

Hazırlayan
Serpil GÜLLÜ

KONYA-2006

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI FENİLGLİOKSİMLERİN METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Serpil GÜLLÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2006

Bu tez 31 / 08 / 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. Ersin GÜLER	Yrd.Doç.Dr. Ahmet KOÇAK	Yrd.Doç.Dr. Ahmet OKUDAN
(Danışman)	(Üye)	(Üye)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bazı Fenilglioksimlerin Metal Komplekslerinin İncelenmesi

Serpil GÜLLÜ

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİMDALI

Danışman:Yrd.Doç.Dr.Ersin GÜLER

2006, 63 Sayfa

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER (Danışman)
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK (Üye)
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN (Üye)

İlk çalışmada çıkış maddesi olarak p-klorofenilklorogloksim kullanıldı. p-klorofenilklorogloksim p-Toluidin ile -10ºC de reaksiyona girerek p-toluidino-p-klorofenilglioksim elde edildi.

İkinci çalışmada ise çıkış maddesi olarak p-klorofenilklorogloksim kullanıldı.p-klorofenilklorogioksim o-Toluidin ile -10ºC de reksiyona girerek o-Toluidino-p- klorofenilglioksim sentezlendi.

Bu ligandların alkollü çözeltilerine suda çözünmüş olan Ni(II),Cu(II) ve Co(II) nin klorlu tuzları ilave edilerek metal kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen ürünlerin elementel analizleri IR- ve ^{1}H-NMR spektrumları sonuçlarına göre yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Oksim, vic-dioksim, metal, kompleks, spektroskopik yapı tayini, glioksim

ABSTRACT

M.S.C THESİS

Investigation of Some Phenylglyoximes Metal Complexes

Serpil GÜLLÜ

Selcuk University

Gradute School of Natural And Applied Sciences Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ersin GÜLER

2006, 63 Pages

Jury:

Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK (Üye)

Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN (Üye)

In the fırst study p-chlorophenylchloroglyoxime was used as starting material.

p-toluidino-p-chlorophenylglyoxime has been isolated through the reaction between

p-chlorophenylchloroglyoxime and p-toluidin at -10ºC.

In the second study p-chlorophenylchloroglyoxime was used as starting material.o-toluidino-p-chlorophenylglyoxime was synthesized a by through the reaction between p-chlorophenylchloroglyoxime and o-toluidin at -10ºC.

The metal complexes were prepared by adding aquoeus solutions of the obtained product were characterized by elemental analysis, IR-,^{1}H-NMR spectrums.

Keywords: Oximes, vic-dioximes, glyoximes, metal co mplexes, spectroscopic identification

ÖNSÖZ

Bu çalışma, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER yönetiminde yapılarak S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tezimi yöneten, araştırmalarıma yön veren ve bütün çalışmalarım boyunca her türlü desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Yrd. Doc. Dr.Ersin GÜLER'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Ziya Erdem Koç'a, Arş.Gör.Özcan Koçiğit'e ve Arş.Gör. Mustafa Şahin'e de teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ 1
1.1. Oksimler 2
1.1.1. Oksimlerde izomeri 3
1.1.2. Oksimlerin özellikleri 5
1.1.3 Oksimlerin elde edilmesi 5
1.1.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan 5
1.1.3.2.Nitrosolama Yoluyla 6
1.1.3.3. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle 7
1.1.3.4. Primer aminlerin yükseltgenmesinden 7
1.1.3.5. Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonundan 7
1.1.3.6. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla 7
1.1.3.7. Kloralhidrat ile Hidroksilamin reaksiyonundan 8
1.1.4. Oksimlerin reaksiyonları 8
1.1.4.1. Isı ve ışık etkisi 8
1.1.4.2. Asitlerle reaksiyonu 9
1.1.4.3. Alkilleme reaksiyonları 9
1.1.4.4.Açilleme Reaksiyonları 10
1.1.4.5. Oksimlerin beckmann çevrimiyle parçalanması 11
1.1.4.6.Oksimlerin İndirgenmesi 11
1.1.4.7. Oksimlerin yükseltgenmesi 12
1.1.4.8.Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları 12
1.1.5. Oksimlerin kompleksleri 13
1.1.6. Oksimlerin kullanım alanları 17
1.2. Schiff Bazları 20
1.2.1. Schiff Baz Ligandları 25
1.2.2. Karbonil gruplarının amin gruplarıyla reaksiyonları 29
1.2.3. Molekül içi hidrojen bağları 33
1.2.4. Schiff bazlarının yapı-reaktivite ilişkisi 35
1.2.5. Schiff bazlarının elde ediliş yöntemleri 35
1.2.5.1. Aldehit ve ketonların primeramin ile reaksiyonları 35

1.2.5.2 Aldehit ve ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile reaksiyonları .. 36
1.2.5.3. Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonları 36
1.2.6. Bazı schiff bazlarının metal kompleksleri..... 37
1.2.6.1. Bazı schiff bazlarının katyonik kompleksleri 38
1.2.6.2. Bazı schiff bazlarının köprü kompleksleri..... 38
1.2.6.3. Bazı schiff bazlarının dimerik kompleksleri..... 39
1.2.6.4 Ligand Gibi Davranan Schiff Baz Metal Kompleksleri..... 41
1.2.7 Schiff Baz Reaksiyonları 42
1.2.7.1 R-CH=NR[1] Schiff bazlarında hidrojenin yerinden çıkarılması 42
1.2.7.2 Genel kataliz..... 44
2. KULLANILAN MADDE VE ALETLER 47
2.1 Kullanılan Maddeler 47
2.2 Kullanılan Aletler: 47
3. DENEYSEL KISIM 48
3.1 p-Toluidino-p-Klorofenilglioksim $C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$: 48
3.1.1. p-toluidino-p-klorofenilglioksim'in Ni (II),Cu (II) ve Co (II) Kompleksi: 48
3.2 o-Toluidino-p-Klorofenilglioksim $C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$: 49
3.2.1. o-toluidino-p-klorofenilglioksim'in Ni (II), Cu (II) ve Co (II) Kompleksi: 49
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 51
5. EKLER 53
6. KAYNAKLAR 57

1. GİRİŞ

Kordinasyon bileşikleri teknik alanda, ilaç kimyasında ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle büyük ölçüde üretilmekte ve yeni sentezlerinin yapılması konusunda da yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat için çok çeşitli metotlar mevcuttur. Seçilecek yöntem ve teknik elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır.

Farklı donör gruba sahip Schiff bazlı oksim bileşiklerinin sentezlenmesi ve bazı geçiş metalleri ile kompleks yapıları gözlenmiş olup tayinleri yapılmıştır. Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayisinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayisinde kullanımın yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi görmesi ve özellikle son zamanlarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek çok sayıda Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da artırmıştır.

Bu shiff bazlarının polimerleştirilmesi sonucunda bir çok ağır metalin tutulmasında ve eser element tayininde kullanılabileceği düşünülmektedir. Pek çok organik reaksiyonda metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla, elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır.

Koordinasyon bileşiklerin biyolojik yapılardaki önemi sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması; son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması kompleksler özellikle vic-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur.Bilimde, bazı bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılmaktadır.

1.1. Oksimler

Oksim terimi genel bir adlandırma olup basitce aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondensasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Basit monooksimlerin ve dioksimlerin genel formülü aşağıda verilmiştir.

R-CH=N-OH

(Monooksim)

Tanımlardan da anlaşılacağı gibi oksimler (-NOH) grubu bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşikler mono, di, tri veya tetra oksimler şeklinde gruplandırılabilir. Oksimler 'schiff bazı' şeklinde metallerle kompleksler meydana getirebilirler. Schiff bazları beşli ve altılı şelat meydana getirerek 'mono' ve 'polinükleer' kompleksler elde edilebilmektedir.

Oksimlerin türetildikleri aldehit ve ketonların adlarının sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi, (asetaloksim, asetonoksim, benzaldoksim, benzofenonoksim vb.) ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla 'hidroksimino' eki ile de adlandırılabilmektedir. Örneğin $CH_3C(NOH)COOH$ bileşiği 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir. Alışkanlık olarak eski literatürlerde asetaloksim (CH_3-CH=N-OH) ve benzofenoksim (C_6H_5C=N-OH) gibi adların söylenmesi için oksim kelimesiyle aldehit ve keton adı birlikte söylenmektedir. Bu adlar, kısalıklarından dolayı halen kullanılmaktadır. Ön ek amacı için isonitrozo terimi kullanılır. Çünkü oksimler sık sık nitrozo bileşiklerinin izomerizasyonundan meydana gelir.

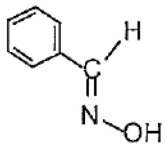
Oksijen atomundan sübstitüe oksimler için adlandırma o-alkil (aril,açil) oksimlerdir. (Aseton o-metil oksimde olduğu gibi, $(CH_3)_2C$=N-O-CH_3), fakat aseton oksim, o-metil eterinde olduğu gibi sık sık alternatif adlandırmasından o-eterlerdir.Ön eklerle ifade etmek için 'metoksiimino' terimi kullanılabilir.

Normal sübstitüe oksimler, nitronlar gibi ileri sınıf olarak bilinirler. Chemical Abstract'lar hipotetik bileşiklerin türevleri olarak adlandırılır ki, bunlara nitro denir. Bunlar nitro adları altında sıralanır. (CH_2=NHO^-). Karbondaki

sübstitüentler (α-), azottaki sübstitüentler (N-),'α,α-difenil-N-metil nitron' [$(C_6H_5)_2C=N(CH_3)-O^-$] gibi gösterilir.

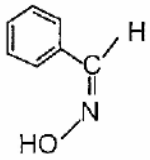
1.1.1. Oksimlerde izomeri

Oksimlerin ve türevlerinin geometrik özellikleri ile izomerleri cis(syn) ve anti ön ekleri ile anlatılmaktadır (Smith 1966). Syn oksim grubunun ön eki oksim grubunun çift bağı etrafındaki hidrojen ve hidroksil ile aynı tarafta, anti ön eki ise zıt tarafta olması halinde kullanılır. Şekil 2.1 de bu fark gösterilmiştir.



syn- Benzaldoksim

e.n: 35 °C

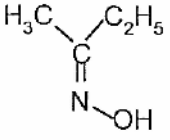


anti-Benzaldoksim

e.n: 132 °C

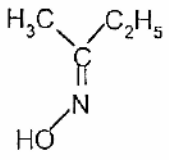
Şekil 1.1.1 Monooksimlerde geometrik izomeri

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise grupların ayırt edilebilmesi gerekir. Referans alınan gruba göre isimlendirme değişebilir. Örneğin etil metil ketoksimi iki şekilde isimlendirebiliriz (Moller1966).



syn-Etil metil ketoksim veya

anti- Metil etil ketoksim



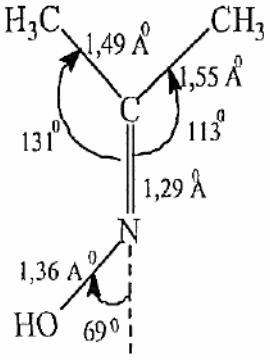
syn-Metil etil ketoksim veya

anti- Etil metil ketoksim

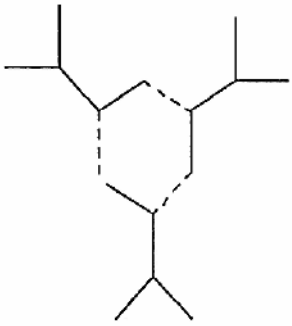
Şekil 1.1.2 Ketoksimlerde geometrik izomeri

Bazı aldoksim ve ketoksimlerin değişik reaksiyon şartlarında, farklı olarak değişik şekillerde ele geçmeleri, bunların izomer olmaları ile açıklanır. Oksimlerin yapıları X-ışınları kristalografisi metodlarıyla incelenmiş ve aseton

oksim için şekilde görülen değerler tayin edilmiştir. Ayrıca asetonoksim molekülleri arasında kuvvetli hidrojen bağı meydana geldiği ve kristal halde yapısının trimer olduğu gösterilmiştir.



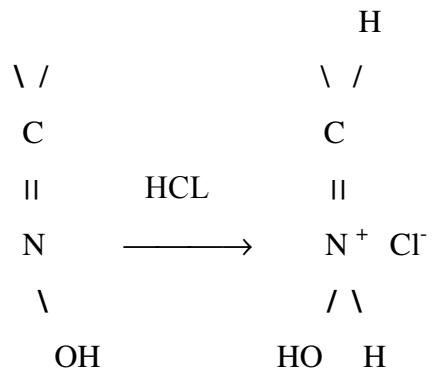
Şekil 1.1.3 Asetonoksimin bağ Uzunlukları ve bağ açıları



Şekil 1.1.4 Asetonoksimin trimer yapısı

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

Syn- ve amfi- izomerleri HCl ile reaksiyona girdiğinde anti- izomerlerinin hidroklorürleri oluşur (Smith, P.A.S,1966).



1.1.2. Oksimlerin özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddelerdir. Suda belli bir orana kadar çözünürler. Sadece küçük molekül ağırlığına sahip olanlar dikkate değer derecede uçucudurlar. o-metil sübstitüe (hidrojen yerine metil grubu) türevleri daha düşük erime ve kaynama noktası verirler. Nitronlar genellikle daha az uçucu, erime noktaları yüksek ve polar olmayan çözücülerde yüksek dipol momentli =N-O- bağından dolayı oksijenli sübstitüe izomerlerden daha az çözünürler.

Oksimler zayıf asidik özellik gösterirler, bu nedenle seyreltik NaOH de çözünürler ve CO_2 ile çökerler. Basit oksimlerin pK_a'sı 10–12 sınırları arasındadır. α-keto grubu dikkate değer derecede asit gücünü artırır. Bunların pK_a'sı 7–10 sınırları arasındadır.

Benzer nedenlerden dolayı α-dioksimler monooksimlerden daha kuvvetli asittirler (Hüseyinzade ve İrez 1990). HO-N=CH-CH=N-OH, pKa=9, dimetilglioksimde pK_a=10,7. Dioksimlerin sulu çözeltileri farkedilir derecede asidiktir.

Oksimlerin yapısındaki (C=N) grubu zayıf bazik karakterlidir. İminlerle bazlıkları kıyaslandığında 10 kat daha zayıftırlar. Bu durum –OH grubunun etkisinden dolayıdır. Oksimlerin çoğu mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Bu çözeltiler seyreltilirse oksimler tekrar çökerler ve buradan da asite bağlı tuz kristalleri elde edilebilir.

1.1.3 Oksimlerin elde edilmesi

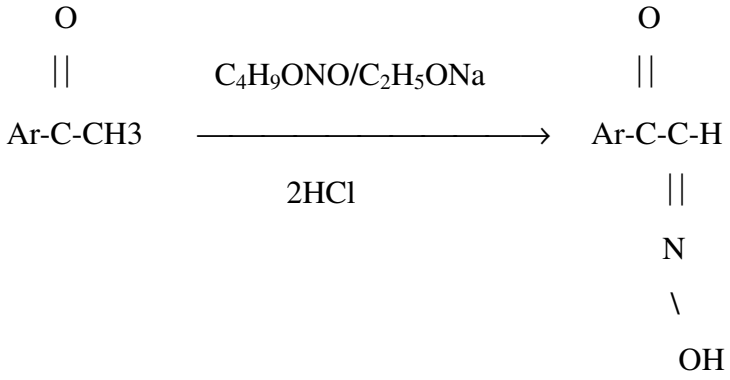
1.1.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan

Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama şartlarına kadar optimum pH larda aşağıdaki gibi gerçekleşir.

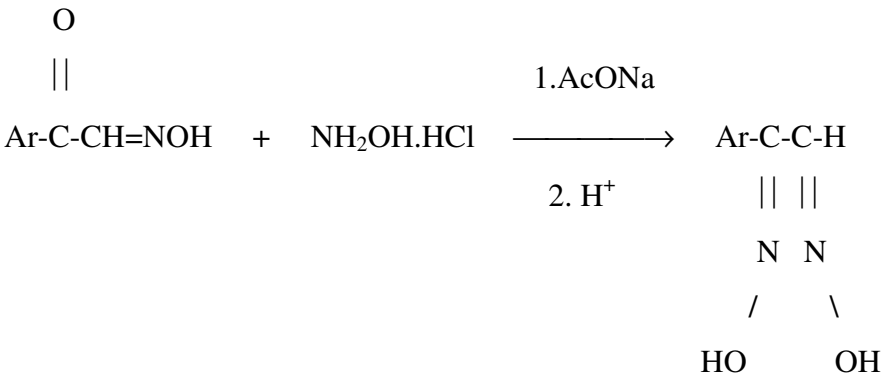
$$R_2C{=}O + NH_2OH.HCl \xrightarrow{NaOAc} R_2C{=}N\text{-}OH + NaCl + AcOH$$

1.1.3.2.Nitrosolama Yoluyla

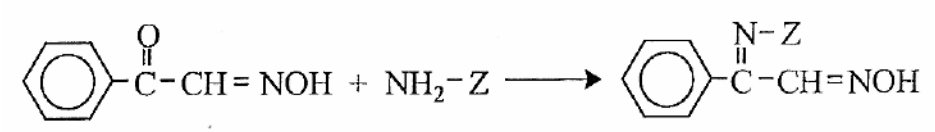
Özellikle α-ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır.



α-ketooksimlerin (isonitroso oksimler) karbonil grubunun hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-(α-vic)dioksimler elde edilir.

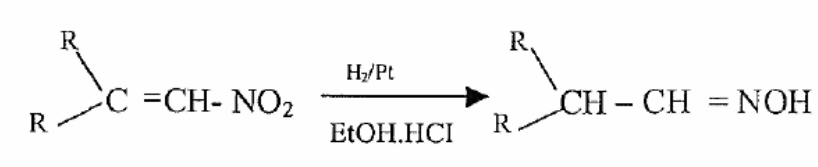


İsonitrosooksimler hidroksilamin olduğu gibi hidroksilamin v.b. bileşikler ile de çeşitlioksim türevlerini verirler (Chakravorty 1974, Deveci 1994).



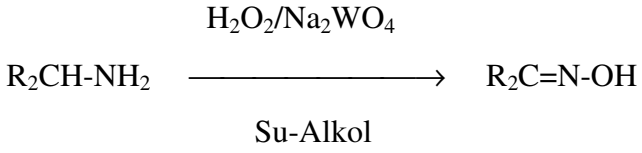
1.1.3.3. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle

Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle dioksim bileşikleri oluşur.



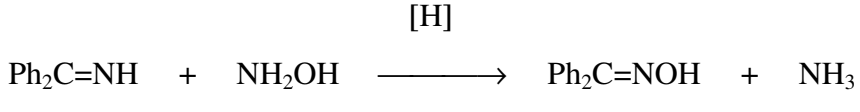
1.1.3.4. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Primer aminler sodyum tungstat katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verirler.



1.1.3.5. Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonundan

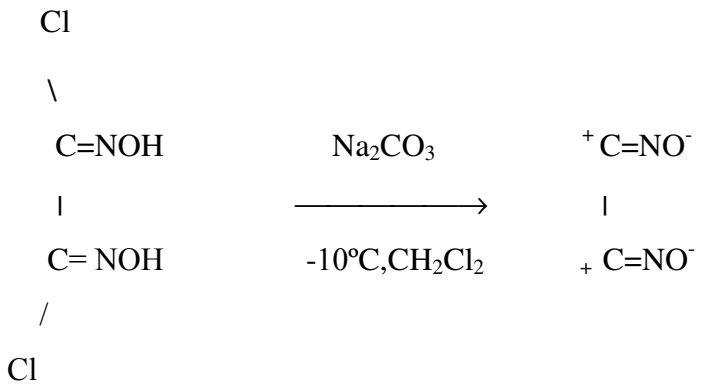
Oksimler ketonlara oranla, ketiminlerden daha kolay elde edilirler.



Ketimin Oksim

1.1.3.6. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla

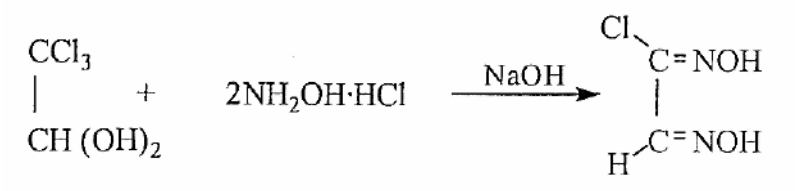
Bu metot dioksimlerin elde edilmesinde çok kullanışlı aynı zamanda çok tehlikeli bir yoldur. Grundmann ve arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere di-siyan-di-N-oksit katılarak sübstitüe amid oksimler elde edilmiştir.



Diklorglioksimin metilen klorür,kloroform,toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0°C altında 1 N Na_2CO_3 çözeltisi ilavesiyle elde edilen di-siyan-di-N-oksit radikali 0°C üzerinde patlama tehlikesi göstermesine rağmen dikkatli çalışılmak koşuluyla dioksim eldesi için çok kullanışlı bir metoddur.

1.1.3.7. Kloralhidrat ile Hidroksilamin reaksiyonundan

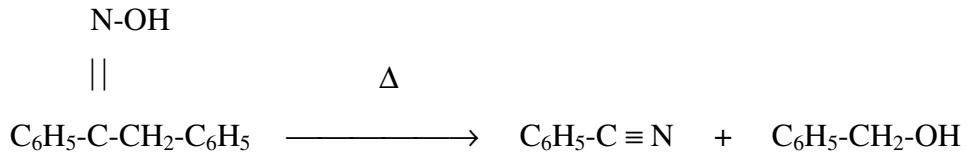
Vic-diokdimlerin ömenli bir üyesi olan klorogliosim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir.



1.1.4. Oksimlerin reaksiyonları

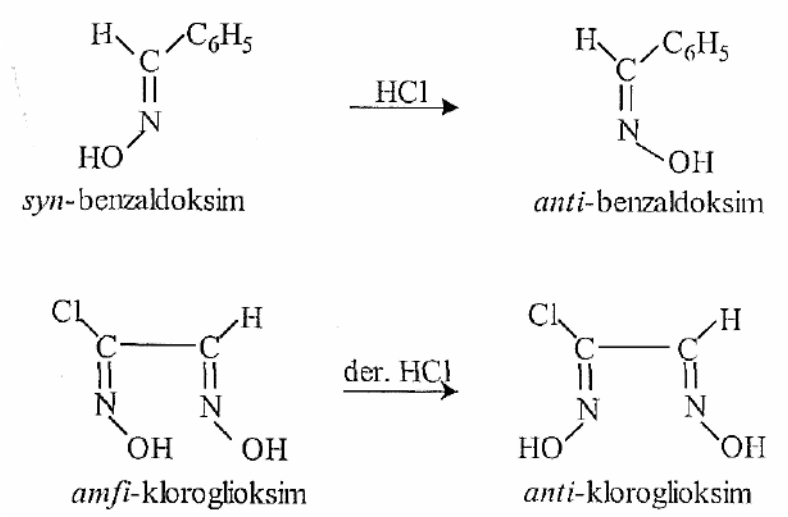
1.1.4.1. Isı ve ışık etkisi

Oksimler kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışık karşısında kolayca bozunurlar. Işık ve havadan korunduğu zaman bile bazı bozunmalar sonucunda ana bileşik olarak karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir. α-Hidrojeni taşıyan oksimler ısı etkisiyle alkol ve nitrile ayrışır.



1.1.4.2. Asitlerle reaksiyonu

Kuvvetli mineral asitleri oksimleri tuzlarına çevirirler ve bunlar da kolaylıkla izole edilebilirler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. Oksimlerin izomer dönüşümleri için asit etkisinden yararlanılır. Kararlı Syn- ve amphi- izomerleri HCl ile anti-izomerlerine dönüşür (Gök 1981).



Oksimler kuvvetli asitlerle ısıtılırsa amitlere, bunların da su kaybetmesiyle nitrillere dönüşürler. Bu reaksiyonlarda nikel asetat bileşiği katalizör etkisi yapar. Seyreltik asitler ise oksimleri hidrolizleyerek karbonil bileşiğine ve hidroksilamine dönüştürürler. Reaksiyonun hidroliz hızı pH'a bağlıdır.

1.1.4.3. Alkilleme reaksiyonları

Oksimler alkil halejenürlerle o-alkil türevlerini oluştururlar.

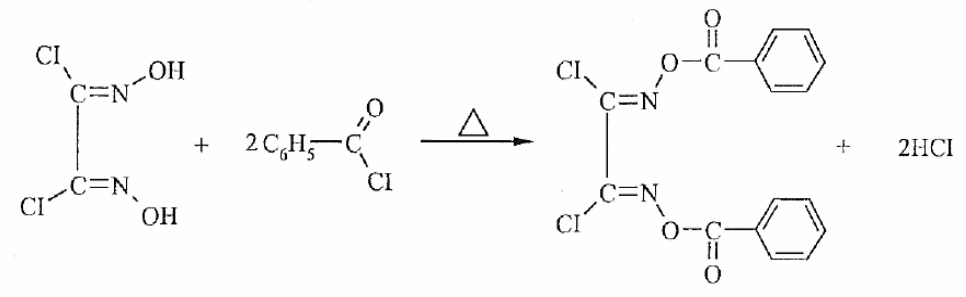
C_6H_5-CH=N-OH + C_6H_5-CH2-Br $\xrightarrow[78\ gün]{ısı}$

$(C_6H_5)_2C=N-O-CH_2-C_6H_5$ + $(C_6H_5)_2=C=N^+-O^-$
|
$CH_2-C_6H_5$

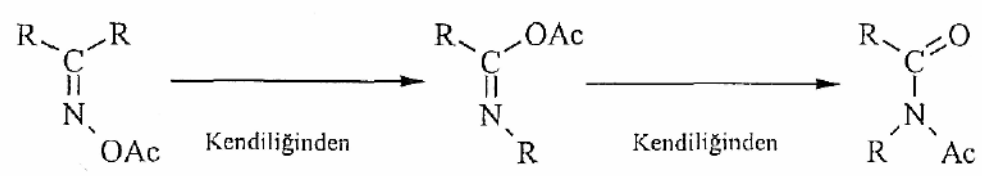
o-Alkiloksim (%36) Nitron (%13)

1.1.4.4.Açilleme Reaksiyonları

Açilleme reaktifleri oksimlerle reaksiyon vererek o- açil türevlerini oluştururlar. Bunlar genellikle kolay elde edilebilirler. Fakat açilleme reaktifi kuvvetli asit karakteri gösterirse bu reaksiyon daha zor gerçekleşir. Oluşan bu açil türevleri çok kararsız bileşikler olduklarından bazik ortamda hidrolize uğrayarak oksimleri oluştururlar (Freeman 1979).



Açil oksimler karanlıkta katalizörsüz çevrim yaparlar.

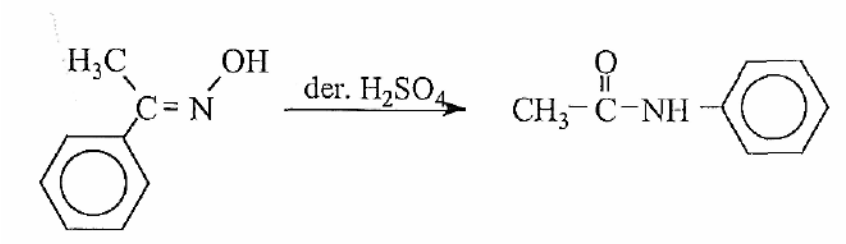


N-Açiloksimler kararsız olup çevrime uğrayarak o-açil yapısına dönüşürler. İzomer oksimler izomerik açil türevlerine dönüşürler ve bunlar orta kuvvetteki sulu bazlarla oksime hidroliz olurlar.

Syn- izomerinin açil türevi zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen anti- izomerinin açil türevi nitrile dönüşür.

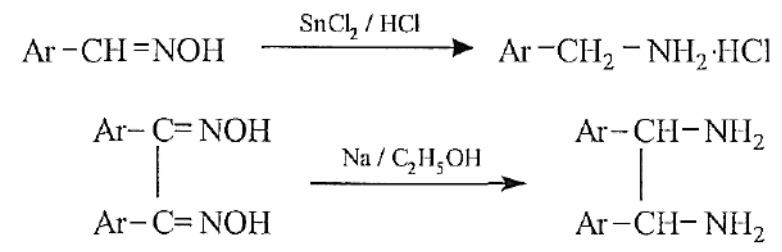
1.1.4.5. Oksimlerin Beckmann çevrimiyle parçalanması

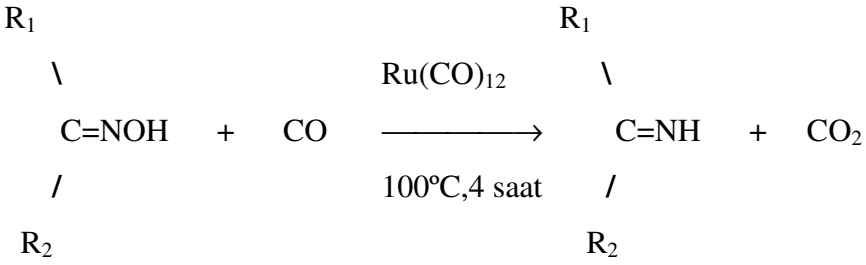
Beckmann Çevrimi, oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonundan amide dönüşümüdür. Özellikle ketoksimler, sülfürik asit,hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrime uğrar. Alkil veya aril grubu karbonatomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amitler meydana gelir. Örneğin asetofenonoksim derişik sülfürik asit varlığında Beckmann çevrilmesine uğrayarak asetanilidi verir (Tüzün1999).



1.1.4.6.Oksimlerin İndirgenmesi

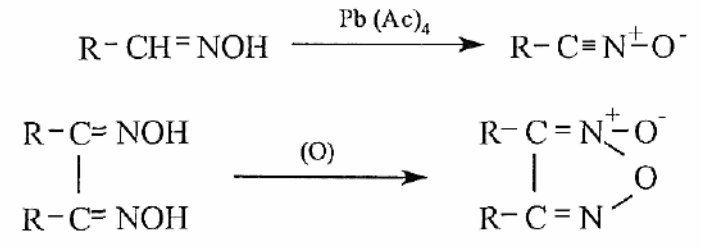
Oksimler çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilir. Vic-dioksimler de kolaylıkla diaminlere indirgenebilirler. Ayrıca rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde ketoksimler ketiminlere kadar indirgenebilirler.





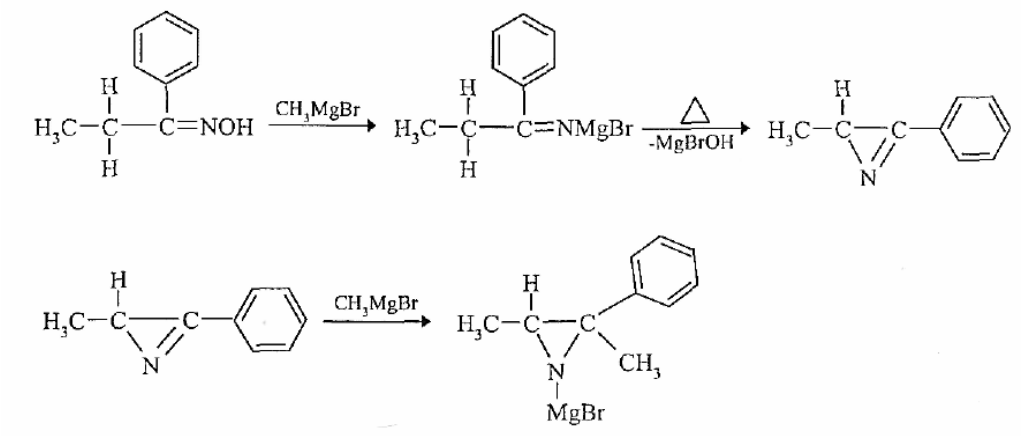
1.1.4.7. Oksimlerin yükseltgenmesi

Aldoksimlerde C-H bağının kararsız olmasından dolayı çeşitli ürünler meydana gelir. Aldoksimler -78° C de oksitlendiği zaman nitril oksitler oluşur. Vic-dioksimler oksitlendiklerinde furoksanlar oluşur (Chakravorty 1974).



1.1.4.8.Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları

Oksimler grignard reaktifleri ile reaksiyon verirler. Eğer α-hidrojeni mevcut ise, aziridin magnezyum türevleri elde edilir (Smith 1966).



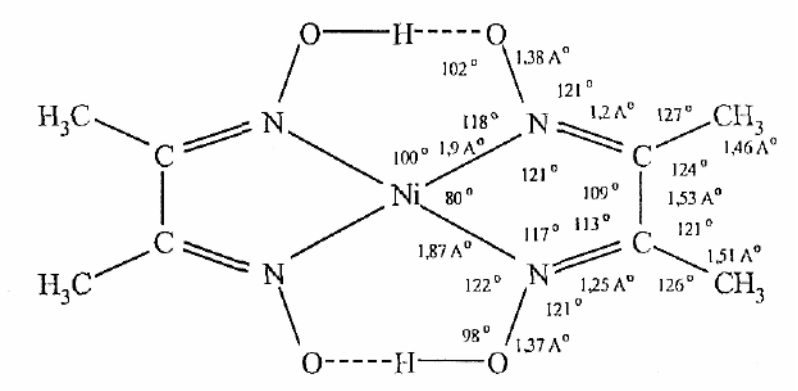
Ayrıca grignard reaktifleri asetilenik ketoksim eldesinde de kullanılır. Oluşan bu oksimler izoksazollara halkalaşabilirler. Bu halkalaşma yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Bu nedenle oluşan ürün soğutucuda muhafaza edilmelidir.

1.1.5. 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. Suda çözünmeyen,organik hidroksi benzaldoksimler ile yapılır. Bunlar 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 kullanışını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini keşfeden kişidir.

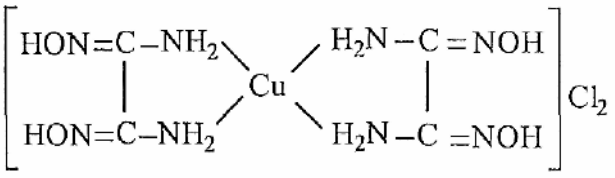
Vic-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas nedeni olmuştur. Dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği kompleksin bağ

uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapısı Godycki ve Rundle (1953) tarafından çalışılmış ve Şekil 1.1.5'deki yapı verilmiştir.



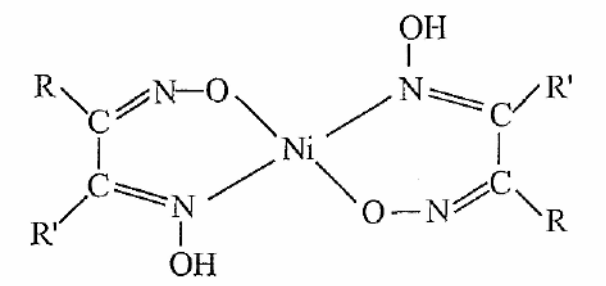
Şekil1.1.5 Dimetilglioksim Ni(II) kompleksinin yapısı

Pfeiffer (1930) oksimlerin iç kompleks oluşturduğunu iddia etmişlerdir. Dimetilglioksim nikel (II) komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesine polar hidrojen köprülerinin sebep olduğu belirtilmiştir. Godycki ve Rundle (1953) köprü oluşturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklığının X-Ray difraksiyon analizi ile bulmuşlardır. İç kompleks oluşumu sırasında oksim gruplarından birisi asit, diğeri baz olarak davranır. Dimetilglioksimin $M(DH_2)Cl_2$ tipindeki komplekslerinin kararlılıkları karşılaştırılırsa Co > Ni > Cu sırası ortaya çıkar. Bu nedenle bakır kompleksleri elde edilememektedir. Buna karşılık diaminoglioksimle $Cu(OxH_2)_2Cl_2$ tipindeki kararlı kompleksler elde etmek mümkündü (Şekil1.1.10). Bu yapının tetra amin bakır tuzuna benzemesi kararlılık sağlar.



Şekil 1.1.6 Diaminoglioksimin Bakır (II) Kompleksi

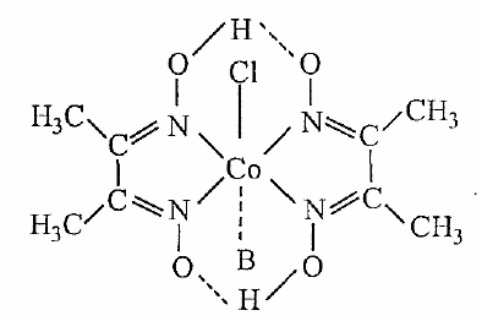
Vic-Dioksimlerin izomerleri Nikel(II) ile farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle, vic-dioksimlerin anti- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Burakevich ve ark.1971, Gök 1981, Ertaş ve ark.1987) (Şekil1.1.11), amphi-formları yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Smith 1966, Burakevich ve ark.1971) (Şekil 1.1.7). Ancak, bu iki kompleks formun, birbirine dönüşüm enerjilerinin düşük olması nedeniyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekaroğlu 1983).



Şekil1.1.7 vic-Dioksimlerin amphi- formlarının Ni(II) kompleksi

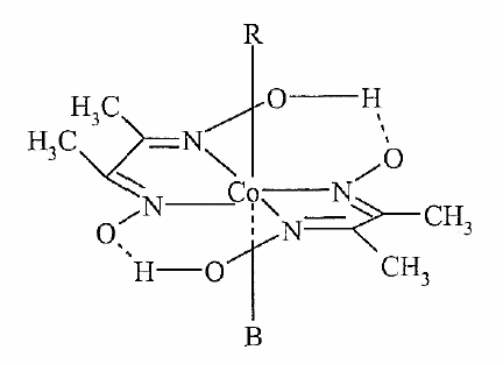
Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarda Co atomunun B12 (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır (Bekaroğlu 1974, Sarısaban 1975)(Şekil 1.1.8.). Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından "bis (dimetilglioksimato) kobalt(III)" komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.1.8'da görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler ile hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık verir ki, kompleks bozulmadan kobalt(+1) değerliğine kadar indirgenebilir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, bis (dimetilglioksim)kobalt (III) kompleksi büyük önem kazanmış ve üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır (Bekaroğlu 1974, Gök ve Demirbaş 1989). Co (II) kompleksinin suda çözünüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesi ile elde edilen ürün, HCl ile kristallendirildiğinde "Tris (oksamidoksim) Co (III) triklorür" ayrılır. Bu

kompleksin yapısının oktahedral olduğu X-ışınları ile aydınlatılmıştır (Schrauzer ve Windgassen 1966) (Şekil1.1.8).



Şekil1.1.8 Bis(dimetilglioksimato) kobalt (III) kompleksi

Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Beş halkalı şelatlar genellikle glikoller, okzalik asit ve α,β-dioksi bileşikleri vasıtasıyla oluşurlar. Genelde şelat halkasının ne zaman beşli ne zaman altılı olabileceği tahmin edilebilir. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çift bağ varsa altılı şelatlar daha kararlı olurlar. vic-Dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar. vic-Dioksimlerin bazı komplekslerinde iki çift bağ bulunmasına rağmen, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi geçiş metalleri ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler (Şekil1.1.9).

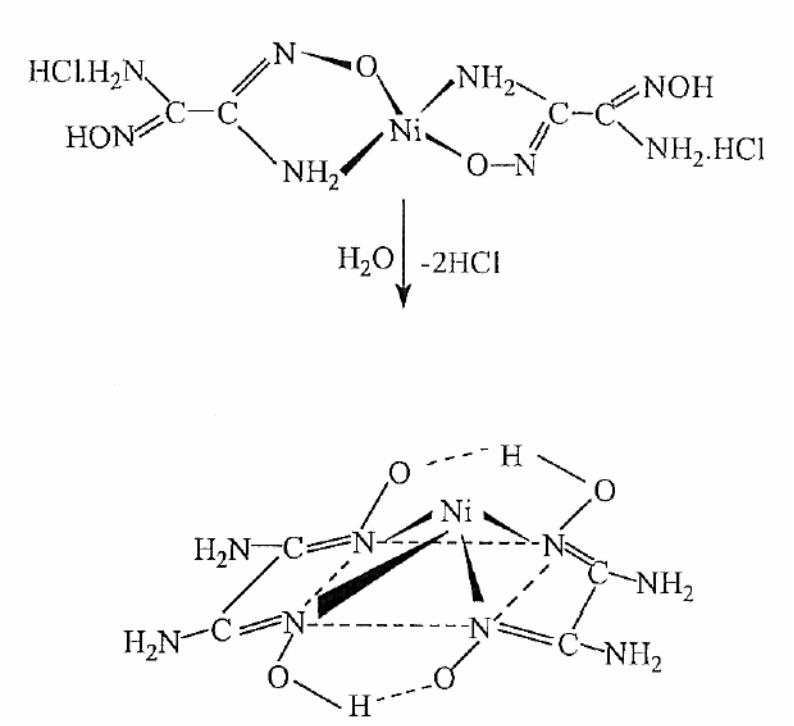


Şekil 1.1.9 Dimetilglioksimin Kobalt (II) Kompleksi

R:Alkil,aril veya CN-,X-,vb.

B:Pridin,trifenilfosfin,imidazol

Merkez atom nikel olduğu zaman yapı kare düzlem veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda magnetik susseptibilite ölçümlerine göre Nikel (II)'nin mavi kompleksi paramagnetik, sp_3 konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal rengi komplekslerin diamanyetik, kare düzlem geometride ve dsp_2 konfigürasyonunda bulunduğu görülmüştür (Sarısaban 1975), (Şekil1.1.10). Merkez atom bakır olduğu zaman ise yapı genellikle kare düzlem geometridedir.



Şekil 1.1.10 vic-Diaminoglioksimin Ni(II) Kompleksinin Tetrahedral ve Karedüzlem Yapıları

1.1.6. Oksimlerin kullanım alanları

Oksimler analitik, organik, 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, boyalarının, epoksit reçinelerinin, lastiklerin v.b. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Carlos ve David 1972, Lecterc ve ark.1977, Lecterc ve ark. 1980).

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David 1972). Bir oksim türü olan amidoksimler; teknolojide oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler. Örnek verecek olursak, birkaç aromatik amidoksim yağ devir sistemlerinde korozyonu önleyici olarak kullanılmaktadır (Kara 1995). Benzamidoksimin ve süksinik diamidoksimin gümüş tuzları fototermografik özelliklere sahiptir. Bazı diamidoksimler termoplastik maddeler için uygun yayıcılar olarak yine bir amidoksim grubu içeren katyonik nişasta kağıt kuvvetlendirici olarak önerilmiştir. Kısmen amidoksimlenmiş poliakrilonitril liflerinin boya tutma kapasitesi artar (Kara 1995). Poliakrilamidoksim türevlerinin deniz suyundan uranyum elde edilmesinden en iyi absorban olduğu belirlenmiştir.

Yine; α-karbonunda arilsülfonil, sülfamid veya bir sülfon grubu içeren amidoksimler antibakteriyel maddeler olarak düşünülürler. Örneğin; 4- sülfamil - benzamid dioksim raşitizme karşı aktiflik gösterir. Triazolil halkalı amidoksimler analjezikler olarak kullanılırlar ve tümüyle sübstitüe alifatik olanlar antihistaminik aktifliği artırırlar.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması, kompleksler “özellikle vic-dioksim kompleksleri” üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Vic-dioksim komplekslerinin vitamin B12 ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini artırmıştır (Tan, N ve Bekaroğlu, Ö 1983).

Oldukça geniş kullanım sahası olan oksimlerin bir kısmı ilaçların imalatında hammadde olarak kullanılır iken bir kısmı da ilaçların yapımında etkinliği artırıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Oksimler daha çok antideprasan ve antibiyotik gibi ilaçların imalatında kullanılmaktadır.

Oksimlerin sağlık alanındaki etkileri aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

1. Promnezik etkisi; örneğin; tıpta yaşlılık bunamasının tedavisinde, Arekolin gibi muskarinik agonistlerin bir aldoksim ya da ketoksim eter grubuyla geliştirilmesi sonucunda arekolin'in hem gücü hem de metabolik stabilitesi artırılmıştır (Bromidge ve ark.1994).

2. Analjezik ve anestetik etkisi etkisi; N-substitue O- (3-amino-2-hidroksipropil) oksim eter serisinden bazılarının farelerde kuvvetli lokal anestetik aktivite ve trombosit kümeleşmesini önleyici etkilerinin bulunduğu gösterilmiştir (Şimşek 1997). 3-ekzo-dialkilamino eterlerinin sıçan ve farelerde lokal anestezik etkiye sahip oldukları bildirilmiştir (Bromidge ve ark.1994).

3. Antimikrobik ve antifungal etkisi; bazı aldoksimlerin ve adamanton ketoksimlerinin antimikrobiyal etkilerinin bulunduğu bilinmektedir.Yeni bir eter oksim türevi olan roksitromisin güçlü bir antibiyotiktir.

Oksimlerin antibakteriyal etkilerinin yanı sıra antifungal aktiviteleri de bulunmaktadır. Metoksim ve sertakonazol bunlardan en önemlileridir (Şimşek 1977).

4. Antiparazitler etkisi; pentamidinin biyotransformasyonu ile oluşan amidoksimler, deney hayvanlarında yaşayan Trypanosoma ile Lehismania türlerine karşı denenmişlerdir. Bunların bazı Trypanosoma türlerine etkin oldukları halde; Lehismania'lara karşı etkilerinin pentaamidinden daha az olduğu görülmüştür (Şimşek 1997).

5. Antitümöral etkisi; 3,4- dihidroksibenzaldoksim ve 2,2- bipiridil-6-karboksamidoksim türevlerinin lösemili hücre kültüründe antitümöral etkisi gözlenmiştir. Antitümör ajan doksorubisin ile östrojenin birleştirilmesiyle elde

edilen Dox-Oes adlı oksim, non-kardiyotoksik bir türev olup, östrojen pozitif meme tümör hücrelerine karşı aktivite gösterir (Şimşek 1997).

6. Radyoaktif işaretli oksimlerin nükleer tıpta görüntüleme etkisi; radyoaktif bir element olan technetium-99m ile işaretli hekzametil- propilenamin oksim (Tc-HMPAO) sintigrafisi bazı hastalıkların teşhisinde kullanılmaktadır. Bu metotta hastadan alınan kandaki lökositler ayrılmakta, otolog lökositler Tc-HMPAO ile işaretlendikten sonra yeniden hastaya enjekte edilmektedir.

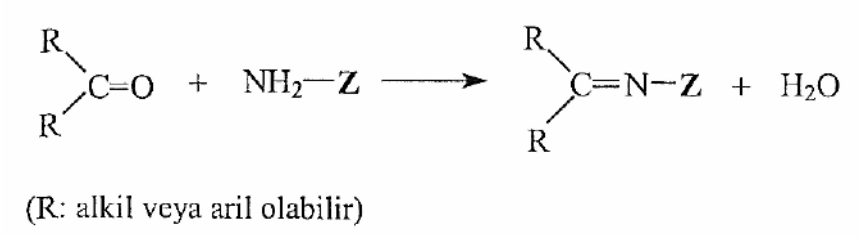
Daha sonra hastanın vücudu gama kamerası ile görüntülenmektedir.Bu metot akciğer sintigrafisinde ve beyin sintigrafisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Şimşek 1997).

7. Kardiyovasküler sistem üzerindeki etkisi; kamforoksimlerin bazı eter türevlerinin deney hayvanlarında antiaritmik ve lokal anestetik etkiye sahip oldukları gözlenmiştir. Nadoksolol adlı oksim klinikte antiaritmik olarak kullanılmakta olup, bir olguda dermatolojik yan etkiye sahip olduğu bildirilmiştir.

Bunların dışında oksimlerin sağlık alanında daha birçok kullanım alanı vardır. Oksimler psikiyatrik olgularda ve organofosforlu bileşiklerin neden olduğu zehirlenmelerde klinik uygulama alanı bulmuşlardır. Çeşitli tıbbi etkileri incelenen oksimlerin bildirilen en önemli yan etkileri bulantı, kusma ve geçici görme bozukluğudur (Şimşek 1997).

1.2. Schiff Bazları

Schiff bazları, aldehit veya ketonların bir primer aminle verdiği kondensasyon ürünleridir. Aşağıdaki gibi genel olarak gösterilen kondensasyon sonucu meydana gelen Karbon-azot çifte bağına (C=N) azometin ya da imin bağı adı verilir.



(R: alkil veya aril olabilir)

Schiff bazları ilk defa 1960 yılında Alman kimyacısı H.Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff,1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer 1932). Schiff bazları son yıllarda anorganik kimyanın araştırma sahalarından biri olmuştur. Günümüzde Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu haline gelmiştir. Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi teorik ve uygulamalı bilim dallarında ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bilimde, bazı bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, son zamanlarda bunların bazı metal komplekslerinin antitümör etkisinin ortaya çıkması vicdioksimler üzerinde araştırmalarda daha da önem kazanmıştır.

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin Ph-CH=N-Ph , Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligantlar imin grubuna orta durumunda –OH, $-NH_2$, -SH, $-OCH_3$ gibi gruplar ihtiva edenlerdir.

Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli sübstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Kılıç and Gündüz 1986, Gündüz et al 1989). Sübstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de sübstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıklarının ayrıntılı olarak incelenmesi, onların kullanım alanlarınını daha da genişletecektir.

Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerinde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya

endüstrisinde ve plastik sanayiinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktivitesi nedeniyle büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini artırmıştır

Günümüzde, spektral yöntemlerin gelişmesiyle biyokimyasal bazı reaksiyonların mekanizmaları açıklanabilmiştir (Reichert vd 1999). Canlılarda bazı reaksiyonların Schiff bazları üzerinden yürüdüğü; Schiff bazlarının aldehit ve amin komponentlerinin toksik etkilerini yok ettikleri ve serbest metal iyonlarını şiddetle bağladıkları bu şekilde belirlenmiştir. Bu yüzden Schiff bazları farmakolojide ve biyoorganik kimyada yaygın olarak kullanılır.

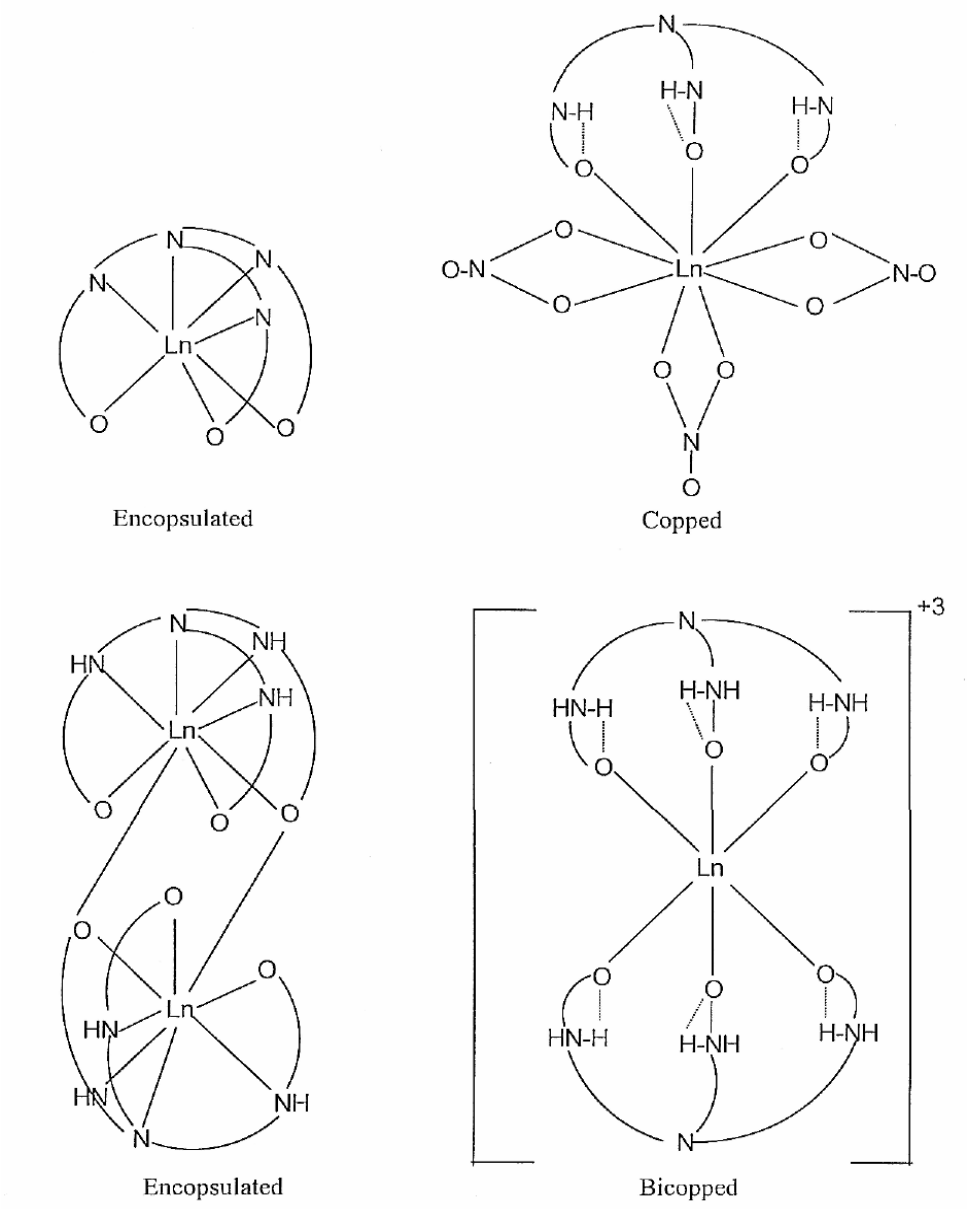
Poly-Schiff bazları yarı iletken özelliğinden dolayı ve yüksek ısı durumundan dolayı çok ilgi görürler. Bazı araştırmacılar Poly-Schiff bazlarının yüksek moleküler ağırlığını incelemeye çalışmışlar fakat bu çalışma bazların çok kullanılan organik çözeltiler içindeki düşük çözünürlüğünden dolayı başarısızlıkla sonuçlanmıştır.

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

Yedi veya daha yüksek koordinasyon sayılı metal kompleksleri çoğu zaman daha az ilgi görmüştür. Fakat 6 dişli ligand ihtiva eden kompleksler daha nadirdir. Metal iyonları ve apikal 3'lü azot atomları arasında tris (2-aminoetil) amin (tren) bağlı tripodal aminlerden türetilen Schiff bazlarının farklı geçiş metalleri için zayıf olduğu bulunmuştur (Wilson 1968, Kirchner et al 1987). İlgili tren esaslı Schiff bazları ile lantanitlerin çalışmasıda belirtilmiştir ki, (Yb^{+3}) lantanit ile koordinasyon yapan bir tripodal Schiff bazın 4 azot atomu ile kompleks yaptığı zaman oldukça kararsız ve daha hassas metal-iyon bağı oluşturarak imin C=N bağlarının hidrolizi artmaktadır (Li-Weil Yong et al 1994).

Bu problemin önlenebilmesi için son yıllarda birkaç amin fenol ligantları ve onların lantanit kompleksleri belirtilmiştir ve burada ligantlar reaksiyon şartlarına

bağlı olarak ya üç dişli kafes ya da altı dişli koordinasyon şeklinde kapsüllenmek suretiyle oluşmaktadır (Şekil 1.2.1).



Bimetalik komplesler biyolojik sistemlerde önemli bir katalitik rol oynamakta ve bir miktar enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Bu tür komplekslerde oksijen atomunun köprülüğü iki metal merkezleri arasında yakın ilişkinin sağlanması ile (ancak bağ olmaksızın yakınlığı) belirleştirmeyi kolaylaştırmaktadır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri model komplekslerde avantajlıdır ve bu köprüler büyük çok dişli ligantdarla birleşebilmesi ile iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir. Robson Schiff baz ligandları bir tür

fenol-köprülü sınıfındadır ve çok dişli ligandlar, makrosiklik olmayan formlarıda her bir metal için üç şelatlaşmış koordinasyon pozisyonu vermekte olduğu geliştirilmiştir (Pilkimgton et al 1976, Hopkins et al 1989, Krautil et al 1980).

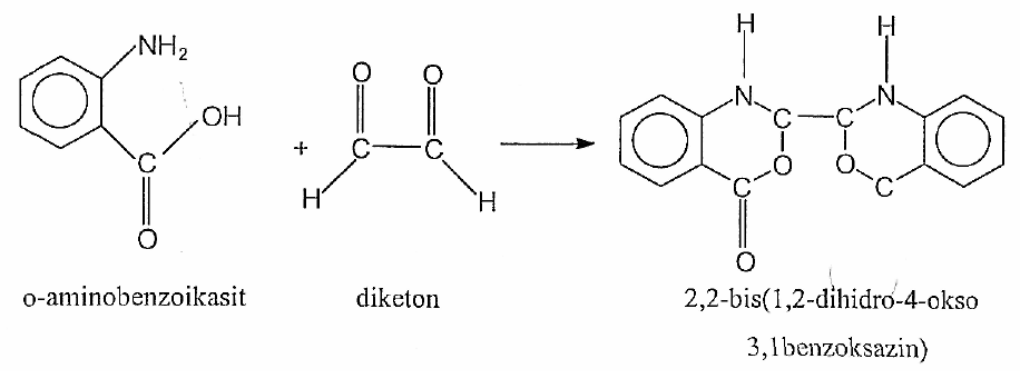
Ar-CH=N-Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde 1637-1626 cm-1 bölgesinde frekans verir.Cloughert, Sousa ve Wyman onyedi anil incelediğinde frekans sıklığını 1631-1613cm-1 bulmuşlardır. Sodyum borhidrit ile N-benzilanilinlerin benzerliği seçilen bileşikler azaldığı zaman absorbsiyonun gözden kaybolması yüzünden band aralığı elde edilememiştir (Patai S.,The chemistry of the carbon-nitrogen double band) (Tablo 1.2.1).

Tablo1.2.1 Aromatik Schiff Bazlarının C=N IR Spektrumları(cm-1)

BİLEŞİKLER	(cm^{-1})
N-benzilidinanilin	1631
N-(2-hidroksi)benzilidinanilin	1622
N-(4-hidroksi)benzilidinanilin	1629
N-(4-metoksi)benzilidinanilin	1630
N-(2-nitro)benzilidinanilin	1621
N-(4-asetilamino)benzilidinanilin	1629
N-(4-dimetilamino)benzilidinanilin	1626
N-benzilidinanilin-2-aminofenol	1629
N-benzilidin-N^1-dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi)benzilidin-2-aminofenol	1624
N-(4-dimetilamino)benzilidin-2-aminofenol	1613
N-N^1-dibenzilidin-4-fenildiamin	1628

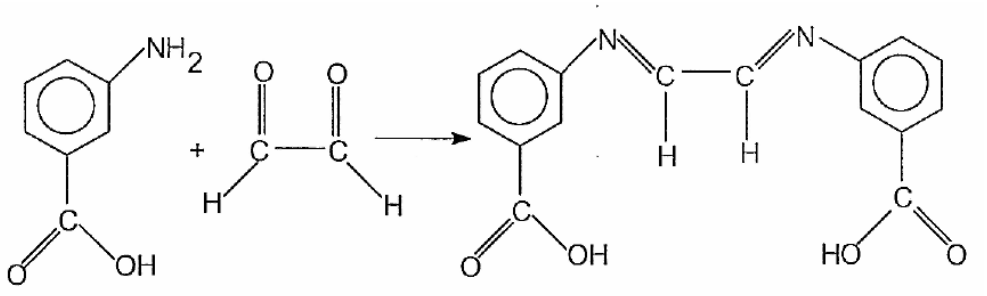
1.2.1. Schiff Baz Ligandları

Bu ligandlar genelde N ve O donör atomlarını ihtiva ederler. Schiff bazları içinde en iyi ligandlar, imin grubuna orto-durumunda –OH, -NH2, -SH ve $–OCH_2$ gibi gruplar bulunduranlardır (Jonathan M.,1970). Bunların reaksiyonları sonucunda halkalar meydana gelir (Şekil 1.2.2).



Şekil 1.2.2

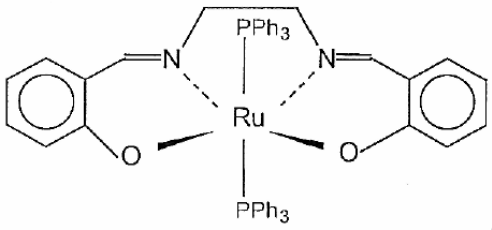
-meta durumunda ise bu halka oluşumu mümkün değildir (Şekil 1.2.3).



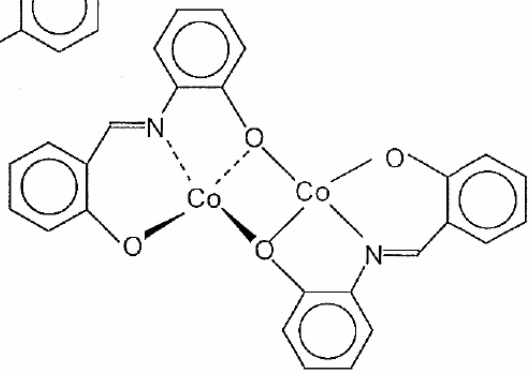
Şekil 1.2.3

En iyi bilinen schiff bazlarından bir tanesi bis (salisilaldehit) etilendiamin'dir. Bu asidik (iki OH) ve dört dişli (2N,2O) bir liganddır. Diğer schiff bazları mono, di, tri veya tetra fonksiyonlu olabilir (Cotton,F.A.,Advanced Inorganic Chemistry).

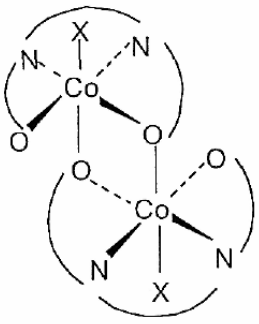
Hem mononükleer hem de binükleer ve polimerik türlerin oluşumunu kompleks çeşitlerine örnek olarak verebiliriz (Şekil 1.2.4).



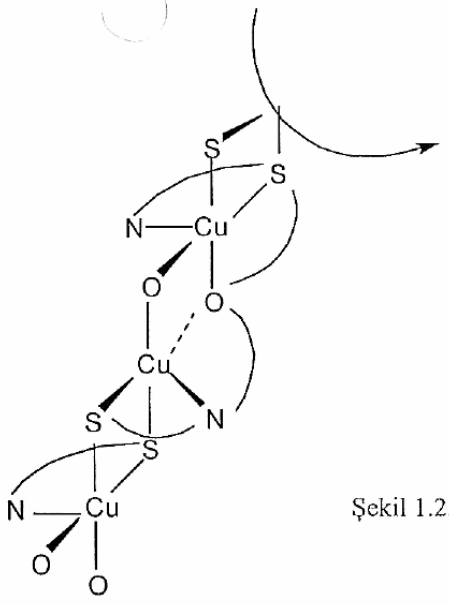
Şekil 1.2.4. a



Şekil 1.2.4. b

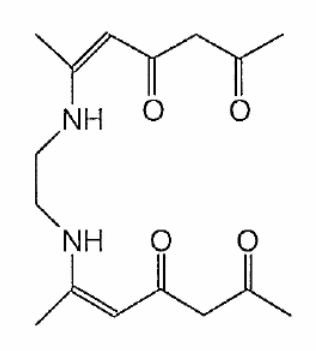


Şekil 1.2.4.c

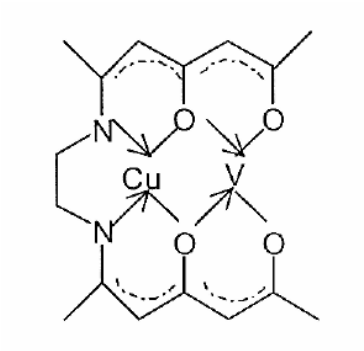


Şekil 1.2.4.d

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn ıı, Mn ıı ya da Mn ıı, Mnııı metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri "Comparmental" olarak adlandırılır. Böyle ligandlar 1,3,5 tri ketonların α,ω alkandiaminlerle kondensasyon elde edilebilir (Şekil1.2.5).

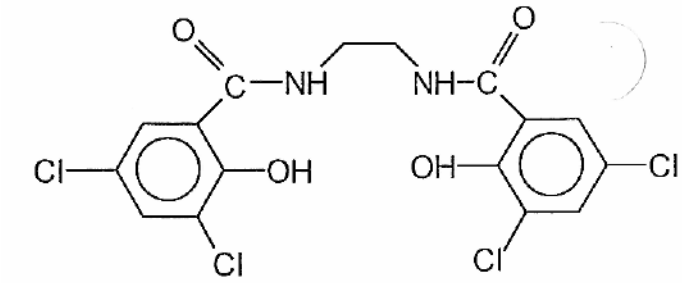


Şekil 1.2.5.a



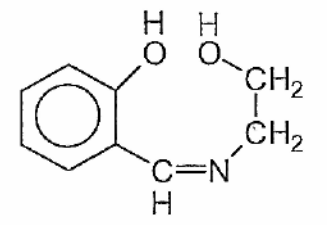
Şekil 1.2.5.b

Oksidasyona oldukça dayanıklı ve dolayısıyla yüksek oksidasyon basamaklı metallerle (Ru^{+6} gibi) komplekslerinin yapılmasında oldukça kullanışlı olan bir ligand türü aşağıda verilmiştir.

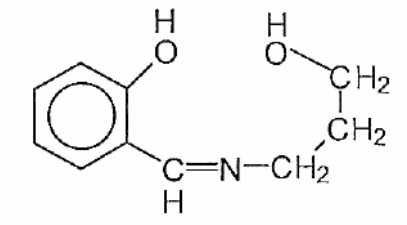


Şekil 1.2.5.c

Binükleer Schiff baz komplekslerinin çoğu, ONO ve ONS donör atomlar içeren üç dişli schiff bazlarından hazırlanmaktadır. Bu schiff bazları salisilaldehit veya asetilketon ile o-aminofenoller, aminoalkiller, aminoasitler, o-aminotiyofenoller ve aminotiyoller'in kondenzasyonundan elde edilirler. Bu ligandların yapısal formülleri şöyledir (Şekil 1.2.6.a,b).

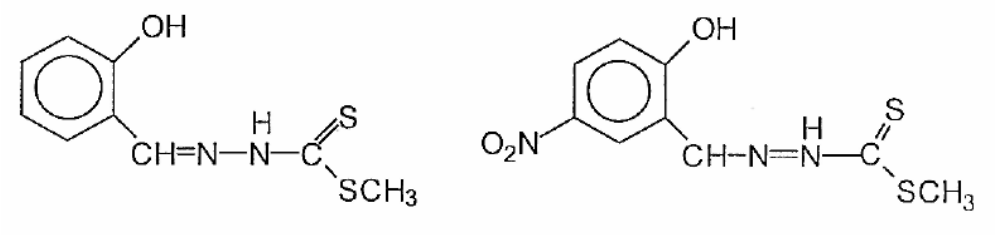


Şekil 1.2.6.a



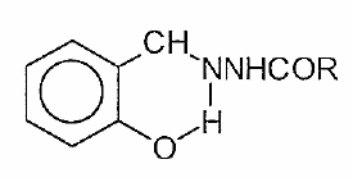
Şekil1.2.6.b

Salisilaldehit (veya asetilaseton) ile S-metilditiyokarbazit'in kondenzasyonu ile elde edilen schiff bazları; (Şekil 1.2.7).



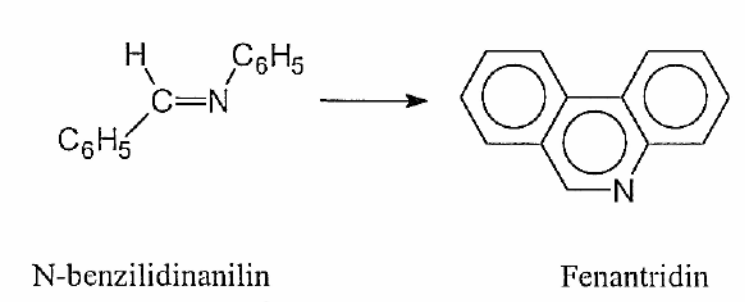
Şekil 1.2.7

Salisilaldehit ya da asetilaseton ile mutlak etanolde arilhidrazon'un kondenzasyonu Şekil1.2.8 da görülmektedir (Patai S., The chemistry of the carbon-nitrogen double band).

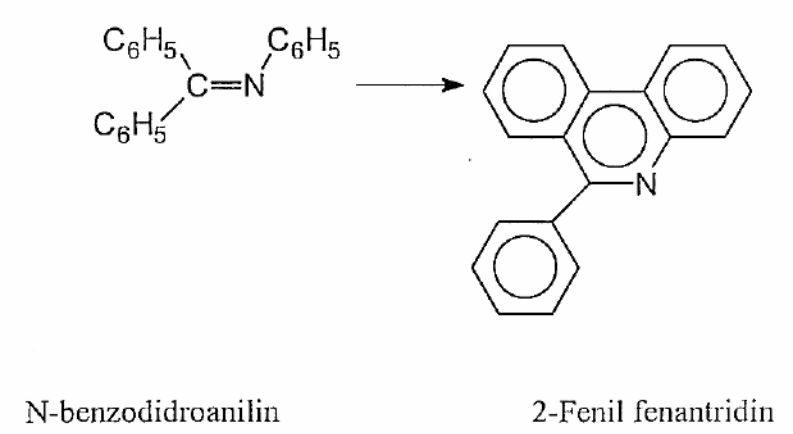


Şekil 1.2.8

Schiff bazlarının halkalı yapılarına örnek vermek gerkirse, (Şekil1.2.9a,b)



Şekil 1.2.9 a



Şekil 1.2.9.b

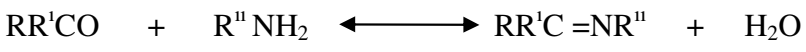
1.2.2. Karbonil gruplarının amin gruplarıyla reaksiyonları

Aminlerin aldehit ve ketonlarla reaksiyonunun bir çok uygulamaları vardır. Heterosiklik bileşiklerin elde edilmesi, aldehit ve ketonların belirlenmesi ve aydınlatılması karbonil ve amino bileşiklerinin saflaştırılması veya bu grupların kompleks veya hassas reaksiyonlarla korunması bu uygulamalara bazı örneklerdir.

Azometinlerin diğer aminler ve karbonil bileşikleri ile değişim reaksiyonlarında ve normal reaksiyonlarda ana bileşiği veren karbonil grubu türevlerinin kondenzasyon reaksiyonlarından bahsetmek gerekirse;

Primer aminlerin karbonil grupları ile kondenzasyonu ilk defa Schiff tarafından rapor edilmiştir. Bundan dolayı kondenzasyon ürünleri Schiff Bazlar'ı olarak adlandırılır.

Deney şartları aminin yapısına ve özellikle dengenin yönünü belirleyen karbonil bileşiğinin yapısına bağlıdır (Şekil 1.2.10).

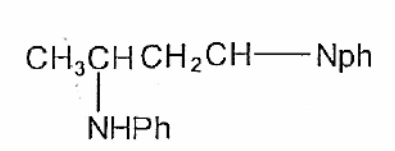


Şekil 1.2.10

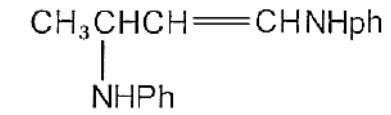
Genellikle oluşan suyun destilasyon veya azeotropik çözücüler kullanılarak uzaklaştırılması önerilir.Fakat aldehitler ve dialkil ketonlar aminlerle suyu uzaklaştırmadan da kondenzasyon reaksiyonu verirler. Aromatik aldehitler normal şartlarda ve düşük sıcaklıklarda uygun çözücü ile verimi yüksek reaksiyon verirler. Aromatik aminlerin,aromatik aldehitlerle kondenzasyonlarında, amini para pozisyonundaki elektron çeken gruplar reaksiyonun hızını yavaşlatır. Buna karşılık aldehitlerin para pozisyonunda ise reaksiyonunun hızını artırırlar. Ketonlarla özellikle aromatik ketonlarla yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve bir katalizör gereklidir. Ayrıca suyun uzaklaştırılması gereklidir.

Reaksiyon asit katalizlidir. Buna karşılık normal asidik şartlarda aldolize olmayan keton ve aldehitler, aminler ile kuvvetli asit katalizleri (konsantre protonik asit BF_3ZnCl_2 veya $POCl_3$ gibi) varlığında kondenzasyon verebilirler.Metil ketonlar için ise sadece zayıf asitler kullanılmalıdır. Buna karşılık aldol reaksiyonlarında asit katalizlerine daha az duyarlı olan metilen ketonları için kuvvetli asitler katalizör olarak kullanılabilirler.

Aromatik aldehitler ve alifatik veya aromatik ketonlar aminlerle oldukça kararlı azometinleri verirler. Buna karşılık $–CH_2CH=N-$ grubu içeren primer aldehit azometinleri kolaylıkla aldol tipi kondenzasyon reaksiyonları verirler. Bu yüzden bu gibi aldehitlerin aminlerle reaksiyonlarında genellikle polimerleşme görülür. Kondenzasyon dimer veya trimer safhasında durdurulabilir. Örneğin asetaldehit anilin ile iki izomerik dimer karışımı verir. Bunlara "Eckstein Beses" denir ve muhtemelen aşağıdaki yapıya sahiptirler (Şekil 1.2.11 a,b).



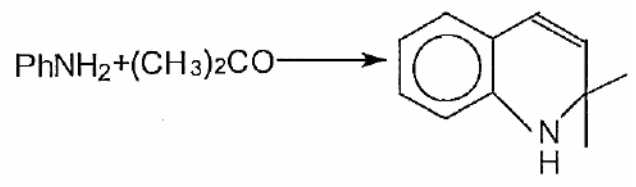
Şekil 1.2.11 a



Şekil 1.2.11 b

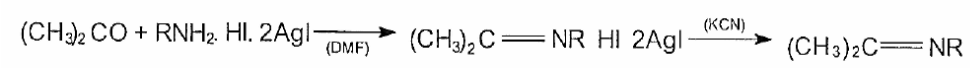
Anilinin aldol ile reaksiyonunda da aynı ürünler elde edilir. Diğer aldehitlerde benzer dimerler verirler azometinleri oluşmayan sekonder aldehitler, polimerleşmeyle sonuçlanan α-β-doymamış iminler monomerik iminleri verirler. Eğer reaksiyon 0°C de yapılır ve ürün KOH'den destillenirse primer alifatik aldehitler çeşitli aminlerle azometinleri verebilirler.

Aseton ve 2-bütanon aromatik aminlerle substitüe dihidroquinolinleri vermek üzere reaksiyona girerler (Şekil 1.2.12).



Şekil 1.2.12

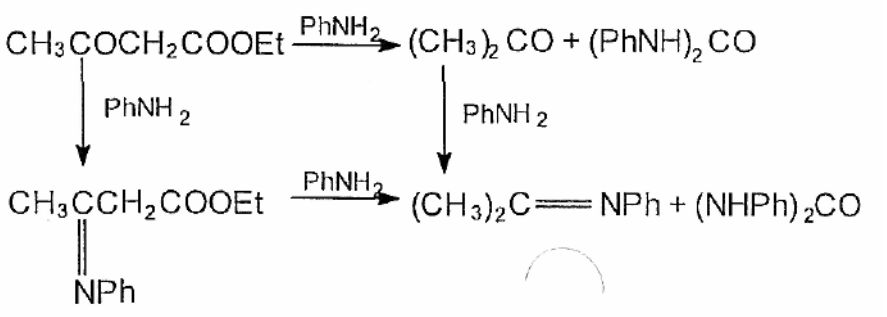
Diğer taraftan izopropildien aminler Kuhn metodu ile kolaylıkla elde edilebilirler. Bu metotta amin hidroiyodidun gümüş iyonu ile DMF'de çözünen kompleksleri vardır. Bu da aseton ile azometinin AgI ile çözünmeyen kopleksini verir. Serbest baz KCN veya trietilenamin ilavesiyle kompleksten izole edilebilir (Şekil 1.2.13).



R alifatik ya da aromatik bir grup olabilir.

Şekil 1.2.13

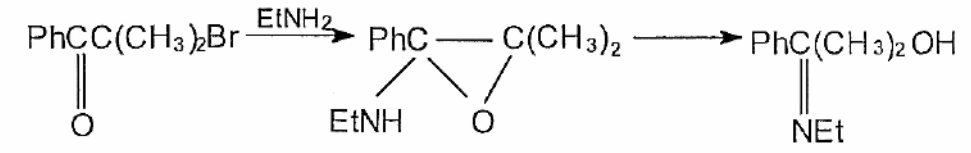
İzopropilidienanilin ayrıca anilinin asetoasetik asit ile ester reaksiyonundan elde edilir (Şekil 1.2.14).



Şekil 1.2.14

α-β-doymamış ketonlar aminler veya amonyum ile kondenze olmazlar. Fakat β-amino ketonları elde etmek için çifte bağa katılırlar.

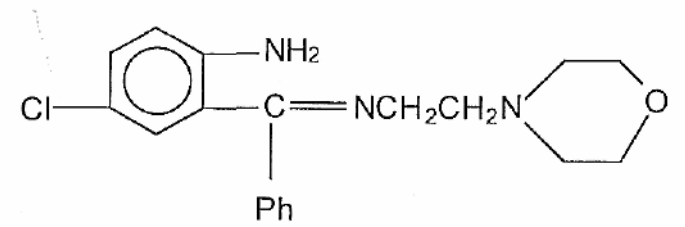
α-bromo ketonlar alkil aminlerle α-hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler. Epoksitler ara ürün olarak oluşur (Şekil 1.2.15).



Şekil 1.2.15

α-aminoasitlerin Schiff bazları kararlı olmayıp, izole edilemezler. Bununla beraber o-hidroksi benzaldehit ve benzer aldehitlerden türeyen halkalaşma ile kararlı hale gelerek izole edilebilirler.

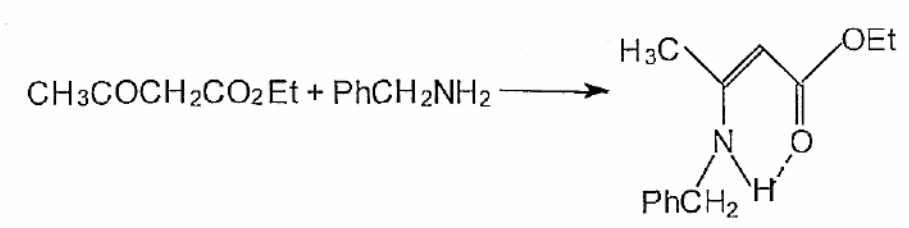
Azometinlerin oluşumunda, hem anti hem de syn izomerleri oluşabilir. Buna karşılık kural olarak eğer iki izomer arasındaki enerji bariyeri düşük ise, saf izomerin eldesi mümkün değildir. Bu kuralın bazen birkaç istisnası vardır. Aşağıdaki örnekte olduğu gibi; (Şekil 1.2.16).



Şekil 1.2.16

Burada iki izomerin yapısı UV, IR ve NMR spektrumları ile açıklanmıştır ve izomerler saf olarak elde edilmiştir.

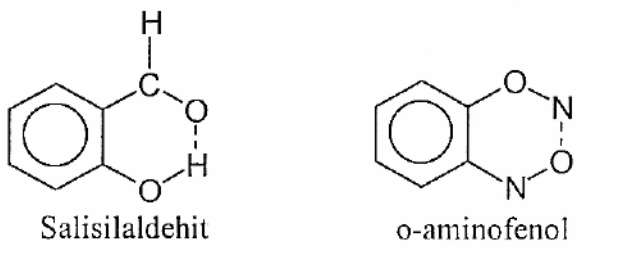
Bir azometin genellikle bir aminin bir aldehitle veya ketonla kondenzasyonundan elde edilmesine rağmen, birkaç durumda tautomerik enolik aminler daha kararlı ve sadece birinin tercihli olarak elde edileceği unutulmamalıdır. Örneğin, enolik yapılı aminler moleküller arası halkalaşma ile kararlı hale gelirler (Patai S., The chemistry of the carbon-nitrogen double band) (Şekil 1.2.17).



Şekil 1.2.17

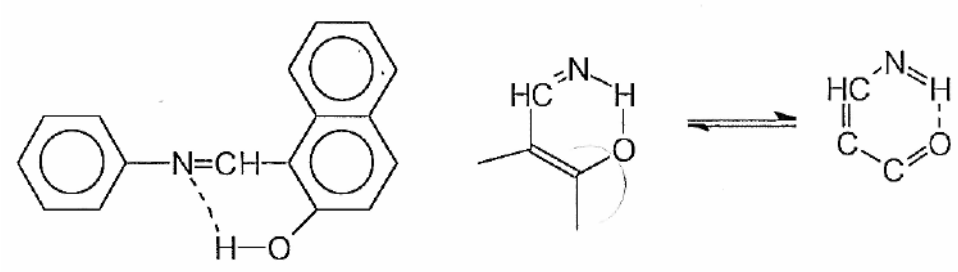
1.2.3. Molekül içi hidrojen bağları

Hidrojen bağları moleküller arası olabildiği gibi aynı molekülün atomları arasında da olabilir. Örneğin salisil aldehit ve o-nitrofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu gözlenir (Şekil 1.2.18).



Şekil 1.2.18

Molekül içi hidrojen bağları hakkında Chearetti polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasının ve molekül içi hidrojen bağı açılmasının mümkün olduğunu açıklamıştır. Burada temel olarak naftalin ve fenantrolin türevleri örneklendirilmiştir. Bu moleküllerin özellikle sıcaklık ve çözücü değişiminde NH/OH tautometrik dengesi önemli oranda çevrenin etkisi olduğu yorumlanmıştır (Patai S.,The chemistry of the carbon-nitrogen double band) (Şekil 1.2.19).



Şekil 1.2.19

NH formunda yüksek ve geniş dalga boylarının gözükmesi çözücü etkisine işaret edebilir. Cis-trans izomeri karmaşık faktörlüdür.

Hidroksi grubu çözücü değişimi oluşmaması üzerine metoksi grubu tarafından tekrar yer değiştirilebilir. Diğer taraftan böyle değişimler p-hidroksi türevlerini gösterirken m-hidroksi türevlerini göstermez. Bunların tautometrik formlarını tekrar incelemek icap eder.

1.2.4. Schiff bazlarının yapı-reaktivite ilişkisi

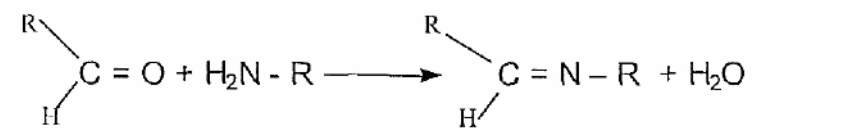
Yapı-reaktivite ilişkisi hakkında,imin bileşiğinin hidrolizi ve yapının denge eşitliğinden bahsedilebilir. Fakat nükleofilin özelliği azdır. İlave edilen oran nükleofilin etkisinin temel özelliklerine oldukça bağlıdır. İlave edilen OH- iyonunun oranı schiff bazının hidrolizindeki su moleküllerinden daha büyük olduğu tahmin edilmektedir.

Gerçekte schiff bazının hidrolizinde, C=N grubunun reaksiyonları bunların schiff bazının yapısı içindeki C=O grubundan, sübstitüentlerinin polar etkisi daha az duyarlıdır (azot oksijenden daha az elektronegatif olduğundan).

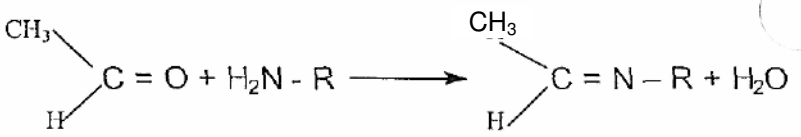
1.2.5. Schiff bazlarının elde ediliş yöntemleri

1.2.5.1. Aldehit ve ketonların primeramin ile reaksiyonları

Genel reaksiyonlar;



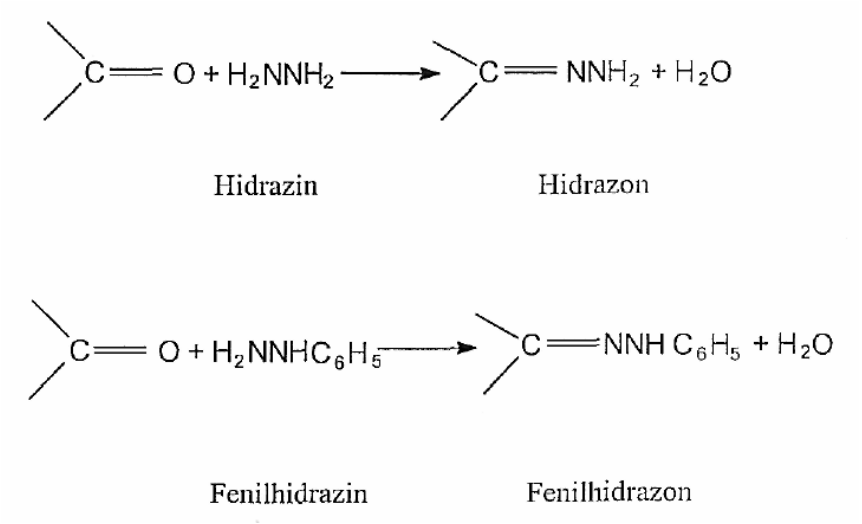
Aldehit Primeramin Schiff bazı



Asetaldehit Primeramin Schiff bazı

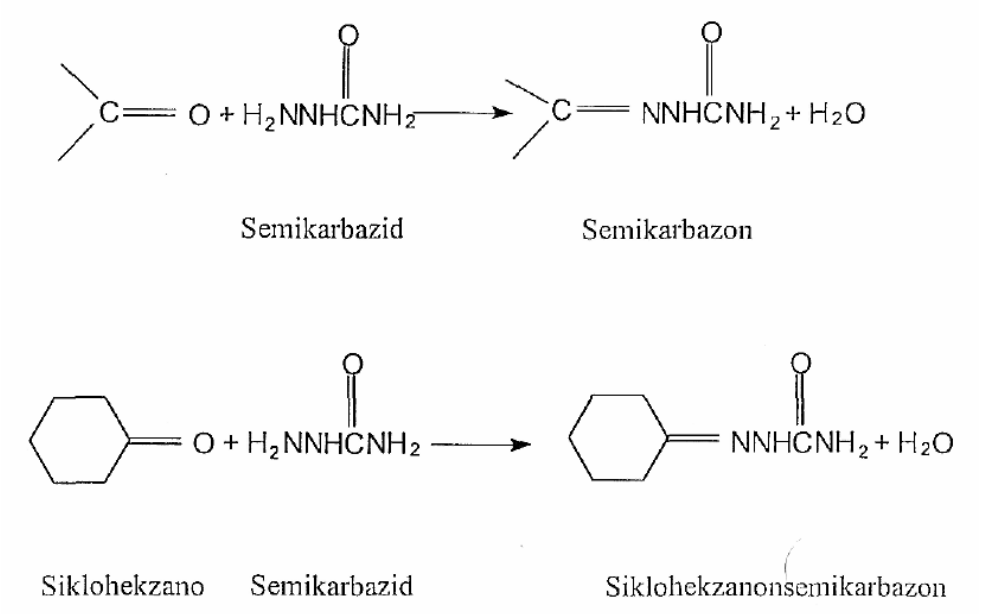
1.2.5.2 Aldehit ve ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile reaksiyonları

Genel reaksiyonlar;



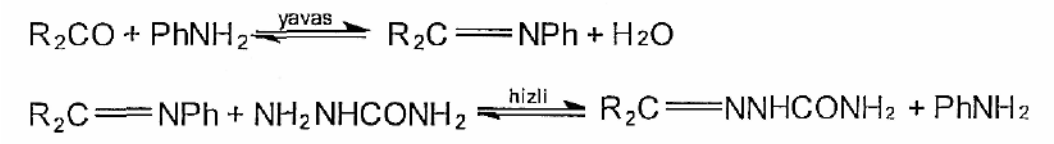
1.2.5.3. Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonları

Genel reaksiyon;



Semikarbazit ve tiyosemikarbazitler ayrıca karbonil maddeleriyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler ya da hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar. Oksimlerin oluşumu ile birlikte, semikarbazonların oluşumu için optimum bir pH vardır.

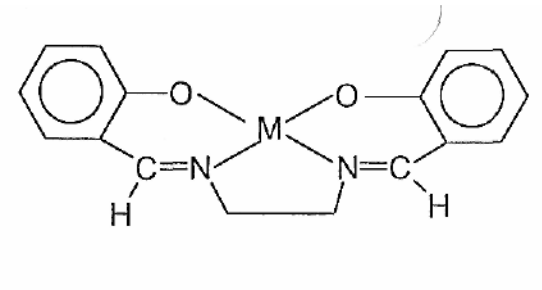
Ketonlar ve semikarbazitlerden semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu nedenle mekanizma semikarbazonlar normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmadan farklıdır. Bir anil semikarbazit ile karşılıklı değişimden sonra oluşturulmuştur.



Schiff bazları ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı semikarbazitlerin serbest karbonil gruplarıyla olan reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bunun nedeni azometin gruplarının türediği ana gruplarından daha bazik olmasıdır.

1.2.6. Bazı schiff bazlarının metal kompleksleri

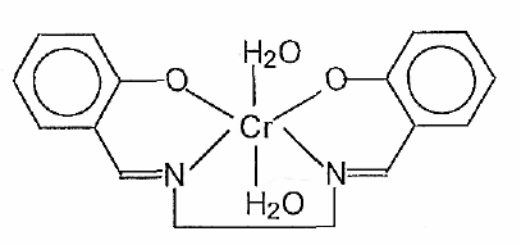
Schiff bazlarının metal kompleksleri 19. yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek N, N'-etilen bis (salisildeniminato) (Salen) verilebilir (Şekil 1.2.20).



Şekil 1.2.20

1.2.6.1. Bazı schiff bazlarının katyonik kompleksleri

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksini verebiliriz (Şekil 1.2.21).

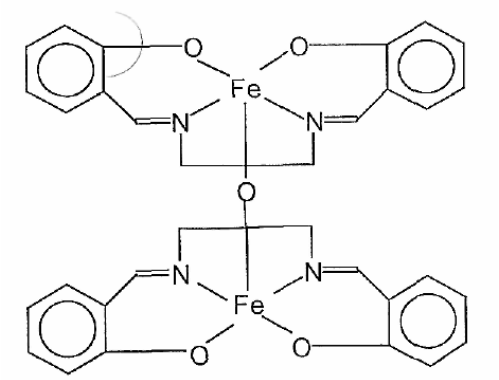


Şekil 1.2.21

$[Cr(Salen)(H2O)2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

1.2.6.2. Bazı schiff bazlarının köprü kompleksleri

$[Fe(Salen)]_2$ bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur (Şekil1.2.22).

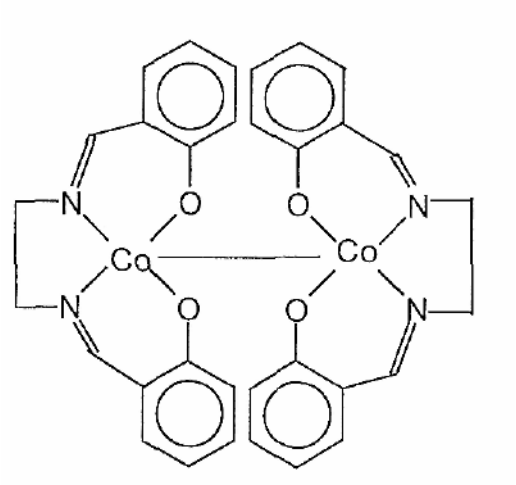


Şekil 1.2.22

Burada kareçiftpramit yapıda bozulma meydana gelmiştir (Beşli koordinasyon).

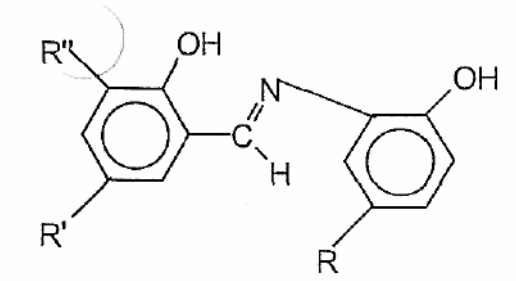
1.2.6.3. Bazı schiff bazlarının dimerik kompleksleri

[Co(Salen)] monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer et. all.,1999) (Şekil1.2.23).



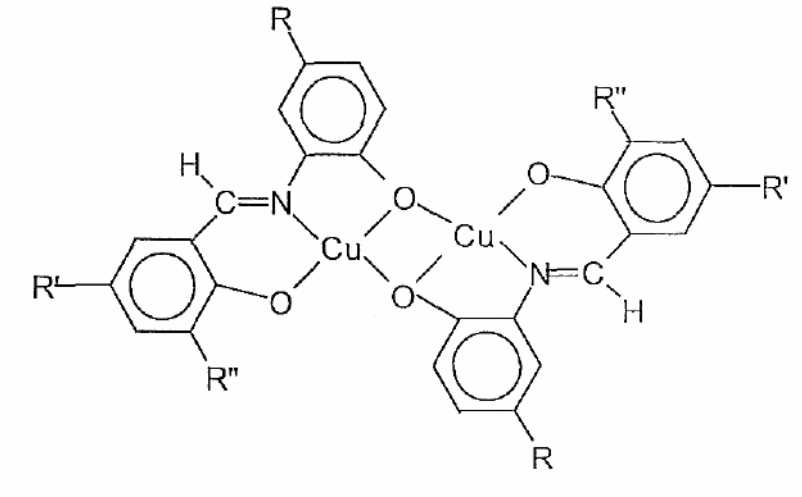
Şekil 1.2.23

Salisilaldehit ve o-aminofenol'ün etkileşimiyle elde edilen schiff bazı; (Şekil 1.2.24).

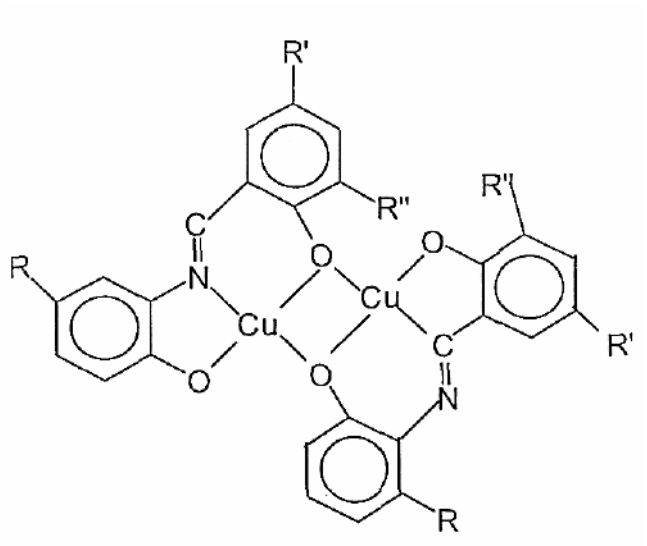


Şekil 1.2.24

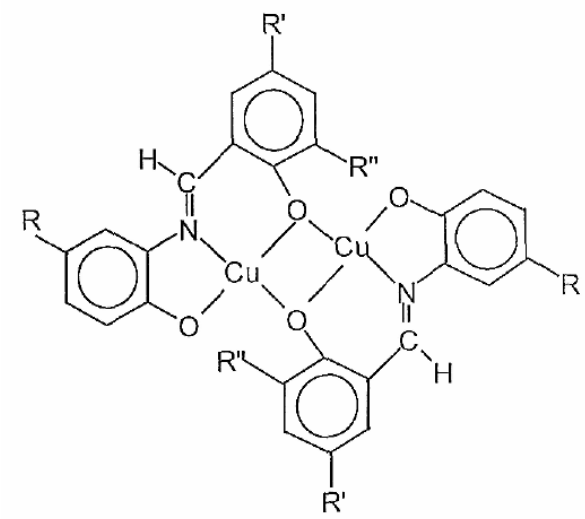
Geçiş metalleri ile üç izomer yapısında bi nükleer kompleksler oluşur (Şekil 1.2.25 a,b,c).



Şekil 1.2.25.a



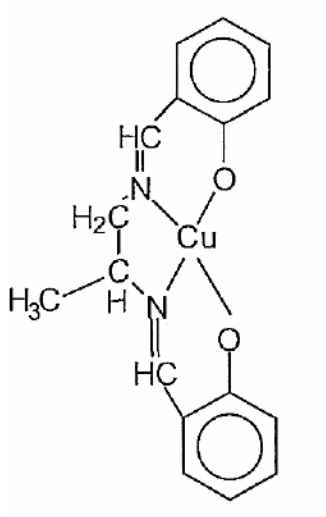
Şekil 1.2.25.b



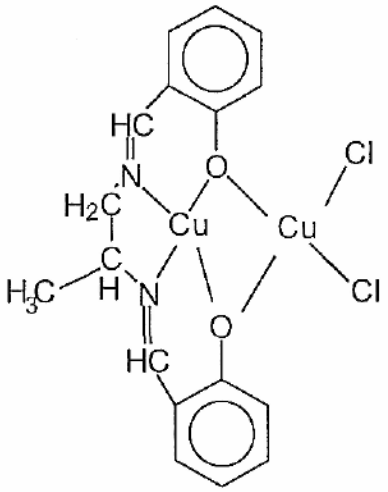
Şekil 1.2.25.c

1.2.6.4 Ligand Gibi Davranan Schiff Baz Metal Kompleksleri

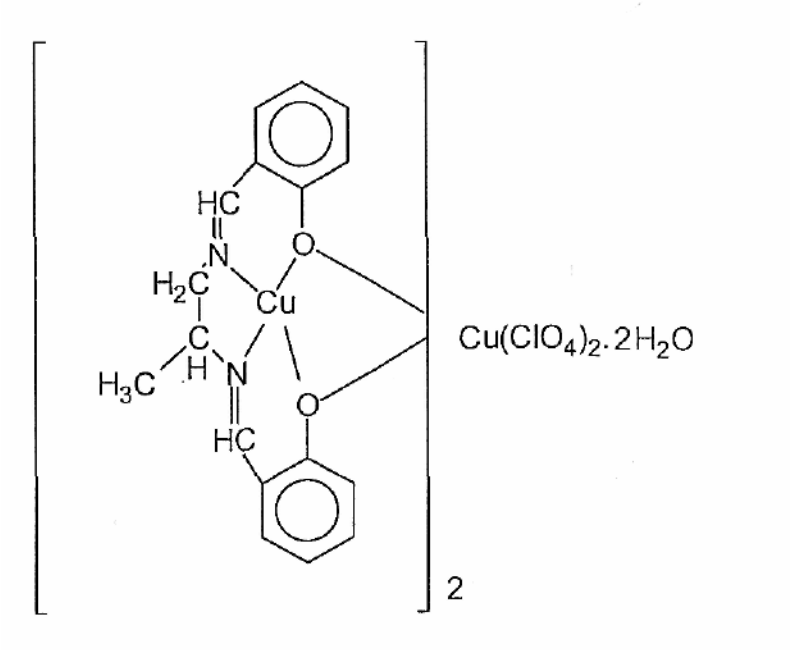
Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için cis-oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler. Örneğin (Şekil 1.2.26.a)'daki bakır klorür ile reaksiyonundan, (Şekil 1.2.26.b)'deki binükleer kompleksinden ya da bakır perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden (Şekil 1.2.26.c) elde edilmiştir.



Şekil1.2.26.a



Şekil1.2.26.b



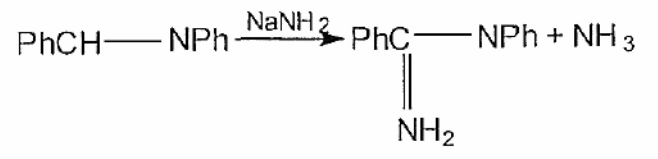
Şekil1.2.26.c

Kompleks (I), iki oksijen atomunun donör atomları olarak rol oynamasıyla basit bir çift ligand olarak düşünülebilir. Kompleks (II) ve (III), kompleks (I)'in mono ve bis şelat türevleridir.

1.2.7 Schiff Baz Reaksiyonları

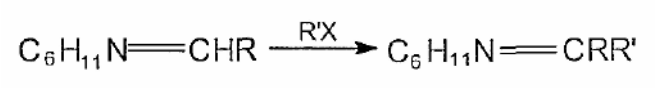
1.2.7.1 R-CH=NR' Schiff bazlarında hidrojenin yerinden çıkarılması

Azometin karbonundan 120º de kuru toluen ve sodyum amidile hidrojen çıkarılır. N-fenilbenzamidin ve amonyak ile N-benzilidianilin ürünü meydana gelir (Şekil 1.2.27).



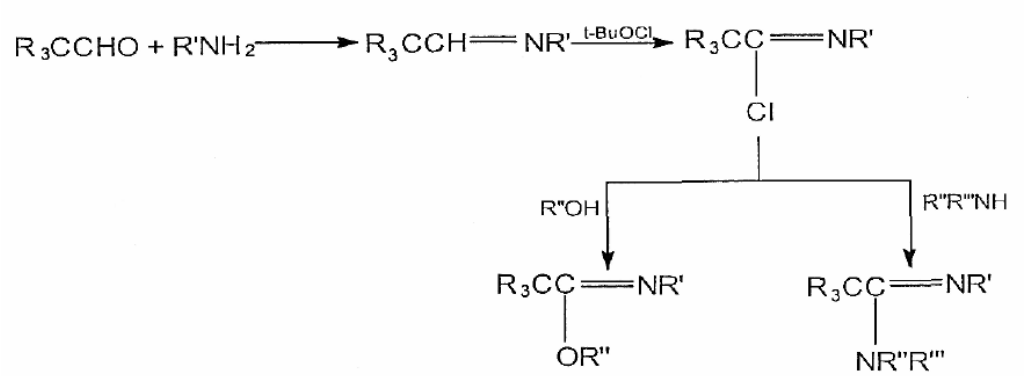
Şekil 1.2.27

N-alkildienin bir alkil grubu ile hidrojeni çıkarılabilir.(Şekil1.2.28)

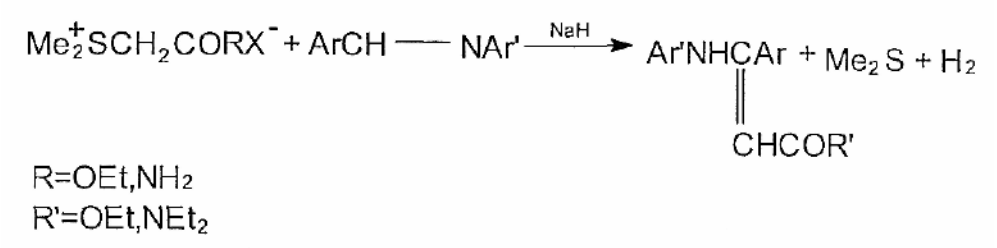


Şekil 1.2.28

Ter-bütil hipoklorit, trimetil asetaldehit veya benzaldehit ve aminlerden Schiff Bazı hazırlanmasında hidrojen bir klorla yer değiştirebilir. Ortada imidil kloritler alkoller ile N-sübstitüe imitler veya sübstitüe amit yapısındaki aminler ile reaksiyon verir (Patai S.,The chemistry of the carbon-nitrogen double band) (Şekil 1.2.29).



Hidrojen 3-arilaminosiyanamit ve 3-arilamino siyanamid için yeniden düzenlendikten sonra kurşun karbonil stabilizeri sülfonyum yilidler kullanılarak yer değiştirilebilir (Şekil 1.2.30).



Şekil 1.2.30

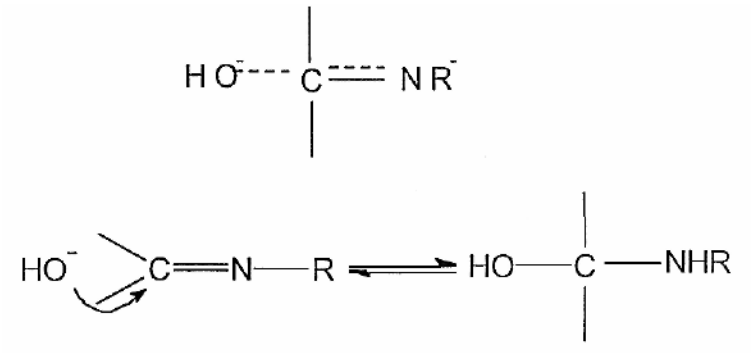
1.2.7.2 Genel kataliz

İminlerin hidrolizinde genel katalizini çalışan bilim adamları C=N grubunun yapısına ilaveten, kataliz mekanizmaları arasındaki fark önerilen adımlara göre ve aminin bazikliğine göre üçe ayırmışlardır.

a) Protonlanlanmamış İmin Gruplarında OH İyonlarını Belirleyici Reaksiyonu

Zayıf aminlerden türeyen schiff bazlarının hidrolizi baz katalizlidir. Tersi olan reaksiyon ise negatif karbonil amin iyonunun dehidratasyonudur.

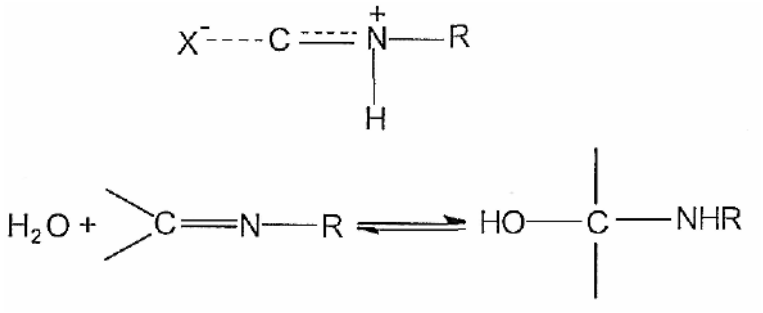
Benzilidinanilinlerin alkali hidrolizi, 2-hidroksipiperidinin hidratasyonu ve semi karbazonların ve hidrazonların oksim oluşum basamağındaki dehidratasyonlarda aşağıdaki denge reaksiyonu görülüyor (Şekil1.2.31).



Şekil 1.2.31

b) Protonlanmış İmin Grubundaki Genel Bazik Kataliz Olmadan Hidroksil İyonunun Etkisi

Bu durum schiff bazlarının pH'a bağlı olmayan hızları için kullanılır. Bu çeşit mekanizmada, spesifik veya genel bir bazik katalize rastlanmamıştır (Şekil 1.2.32).

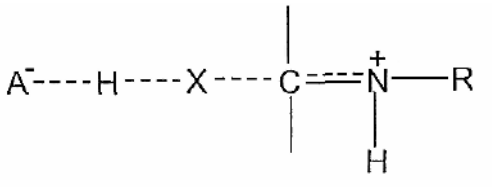


Şekil 1.2.32

Bu örnek kuvvetli bazik amin türevleri için benzildien ter-bütilaminin hidrolizi, amonyak ve bütil aminden türeyen schiff bazlarının oluşumu ve oldukça zayıf bazik amin türevleri için benzildien anilinlerin hidrolizi ve oluşumu için örnek gösterilmiştir.

c) Protonlanmış İmin Grubundaki Hidroksil İyonunun Ve Su Molekülünün Genel Asit Baz Katalizli Reaksiyonu

Su katılma mekanizmasının önemli olduğu nötüre yakın pH değerindeki Schiff Bazları, oksimler, semikarbazonlar ve fenilhidrazonlar oluşumunda genel bir asit baz katalizörü gözlenir (Şekil 1.2.33).

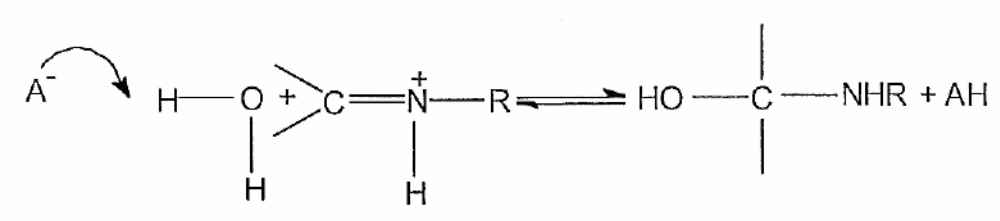


Şekil 1.2.33

Karbinolamin dehidrasyonunun hız belirlediği tersi reaksiyonlarda (imin oluşumu gibi) asit katalizleri gözlenir. Metanollü ortamda benzildienanilinin oluşumunda ve fenilhidrazonların oluşumunda olduğu gibi .

Hidroliz reaksiyonunda bazı kinetik belirsizlikler ortaya çıkar. Çünkü genel asit katalizleri serbest Schiff bazları bakımından genel baz katalizlerine eşittir.

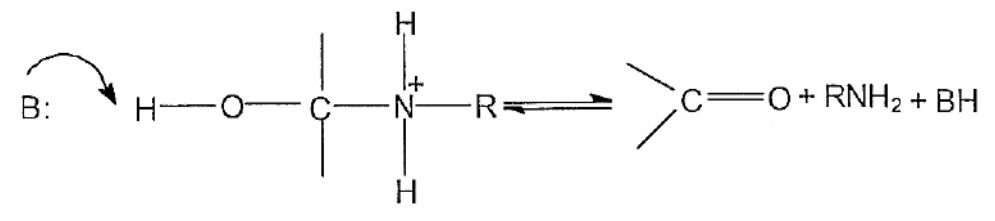
Bununla beraber Schiff Bazlarının tam olarak protonlandığı şartlar altında meydana gelen genel baz katalizli reaksiyon mekanizmaları kolaylıkla görülebilir. Eğer iki proses (protonlanma ve nükleofilik saldırı) peş peşe meydana gelirse reaksiyon genel asit katalizlidir.Eğer nükleofilik saldırıda önce proton transferi meydana gelirse protonun kaynağı çok fazla önemli değildir (Şekil 1.2.34).



Şekil 1.2.34

d) Karbinolamin Ara Ürününün Bozulma Reaksiyonu

Bu reaksiyon zayıf bazik aminlerden bazik katalizli şartlarda meydana gelen Schiff Bazlarının hidrolizi için gösterilmiştir (Şekil 1.2.35).



Şekil 1.2.35

Yüksek bazik aminlerden türeyen schiff bazlarında genel bir kataliz söz konusu değildir (Patai S., The chemistry of the carbon-nitrogen double band).

2. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

2.1 Kullanılan Maddeler

Deneylerde kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Riedel'den temin edilmiştir. p-klorofenilkloroglioksim, etanol, p-toluidin, o-toluidin, nikel klorür, bakır klorür ve kobalt klorür tuzları, sodyum hidroksit ve eter kullanılmıştır.

2.2 Kullanılan Aletler:

IR-Spektroskopisi: PERKİN ELMER1600 SERİES FTIR, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

^{1}HNMR Spektroskopisi: Bruker 400-MHz solid-liquid ODTÜ NMR Araştırma Laboratuarı, ANKARA.

Elementel Analiz: TÜBİTAK- Enstrümental Analiz Laboratuarı - Beşevler / ANKARA.

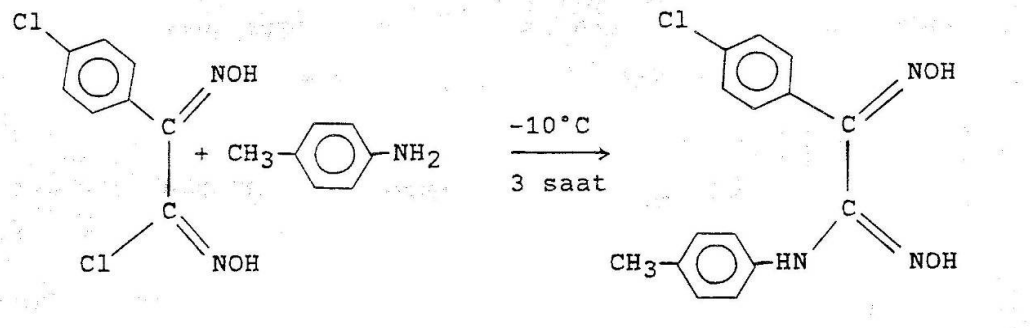
Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi : Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

Erime Noktası Tayini: Gallenkamp, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

PH-Metre: Jenway 3010 PH meter, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 p-Toluidino-p-Klorofenilglioksim $C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$:



1.165 g (5.10^{-3} mol) p-klorofenilkloroglioksim 20 ml etanolde çözülüp -10ºC'ye kadar soğutulur ve 0.535 g (5.10^{-3} mol) p-toluidin'in 15 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. 3 saat karıştırıldıktan sonra (pH 6-6.5) oda sıcaklığına getirilir ve hacminin iki katı kadar su ilave edilerek seyreltilir. 2 saat daha karıştırılır,çöken turuncu renkli ligand süzülüp bol su ile yıkanır, kurutulur ve etanol-su (1/2) karışımında kristallendirilir (Pekacar 1994).

Verim: 1.290 g (%85), e.n: 125ºC (bozunma)

3.1.1. p-toluidino-p-klorofenilglioksim'in Ni(II),Cu(II) ve Co(II) Kompleksi:

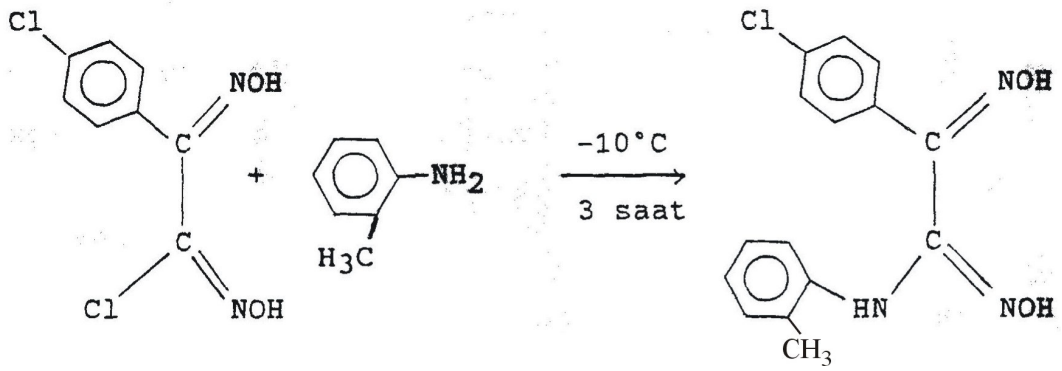
0.15 g (5.10^{-4} mol) $C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$, 10 ml etanolde çözülür. Karıştırılan çözeltiye yavaş yavaş 0.0595 g ($2,5.10^{-4}$ mol) $NiCl_2.6H_2O$,0.043 g ($2,5.10^{-4}$ mol) $CuCl_2.2H_2O$ ve 0.0595g ($2,5.10^{-4}$mol) $CoCl_2.6\ H_2O$ metal tuzlarının sudaki çözeltileri ilave edilir. Başlangıçta ligand çözeltisinin pH'ı 6-6.5 civarında iken ,metal tuzlarının ayrı ayrı denemeler halindeki ilavesinden sonra pH 3-3.5 civarına kadar düşer. %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. Çözelti 15 dakika karıştırıldıktan sonra 15-20 dakika su banyosunda bekletilerek kompleksin olgunlaşması sağlanır. Çöken kompleks süzülüp; su, alkol ve eter ile yıkanır. Etüvde 100ºC'de kurutulur (Pekacar 1994).

$[C_{15}H_{13}N_3O_2Cl]_2$.Ni: Koyu kırmızı, Verim:0.259g (%78), E.N:238-240ºC (bozunma)

$[C_{15}H_{13}N_3O_2Cl]_2$.Cu: Siyah-Kahve, Verim:0.237g (%71), E.N:178-180ºC (bozunma)

$[C_{15}H_{13}N_3O_2Cl]_2.Co(H_2O)_2$: Koyu kahve, Verim:0.287g (%82),EN: 175-176ºC (bozunma)

3.2 o-Toluidino-p-Klorofenilglioksim $C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$:



1.165 g (5.10^{-3} mol) p-klorofenilklorogliosim 20 ml etanolde çözülerek -10ºC'ye soğutulur. Karıştırılan çözeltiye 1.13ml (5.10^{-3} mol) o-toluidinin 30 ml etanollü çözeltisi damlalar halinde ilave edilir. Üç saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilir ve su ile hacmi 2 katına çıkarılarak 2 saat daha karıştırılır. Çöken krem renkli ligand süzülerek bol su ile yıkanır ve kurutulur. Etanol-su(1/2) karışımında kristallendirilir (Pekacar 1994).

Verim: 1.409 g (%93) E.N: 110-112 ºC (bozunma)

3.2.1. o-toluidino-p-klorofenilglioksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksi:

0.152 g(5.10^{-4} mol) $C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$, 10 ml etanolde çözülür. Karıştırılan çözeltiye yavaş yavaş 0.0595 g ($2,5.10^{-4}$ mol) $NiCl_2.6H_2O$, 0.0425 g ($2,5.10^{-4}$ mol) $CuCl_2.2H_2O$ ve 0.0595 g ($2,5.10^{-4}$ mol) $CoCl_2.6H_2O$ metal tuzlarının sudaki

çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta ligand çözeltisinin pH'ı 6-6.5 civarında iken, metal tuzlarının ayrı ayrı denemeler halindeki ilavesinden sonra pH 3-3.5 civarına kadar düşer. %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. Çözelti 15dakika karıştırıldıktan sonra 15-20 dakika su banyosunda bekletilerek kompleksin olgunlaşması sağlanır. Çöken kompleks süzülüp; su, alkol ve eter ile yıkanır. Etüvde 100ºC'de kurutulur (Pekacar 1994).

$[C_{15}H_{13}N_3O_2Cl]_2$.Ni: Koyu kırmızı , Verim: 0.258 g (%78), E.N:254ºC (bozunma)

$[C_{15}H_{13}N_3O_2Cl]_2$.Cu: Siyah-Kahve , Verim: 0.228 g (%68), E.N:194ºC (bozunma)

$[C_{15}H_{13}N_3O_2Cl]_2.Co(H_2O)_2$: Koyu kahve, Verim: 0.270 g (%77), EN: 183ºC (bozunma)

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ligandların IR. spektrumları Tablo-1'de, elementel analiz sonuçları Tablo-2'de, H-N.M.R spektrumları da Tablo-3'de verilmiştir.İlk çalışmada çıkış maddesi olarak p-klorofenilkloroglioksim kullanılmıştır ve p-toluidino-p-klorofenilglioksim ligantı litaratürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir. p-klorofenilkloroglioksim'in p-toluidin ile -10 ºC de 3 saat reaksiyona girmesi sonucunda sentezlenen p-toluidino-p-klorofenilglioksim ligantı (alkol/su:1/2) kristallendirildiğinde %76 verimle elde edildi.

121ºC de bozunarak eriyen maddenin IR, H-NMR spektrumları alınarak elementel analizleri yapılmıştır. IR spektrumları incelendiğinde 3330cm^{-1}de (N-H), 3350 cm^{-1} de (O-H) , 1580 cm^{-1} de $(C=C)_{arom}$, 2830 cm^{-1} de $(C-H)_{arom}$, 1650 cm^{-1} de (C=N), 940 cm^{-1} de (N-O), 1070 cm^{-1} de (C-N), 800 cm^{-1} de $(C-H)_{arom}$, 740 cm^{-1} de (C-Cl) ve 1480 cm^{-1} de ise (C=O) pikleri gözlenmiştir. H-NMR spektrumları incelendiğinde de 7.88-6.50 ppm de (H_{arom}), 11.92 ppm de ($O-H^a$) , 10.38 ppm de ($O-H^a$), 8.5 ppm de ($N-H_a$) ve 2.55 ppm de ($-CH_3$) kimyasal kayma değerlerine rastlandı.

Daha sonra bu ligantın Ni (II), Cu (II) ve Co(II) ile litaratürde belirtilen şekilde metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu komplekslerin renkleri,erime noktaları ve IR spektrumları incelenmiş ve hesaplanan değerlere yaklaşık olarak bulunmuştur.

Sonraki çalışmada çıkış maddesi olarak yine p-klorofenilkloroglioksim kullanılmıştır ve o-toluidino-p-klorofenilglioksim ligantı litaratürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir. p-klorofenilkloroglioksim'in o-toluidin ile -10 ºC de 3 saat reaksiyona girmesi sonucunda sentezlenen o-toluidino-p-klorofenilglioksim ligantı (alkol/su :1/2) kristallendirildiğinde %83 verimle elde edildi.

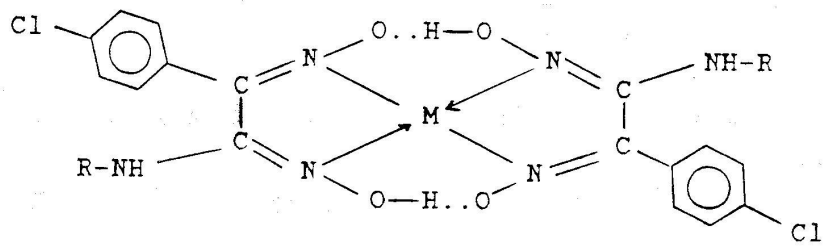
106ºC de bozunarak eriyen maddenin IR, H-NMR spektrumları alınarak elementel analizleri yapılmıştır. IR spektrumları incelendiğinde 3350cm^{-1}de (N-H), 3280 cm^{-1} de (O-H), 1500 cm^{-1} de $(C=C)_{arom}$, 2950 cm^{-1} de $(C-H)_{arom}$,1650 cm^{-1} de (C=N), 970 cm^{-1} de (N-O),1150 cm^{-1} de (C-N), 850 cm^{-1} de $(C-H)_{arom}$, 650 cm^{-1} de

(C-Cl) ve 1410 cm^{-1} de ise (C=O) pikleri gözlenmiştir. H-NMR spektrumları incelendiğinde de 7.85-6.75 ppm de (H_{arom}),11.86 ppm de (O-H^a) , 10.80 ppm de (O-H^a), 8.45 ppm de (N-H_a) ve 2.25 ppm de (-CH_3) kimyasal kayma değerlerine rastlandı.

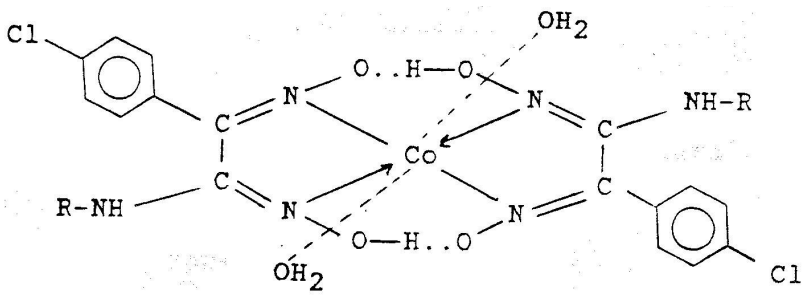
Daha sonra bu ligantın Ni (II),Cu (II) ve Co(II) ile litaratürde belirtilen şekilde metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu komplekslerin renkleri, erime noktaları ve IR spektrumları incelenmiş ve hesaplanan değerlere yaklaşık olarak bulunmuştur.

Elde edilen iki ligantın komplekslerinin çözünürlükleri yeterli olmadığı için H-NMR spektrumları alınamamıştır. Bu nedenle bu komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında IR ve elementel analiz sonuçlarından yararlanılmıştır.

Komplekslerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde iki değişik yapıda kompleks oluştuğu gözlenmiştir. Bu ligantların Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri kare düzlem yapıya sahiptirler.



Bu ligantların Co(II) komplekslerinde ise oktahedral bir yapı olduğu elementel analiz ve IR sonuçlarından anlaşılmıştır. Burada kare düzlemsel N,N-şelatını oluşturan vic-dioksimlerden başka iki su molekülününde bağlandığı düşünülmektedir. IR spektrumlarında 3500 cm^{-1} civarında görülen geniş bant koordinasyona katılan su moleküllerinin olduğunu doğrulamaktadır.



5. EKLER

Tablo 1.Ligantların ve Komplekslerin Karakteristik I.R. Bantları

Tablo 2.Ligantların ve Komplekslerin ^{1}H-NMR Spektrumları

Tablo 3.Ligantların ve Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları

Tablo-1 Ligandların ve Komplekslerin Karakteristik I.R. Bantları (cm^{-1}) (KBr Pellet)

No	Bileşikler	N-H	O-H	C=C arom	C-H	OH..O arom	C=N	N-O	C-N	C-H arom	C-Cl	C=O
1	$C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$	3330	3350	1580	2830	–	1650	940	1070	800	740	1480
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Ni$	3450	–	1550	3030	1740	1600	950	1090	830	750	1460
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Cu$	3450	–	1530	3050	1600	1640	950	1100	780	730	1450
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Co_2H_2O$	–	3350 3500	1570	3100	1650	1630	940	1150	840	780	1450
2	$C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$	3350	3280	1500	2950	–	1650	970	1150	850	650	1410
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Ni$	3320	–	1450	3100	1740	1610	900	1080	800	710	1450
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Cu$	3450	–	1510	3130	1750	1650	890	1150	830	750	1430
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Co_2H_2O$	–	3300 3450	1480	3050	1670	1600	940	1100	780	640	1400

Tablo-2 Ligandların ve Komplekslerin DMSO-d_6 da ^{1}H-NMR Spektrumları (ppm)

No	Bileşikler	H_{arom}	O-H[a]	O-H[a]	N-H_a	-CH_3
1	$C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$	7.88-6.50 (8H)	11.92 (1H)	10.38 (1H)	8.50 (1H)	2.55 (3H)
2	$C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$	7.85-6.75 (8H)	11.86 (1H)	10.80 (1H)	8.40 (1H)	2.25 (3H)

Tablo-3 Ligandların ve Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları

No	Bileşikler	% Hesaplanan (Bulunan)				
		C	H	N	Cl	M
1	$C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$	59,31 (59.26)	4.64 (4.70)	13.83 (13.79)	11.67 (12.42)	–
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Ni$	54.25 (54.65)	3.94 (3.50)	12.65 (12.41)	10.67 (10.38)	8.84 (9.47)
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Cu$	53.86 (53.22)	3.92 (3.70)	12.56 (12.28)	10.59 (10.54)	9.50 (9.42)
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Co2H_2O$	51.44 (51.59)	4.32 (4.74)	12.00 (12.12)	10.12 (10.25)	8.41 (8.52)
2	$C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$	59.31 (59.42)	4.64 (4.30)	13.83 (13.57)	11.67 (11.29)	–
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Ni$	54.25 (54.15)	3.94 (3.36)	12.65 (12.45)	10.67 (10.15)	8.84 (8.73)
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Cu$	53.86 (53.24)	3.92 (3.40)	12.56 (12.52)	10.60 (10.38)	9.50 (9.37)
	$(C_{15}H_{13}N_3O_2Cl)_2Co2H_2O$	51.44 (51.31)	4.32 (4.25)	12.00 (12.16)	10.12 (10.05)	8.41 (8.52)

6. KAYNAKLAR

Avram,M.and Mateescu, Gh.D.,1972. "Infrared Spectroskopy",Willey-Interscience, Newyork

Bader, B.A.,1975. "Heterocyclic orgaic pigments of plastics", Chem. Abst. (83).1810869.

Barltrop, J.A. and Morgan K.T.1957 . "J.Chem Soc., 3072

Bekaroğlu,Ö.,1972 ''Koordinasyon Kimyası" İ.Ü. yayınları ,İstanbul

Bekaroğlu,Ö.,1974, "Reactions and Mechanims of Complex Formation and Rearrangement from "Cobaltoxime" with New ligands", Chem.Acta,Turc., 2,17.

Bierlein,T.K., Lingafelter,E.C.,1951, ''The Crystal Structure of Acetoxime'' Acta Cryst.,4,450.

Brody, O.L. and Chakshi ,N.M.,1929 .I.Chem.Soc.,pp.346,2271

Brown.J.F.(1955) J.Am.Chem.Lett.,4,1185.

Burakevich, J.V., Lore, A.M. and Volpp, G.P., 1971 ''Phenylglyoxime operation, Characterization and Structure of three Isomers'' J.Org. Chem.36,1

Candlın, J.P.,Talor, K.A. and Thompson ,D.T.,1968 . ''Reactions of Transition Metal Complexes''. Elsevier, Amsterdam, 87

Carlos, D.D., David,a., 1972, ''Oximes as Accelators for the Amine Curing of Epoxy Resins'', Amer.Pat.N:370 34 97 (Chem.Abs.78,30843e,1973).

Chactravorty, A.,1974. ''Coordination Chemistry'', Rev., 13,1.

Cotton ,F.A., ''Advanced Inorganich Chemistry'' U.S.A.

David ,T.M. and Hary , A., Stansbury ,J.R.,1973.

Deveci, M.A., Hosseinzadeh, A.,and İrez, G.,1991, ''Synthesis of Four New Substituted Bis (diaminoglyoximes) and Their Complexes with Some Transition Metals'', Synth.Reat.Inorg.Met.-Org.Chem.,21,1073.

Ertaş, M., Ahsen, V.,Gül,a. and Bekaroğlu ,Ö.,1987 ‘‘Synthesis of novel [10] ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and of Nickel(II) Complexes’’, J. Organomet.Chem.,335,105.

Freeman,P.J.,1979 , “Less Known Reactions of Oximes”, Chem.Rev.,93,4.

Godycki, L., and Rundle, R.E., 1953, “The Structure of Nickel Dimethylglyoxime”, Acta Cryst .,6,487

Gök,Y., and Bekaroğlu, Ö.,1981. ‘‘The Synthesis and Comlex Formation of Stereoisomers of Some New a-Dioximes’’, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.,11,621.

Green, M., Smith, J., and Tasker, P.A., 1971. ‘‘Catalytic Formation of Cyclic Schiff’s Bases by Metal Ions.A Template Process’’, Inorg.Chimica Acta,5, 17.

Gray, J.D.,Lambert, R.A.,1948. ‘‘Bacteriostatic Action of Oximes’’, Nature, 162.(6) 733.

Groth,P., 1968, Acta Chem.Scand., 22,128.

Grundmann,C., Mini,V., Dean,J.M. and Frommeld, H.D., 1965. “Dicyan-di-N-oxyd”, Ann.Chem.,687,191.

Grundmann, C.and Grunanger, P.,1971, ‘‘The Nitrile Oxides’’, p.160, Springer Verlag , New York.

Guette, J.P., Armand, J.and Lacombe, L.,1967,C.R.Acad.Sci.Paris, Serie C, 294,1509.

Gül,A.and Bekaroğlu, Ö.,1983, ‘‘Synthesis of N, N’-Bis (4’-benzol [15-Pd (II) and UO_2 (VI) ’’, J.Chem.Soc.Dalton Trans, 2537.

Güler,E.,1995 ‘‘Değişik Substituent İhtiva Eden Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Bunların Metal komplekslerinin İncelenmesi’’, S.Ü.Fen Bil. Enst.Doktora Tezi, Konya.

Güler, E., Sevindir, C., Kuranov, S., Mirzaoğlu, R., 1998, ‘‘Synthesis and caracterization of Copper (II) and Nickel (II) complexes of The Schiff Bases

Derived From Δ^3-Tetrahydrobenzaldehyde and 2-methyl- Δ^3 -Tetrahydrobenzaldehyde Glycine.'

Gündüz, T.,1976 , ''Koordinasyon Kimyası''. A.Ü.FenFakültesi.

Gündüz,T., Gündüz, N., Kılıç, E.and Gürkon, P.1987 ''Titration in non-aqueus media. Part VI.Effects of Substıtuents of Basicity or Acidity of N.Salicylidine -2-hydroxyoniline, Analyst''.(112)1057.

Gündüz, T., Kılıç, E. Atakol ,O. and Köseoğlu, F. 1989 ''Titration in non-aqueus media.Part XV1I.Potantionmetric Investigations of effects of several electron-donating and withdrawing substituent on basicity of azometine group of salicylideneanilinein nitrobenzene solvent .Analsty'', (114),475

Hart, H., Hart, D., Craine, E., 1998. ''Organic Chemistry'', Ninth Edition, Çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara

Hauser, C.R., and Hoffenberg, D.S.,1955 ''Formation of Certain Mesityl Ketoximes from Ketimines'', J.Am.Chem.Soc.,77,4885.

Hosseizzadeh, A.,and İrez, G., 1991. ''Synthesis of Five New Substıtuted Aryldiamino glioximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)'', Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.,21 (2),301.

Hüseyinzade, A., İrez, G.,1990, ''Bazı Aminoglioksimlerin Ka Sabitlerinin Tayini'', S.Ü.Fen Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi,10,16.

İrez G.,and Bekaroğlu ,Ö.1983, ''The Synthesis and Complex Formation Some New Substituted Amino-, Diamino Glyoximes'', Synth.React., İnorg. Met. Org.Chem.,13,781

Kara, A.,1995 ''Çeşitli Oksimlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi'' Yüksek Lisans Tezi, Bursa

Karadeniz, K.and Bekaroğlu,Ö.,1983,''Synth.React.Inorg.

Met.Org.Chem.,13.

Karataş,İ.,and İrez ,G.,1993. ‘‘Synthesis of Some Polyamidoximes and their Complexes with Ni(II) ,Co(II) and Cu(II) Salts’’,Macromolecular Reports,A 30,241.

Karataş,İ.,Uçan,H.İ. ,and İrez ,G.,1992. ‘‘ Synthesis of Some Substituted Bis(vic-Dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes’’, Chimica Acta Turcica, 20,167

Keeney,M.E., and Asare ,K.O.,1984, ‘‘Transition Metal Hydroxyoxime Complexes’’ Coord.Chem.Rev.59,141

Kleinspehn, G.G,Jung,J.A.,and Studniaez ,S.A.,1967 ‘‘ The Chemical Schift of the Hydroxyl Proton of Oxime in Dimethyl Sulfoxide’’,J.Org.Chem.,32,460

Kotali,A., and Papageorgio , V.P.,1991, ‘‘The Chemistry of 1,2-dioximes’’ Org.Prep.and Proced .Int.,23(5),593

Lınstromberg,W.W.,1986. ‘‘Modern Organik Kimya’’ (Tercüme) 8.Baskı .Ankara

Marck,H.F.1980 . ‘‘Kırk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology’’

Meyer,R.J.,Erich Pietsch ,E.H.,and Kotowski,A.,1969, ‘‘Gmelins Handbuch Der Anorganishchen Chemie’’,Verlag Chemie ,Weinheim.,2,57.

Moller, C.R.1966. “Chemistry of Organic Compounds’’ 3.rd Edition Philadelphia.W.B.Sounders Company.

Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov N.A.,1974 ‘‘Fundamentalsof Org.Chem.’’, 3,166.,Mir.Published.Moscow.

Patai,S.,1970 . ‘‘The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond’’London.

Pfeifer et all, 1932.‘‘Thcylische orthokondesierte Nebenvalenzringe’’. Ann.Chem.(492): 81-127

Prager, B.Jacobson,P., Schmidt,P., and Stern, D.,1925, “For Review on Phenylglyoxime’’ Beilsteins Hand Buch der Organischen Chemie 2th ed, Vol.VII, Springer Verlag, Berlin, pp.672-673 2 nd suppl,F.Richer.,Ed.,1948 pp.601-602.

Ralph J.Fessenden,Joan S.Fessenden; ‘‘Organic Chemistry’’ University of des Nitrosylchlorids’’, Ann.Chem.,444,113.

Rheinboldt, H.Und Schmithz-Dumont,O.,1925, ‘‘Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids’’ Ann.Chem.444,113.

Sarısaban,S.,1975, ‘‘Diaminoglioksim ile Bazı Transition Metallerin Değişik Gaz Atmosferindeki Reaksiyonları ve Kompleks Formasyonu’’, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.

Schiff,H.1869 “Untersuchhungen Über Salicinderivate’’ Ann.Chem.150-197

Serin S. and Bekaroğlu, Ö.,1983, ‘‘Synthesis Complexs Formation of Stereoisomers of 1,3-D, phenyl-2-thioxo-4,5-bis (hidroxyimino)-imidazoline’’, Z.Anorg.Allg.Chem.,496,192.

Smith,P.A.S.,1973, ‘‘The Chemistry Revised Priting Jhon Wiley and, Sons İnc.Comp.Toronto

Smith, P.A.S.1966. ‘‘The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds’’. Vol II,NewYork,p.29-68

Swenson, J.M.Hindler, J.A.,Peterson L.R.,1995, ‘‘Special Tests For Detecting Antibacterial Resistance’’ American Society for Microbiology,p.1356.

Şimşek,S.,1997, ‘‘Oksimlerin Sağlık Alanında Kullanımları’’P.A.Ü.Tıp Fakültesi Dergisi, 3(1),59.

Tan, N.and Bekaroğlu ,Ö., 1983 . ‘‘Synthesis of Some Organometalik Compounds of 1,2-Acenaphthylene Dione Dioxime and Comparison with B Model Compounds’’,Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.,13,667-682.

Thompson,M.C.,Busch,D.E.,1963.‘‘ReactionsofCoordinationLigandsVI’’, J.Am. Chem.Soc.,86,213.

Tümer,et.all,1999. ‘‘Antimicrobial Activity Studies of The Binuclear Metal Complexes Derived from TridentateSchiff Base Ligands’’Transition Met.Chem.414-420.

Tüzün,C.,1999,‘‘Organik Reaksiyon Mekanizmaları’’,3.Baskı,s.331.

Uçan, H.İ. and Mirzaoğlu, R.,1990. ‘‘Synthesis and Complex Formation of six new unsymetrical vic-dioximes’’ Synth.React.Inorg.Met.Org.Chem.,20,437-449

Ungnade, H.E., Ftitz, G.and Kissinger, L.W.1963, ‘‘Structure and Physical Properties of Glyoxime’’, Tetrahedron,19,235.

Witokp, B.and Beiler ,W.T.1954 ‘‘ J.Am.Chem.Soc.,76,5589-97’’

Pekacar,A.İ., “Değişik Substitue Amin Grupları Bulunduran Farklı Fenilglioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi” Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1994.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kahramanmaraş'ta doğan Serpil Güllü (Şahin), ilkokulu Mehmet Akdoğan ilköğretim okulunda, ortaokulu ve liseyi Konya İmam Hatip Lisesinde bitirmiştir. 1999 yılında girdiği S.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2003 yılında kimyager olarak mezun olmuştur. 2004 yılında S.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Öğretmenliği Ana Bilim dalında Tezsiz Yüksek Lisansını tamamlamıştır.