



SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ *vic*-DİOKSİM ve KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ İLE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SEREN ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mart - 2016
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ *vic*-DİOKSİM VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ İLE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Seren ÖZTÜRK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Yıl : 2016, Sayfa : 69

Jüri

Danışman : Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Renan ŞEKER

Bu çalışmada, literatürde bulunan iki adet ligand ve bu ligandların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlendi. 1-benzilpiperazinin anti-klorhidroksiimino ile reaksiyonundan, anti-1-hidroksiiminobenzilpiperazin ligandı; 4-benzilpiperidin'in anti-klorhidroksiimino ile reaksiyonundan anti-4-hidroksiiminobenzilpiperidin ligandı sentezlendi. Bu ligandların, Ni(II), Cu(II), Co(II) metal iyonlarıyla kompleksleri sentezlendi. Bu ligandların yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR, elementel analiz, mağnetik süsseptibilite teknikleriyle aydınlatıldı. Ayrıca az zaman alıcı, kesinliği, doğruluğu, güvenilirliği, duyarlılığı ve seçiciliği yüksek olan spektrofluorometrik yöntem kullanılarak hem ligand ve komplekslerin hem de bunların HSA(Albumin) ile bağlanmaları fluoresans şiddetleri ölçülerek belirlendi.

Anahtar Kelimeler: fluorometrik tayin, DMF, HSA (Albumin) **,** oksim, vic-dioksim, Ni(II), Cu(II), Co(II) kompleksleri,

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL *vic*-DIOXIMES LIGANDS AND SOME OF THEIRS METAL COMPLEXES

Seren ÖZTÜRK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor : Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Year : 2016, Pages : 79

Jury
Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMA
Yrd. Doç. Dr. Renan ŞEKER

In this study two ligands and their transition metal complexes were synthesized, which were not yet reported in the literature references.The reaction of 1-benzylpiperazine with anti-choloroglyoxime's legand;The reaction of 4-benzylpiperidine with anti-choloroglyoxime's legand are synthesied.These legands, Ni(II), Cu(II), Co(II) are synthesied with metal ions.These of legands form; ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR,elemental analyses is determined with the techniques of magnetik succeptibility.The fluorometric method is defined by using quik, definete, accrate, reliable, reproducible, sensitive and highly selective method which both legand complexs and these HSA (Albumin)'s volume.

Key words: fluorometric method, DMF, HSA (Albumin) , oxime, vic-dioxime, Ni (II) , Cu (II) , Co (II),complexes.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Emine ÖZCAN yönetiminde hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten, çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Emine ÖZCAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, aileme, eşim Bilal ÖZTÜRK'e ve anlayışlarından dolayı çocuklarıma sonsuz teşekkür ederim.

Seren ÖZTÜRK

KONYA - 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **IV**

ABSTRACT ..... **V**

İÇİNDEKİLER ..... **VII**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **X**

1. GİRİŞ **1**

1.1. OKSİMLER **3**

1.1.1. Oksimlerin adlandırılması 3

1.1.2. Oksimlerde Geometrik İzomeri 4

1.2. OKSİMLERİN ELDESİ **9**

1.2.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksil Aminle Reaksiyonundan 9

1.2.2. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden 9

1.2.3. Nitrosolama Metodu İle 9

1.2.4. Disiyan-di-N-oksit Katılması İle 10

1.2.5. Kloralhidrat İle Hidroksilaminin Reaksiyonu İle 11

1.3. OKSİMLERİN KOMPLEKSLERİ **13**

1.4. OKSİMLERİN KULLANILDIĞI YERLER **17**

1.5. OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ **19**

1.5.1. UV-VIS Özellikleri 19

1.5.2. Infrared (IR) Özellikleri 19

1.5.3. ^{1}H -NMR Özellikleri 20

1.5.4. ^{13}C-NMR Özellikleri 21

1.6. FLUOROMETRİ YÖNTEMİ **22**

1.6.1. Fluoresans 24

1.6.1.1. Fluoresansı Etkileyen Faktörler *25*

1.6.1.2. Fluoresansın Avantaj ve Dezavantajları *27*

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **28**

2.1. Çalışmanın Amacı 28

2.2. Literatür Özetleri 28

3. MATERYAL VE YÖNTEM **40**

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 40

3.2. Kullanılan Cihazlar 40

DENEYSEL BÖLÜM **41**

3.3. *AMPHİ*- KLORHİDROKSİİMİNO SENTEZİ 41

3.4. *ANTİ*- KLORHİDROKSİİMİNO SENTEZİ 42

3.5. LİGANDLARIN SENTEZİ 42

3.5.1. *ANTİ* -1-HİDROKSİİMİNOBENZİLPİPERAZİN SENTEZİ (L_1H_2) : 43

3.5.2. ANTİ-4-HİDROKSİİMİNOBENZİLPİPERİDİN SENTEZİ (L_2H_2): 44

3.6. KOMPLEKSLERİN SENTEZİ 45

3.6.1. *ANTİ* -1- HİDROKSİİMİNOBENZİLPİPERAZİN Ni(II) KOMPLEKSİ $[(L_1H)_2Ni]$ SENTEZİ: 45

3.6.2. *ANTİ* -1- HİDROKSİİMİNOBENZİLPİPERAZİN Cu(II) KOMPLEKSİ $[(L_1H)_2Cu]$ SENTEZİ: 45

3.6.3. *ANTİ* -1- HİDROKSİİMİNOBENZİLPİPERAZİN Co(II) KOMPLEKSİ $[(L_1H)_2Co]$ SENTEZİ: 46

3.6.4. *ANTİ* -4- HİDROKSİİMİNOBENZİLPİPERİDİN Ni(II) KOMPLEKSİ $[(L_2H)_2Ni]$ SENTEZİ: 46

3.6.5. *ANTİ* -4- HİDROKSİİMİNOBENZİLPİPERİDİN Cu(II) KOMPLEKSİ $[(L_2H)_2Cu]$ SENTEZİ: 47

3.6.6. *ANTİ* -4- HİDROKSİİMİNOBENZİLPİPERİDİN Co(II) KOMPLEKSİ $[(L_2H)_2Co.2H_2O]$ SENTEZİ: 47

3.7. *ANTİ* -1- HİDROKSİİMİİMİNOBENZİLPİPERAZİN (L_1H_2) VE ANTİ-4-HİDROKSİİMİNO BENZİLPİPERİDİN (L_2H_2) İLE KOMPLEKSLERİNİN FLUORESANS ŞİDDETLERİNİN ÖLÇÜMÜ: 48

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 57

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **62**

KAYNAKÇA **63**

EKLER **66**

ÖZGEÇMİŞ **69**

ŞEKİLLLER ve TABLOLAR LİSTESİ

Şekil 1.1. Basit Mono Oksimlerin ve Dioksimlerin Genel Formülü 3

Şekil 1.2. Bazı Oksim Bileşiklerinin Adlandırılması 4

Şekil 1.3. Basit aldoksimlerin geometrik izomeri 4

Şekil 1.4. Ketoksimlerde Geometrik İzomeri 5

Şekil 1.5. vic-Dioksimlerde Geometrik İzomeri 5

Şekil 1.7. 2-Pirolkarbaldehit Oksim Sentezi 6

Tablo 1.1. Bazı Oksim Bileşiklerinin Özellikleri 7

Şekil 1.8. Asetonoksimin Trimer Yapısının Gösterimi 8

Tablo 1.2. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C-NMR değerleri (ppm) (Gordon, 1984). 8

Şekil 1.15. 1-metil-2-asetilpirol'in Oksim Bileşiği 17

Şekil 1.16. R=H, Alk; n=3-5 18

Şekil 1.17. R, R'', R"= H, Alk; n=2,3 18

Şekil 1.18. Keto Oksim ve Dioksimlerde Hidrojen Bağları 20

Tablo 1.2. Oksim ve Oksim Eterlerinin ^{13}C-NMR Değerleri (ppm) (Gordon, 1984) 21

Şekil 1.19. Molekül orbital enerji seviyeleri.....24

Tablo 1.3. Aromatik halkaya bağlı bazı sübstitüentlerin halkanın fluoresans özellikleri üzerine etkisi.....25 Şekil 2.1. Gül ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen kompleksin yapısı.....28

Şekil 2.2. İrez ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen Cd(II) kompleksinin yapısı.....29

Şekil 2.3. Gök ve Serin tarafından sentezlenen kompleksin yapısı.....30

Şekil 2.4. Özcan ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların yapıs.....31

Şekil 2.5. Özcan ve arkadaşları tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı.....32

Şekil 2.6. Yenikaya ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve kompleksleri.....33

Şekil 2.7. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen trinükleer kompleksin yapısı.....34

Şekil 2.8. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen polimerik Ni(II) kompleksinin yapısı.....35

Şekil 2.9. L^1H_2 ligandının Cu(II) kompleksi.....35

Şekil 2.10. L^2H_2 ligandının Cu(II) kompleksi.....36

Şekil 2.11. Bis(ferrosenilamino)glioksim Ni(II) kompleksi.....36

Şekil 2.12. Yenikaya ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve kompleksleri.....39

Şekil 3.1. anti -1- hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz) emisyon grafiği.....50

Şekil 3.2. anti -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) emisyon grafiği.....51

Şekil 3.3. anti -1- hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz) - protein emisyon grafiği.....53

Şekil 3.4. anti -1- hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz) - protein emisyon grafiği.....54

Şekil 3.5. anti -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) - protein emisyon grafiği.....55

Şekil 3.6. anti -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) - protein emisyon grafiği.....56

Şekil 4.1. anti -1- hidroksiiminobenzilpiperazin 59

Şekil 4.2. anti -4- hidroksiiminobenzilpiperidin 59

Şekil 4.3. anti-vic-Dioksimlerin Kare Düzlem Yapıdaki Kompleksleri 60

Şekil 4.4. anti-vic-Dioksimlerin Oktahedral Yapıdaki Kompleksleri 60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
S	Singlet
^{o}C	Derece Santigrad
M	Molar
ML	Mikro Litre
g	Gram
δ	Sigma
α	Alfa
λ_{ex}	Uyarma Dalgaboyu
λ_{em}	Yayılma Dalgaboyu
nm	Nano metre
kcal	Kilo kalori
BM	Bohr Magnetonu
En	Erime noktası
DMG	Dimetilglioksim
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformsmit
D_2O	Döteryum Oksit
UV	Ultra Viyole
HSA	Albumin
NaOH	Sodyum Hidroksit
H_2SO_4	Sülfürik Asit
HCI	Hidroklorik Asit
C_2H_5OH	Etil Alkol
$NH_2OH.HCI$	Hidroksilamonyum klorür
Na_2CO_3	Sodyum Karbonat
KBr	Potasyum Bromür
Pz	*anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin
Pd	*anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin
L_1H_2	Ligand

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri, organik ve anorganik bileşiklerin kaynaşması ile oluştuğundan bu iki sınıf arasındaki sınırı da ortadan kaldırmıştır. Bu tip bileşiklerin yapılarıyla ilgili ilk bilimsel çalışmalar A.Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir (Bekaroğlu, 1972).

Bir merkez atomunun (M), Ligand (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks denir. Merkezi atom, ligandlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Merkezi atom çoğunlukla pozitif yüklü geçiş elementidir. Ligandlar ise anyonik veya moleküllerdir ve üzerinde bir veya daha fazla sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunur (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Metalin, iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler teşekkül eder. Bu reaksiyon sonunda oluşan koordinasyon bileşiğine ‘‘metal şelat’’ denir.

Koordinasyon bileşikleri, diğer ismiyle kompleks bileşikler, günlük yaşantımızın her alanında çok değişik yapı ve kullanım şekli ile karşımıza çıkmakta ve sınırsız kullanım alanından dolayı da önemi gün geçtikçe artmaktadır. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı, (boyar madde sanayiinde kullanılan maddelerin çoğu koordinasyon bileşiğidir) kanser araştırmalarında ligandların ve bazı metal komplekslerinin antitümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler (özellikle *vic*-dioksimler) üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur. Örneğin; hayatın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de dokulardan akciğerlere taşıyan madde hemoglobin - Fe^{2+} şelat bileşiğidir.

vic- Dioksimlerin ilk kullanılması 1905 yılında Tscugaeff ′in nikelin gravimetrik analizi için dimetilglioksimi kullanması ile başlamış ve sonraki yıllarda, analitik uygulamalar için iki dişli oksim şelatlaştırıcılara yönelik çalışmaların hızla artmasına sebep olmuştur. Ligand olarak kullanılabilen bu maddelerin, geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler ve bu komplekslerin değişik özellikleri incelenmiştir (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988; Karataş ve ark., 1991).

Elektrokimya ve koordinasyon kimyası, biyoloji, tıp, farmokoloji ve teknoloji ile ilgili çoğu önemli alanlarda örtüşmektedir. Metal komplekslerin redoks davranışlarının incelenmesi bilim ve teknoloji alanına önemli katkılar sağlamıştır. (Chandra, 2004).

Çesitli oksimler (hidroksiimino) ve onların metal ve metal olmayan türevleri geniş bir şekilde çalışılmasına rağmen, *vic*-dioksimlerin elektrokimyasal çalışılması zordur (Yılmaz ve ark., 2002).

vic- Dioksim komplekslerinde, merkez atomların yükseltgenme durumları, donör atom tipleri ve çekirdek yapıları geçiş metal komplekslerinin yapı - fonksiyon ilişkisini tespit etmek için önemli faktörlerdendir. Bu komplekslerdeki merkez atomun yükseltgenme kararlılığı metal koordinasyon şartlarına dayanmaktadır (Pavlishchuk ve ark., 1998).

1.1. OKSİMLER

1.1.1. Oksimlerin adlandırılması

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilaminle verdikleri bir kondenzasyon bileşiği olarak tanımlanabilir. Bir organik molekülde, oksim grubu miktarına göre; mono, di, tri, tetraoksim söz konusu olmasına rağmen, koordinasyon kimyasında ligand olarak en çok monooksimler ve *vic*-dioksimler kullanılır. Bileşikte iki oksim grubu komşu karbonlara bağlı ise; bu oksimlere komşu (çevre) anlamına gelen vicinal ya da kısaca *vic*-dioksimler denilmektedir (Demetgül, 2008).

Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü aşağıda verilmiştir. (Şekil 1.1.) (Başkale, 2007).



Monooksimler Dioksimler

Şekil 1.1. Basit Mono Oksimlerin ve Dioksimlerin Genel Formülü

Oksim kelimesi genel bir isimlendirmedir. Aldehitlerden ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehitlerin ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenir: asetaldoksim, benzofenonoksim, v.b. gibi. Bugün temel grup keton veya aldehit olmak kaydıyla oksimler, "hidroksiimino" eki ile de adlandırılmaktadırlar (Chakravorty, 1974).



Asetaldehit Asetaldoksim
(Hidroksiiminoasetaldehit)



Benzofenon

Benzofenonoksim
(Hidroksiiminobenzofenon)

Şekil 1.2. Bazı Oksim Bileşiklerinin Adlandırılması

Bununla birlikte oksimler nitrozo bileşiklerinin yapı izomerleri oldukları için adlandırmada ”izonitrozo”terimi de kullanılır (Smith, 1966).

Normal sübstitüe oksimler, nitronlar gibi ileri sınıf olarak tanınır. Chemical Abstract'larda hipotetik bileşiklerin çeşidi olarak adlandırılır ki, bunlara "nitron"denir. Karbondaki sübstitüentler(α -), azottaki sübstitüentler (N-), " α , α -difenil-N-metil nitron"[$(C_6H_5)_2C=N^+(CH_3)$-O^-] gibi gösterilir.

1.1.2. Oksimlerde Geometrik İzomeri

Organik kimyada kullanılan *cis*- ve *trans*- terimleri yerine oksimlerde *syn*- ve *anti*- terimleri kullanılmaktadır.

Asimetrik aldehit veya ketonlardan meydana gelen oksimlerin birbirinden ayrılması gerekir (Moller, 1966). Aldoksimlerde hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta olması halinde *syn*- ön eki kullanılır, *anti*- ön eki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması halinde kullanılır.

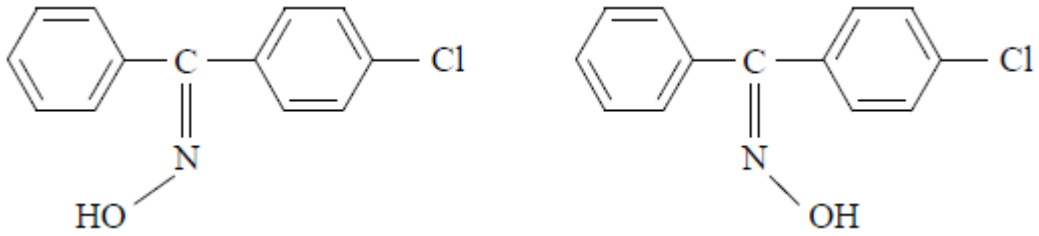


syn-benzaldoksim

anti-benzaldoksim

Şekil 1.3. Basit aldoksimlerin geometrik izomeri

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise referans alınan gruba göre adlandırma değişebilir (Smith, 1966).



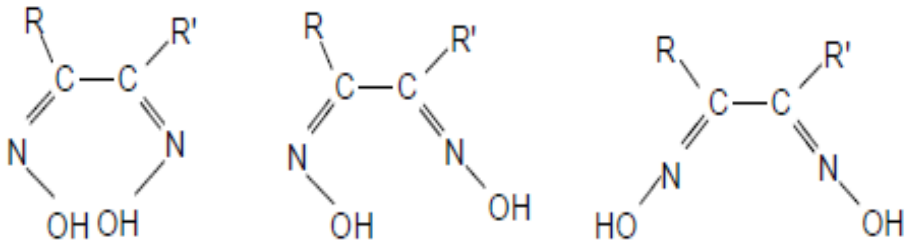
syn-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
anti-p-klorofenilfenil ketoksim

anti-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
syn-p-klorfenilfenil ketoksim

Şekil 1.4. Ketoksimlerde Geometrik İzomeri

Basit yapılı monooksimlerin *syn*- ve *anti*- izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri aynı çözücüde 0,5 - 5 kcal/mol arasında değişir. Bu durum oksimin molekül yapısına ve kullanılan çözücünün dielektrik sabitine bağlı olarak değişiklik gösterir (Smith, 1966).

vic-dioksimlerde (C=N) bağından dolayı karbon atomuna R ve R’ (R ve R’; alkil, aril, v.b.) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkün olur ve çoğunlukla, *syn*-, *amphi*- ve *anti*- ön ekleriyle gösterilir (Smith, 1966).

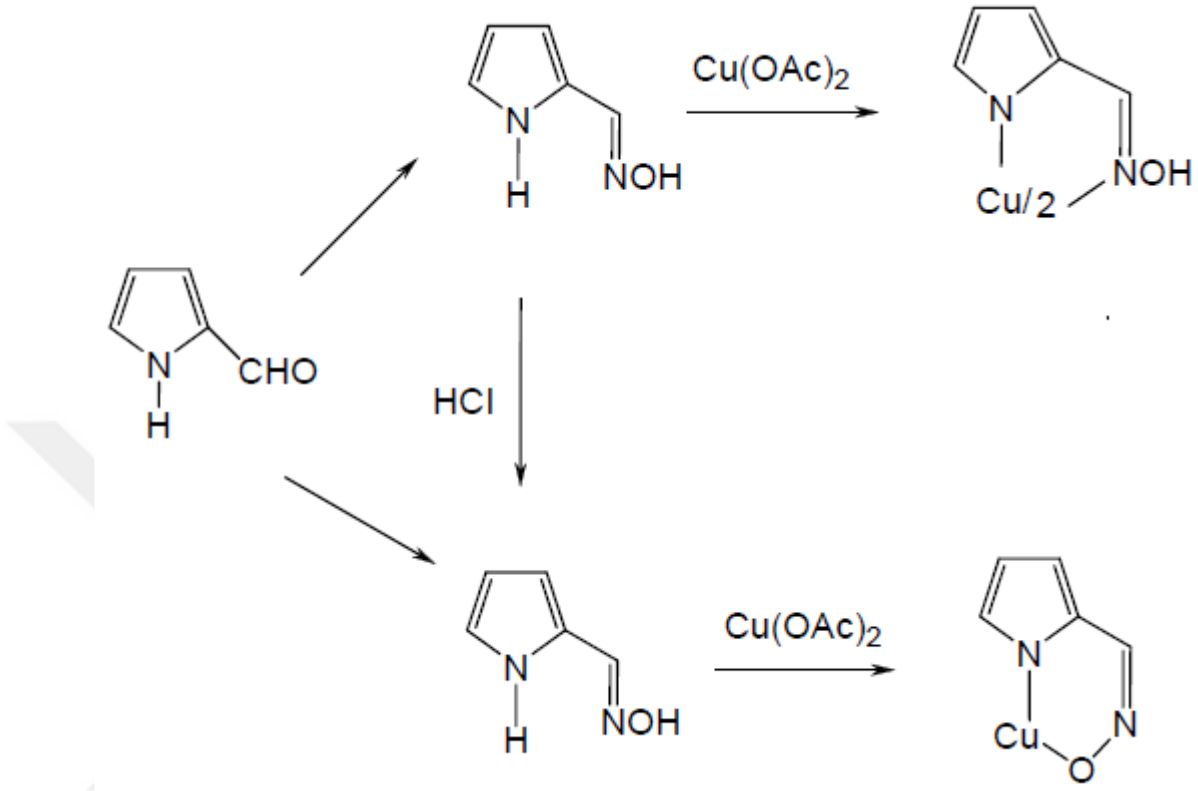


syn- *amphi*- *anti*-

Şekil 1.5. *vic*-Dioksimlerde Geometrik İzomeri

Oksimlerin *syn*- veya *anti*- formunda olması, oluşacak kompleks formlarını da etkiler. Mesela; 2-pirolkalbaldehit oksimin bakırasetat ile reaksiyonunda *anti*- izomer

formları 1:1, *syn*- izomer formları ise 1:2 oranında kompleks bileşik oluştururlar (Abele ve ark., 2004).



Şekil 1.7. 2-Pirolkarbaldehit Oksim Sentezi

Oksimler (hidroksiimino) ; çoğunlukla, renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer ölçüde uçucudurlar. O-metil gruplu oksimler daha küçük erime ve kaynama noktasına sahiptirler. Nitronlar ise çoğunlukla daha az uçucu, erime noktaları yüksek ve polar olmayan çözücülerde, oksijenli sübstitüe izomerlerden daha az çözünürler (yüksek dipolmomentli =N-O – bağından dolayı). Tablo 1.1.' de bazı basit oksim ve çeşitlerinin erime ve kaynama noktaları verilmiştir (Smith, 1966).

Tablo 1.1. Bazı Oksim Bileşiklerinin Özellikleri

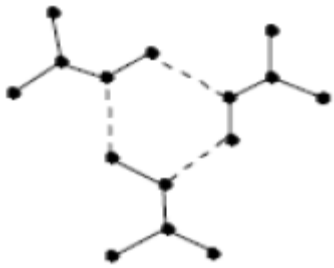
Oksim	Erime Noktası(^{0}C)	Kaynama Noktası(^{0}C)
CH_2=N-OH	-	84
CH_3-CH=NOH	47(13)	115
CH_3-CH=N-OCH_3	-	47,5
$(CH_3)_2$C=N-OH	61	135
$(C_6H_5)_2$C=N-OH	144	-
$(C_6H_5)_2$C=N-OCH_3	61	-
$(C_6H_5)_2C=N^+(CH_3)O^-$	103	-

Oksimler, azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, OH grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir.

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdikleri için sulu NaOH de çözünür ve CO_2 ‘le çökerler. Ketoksimler daha zayıf bazik özellik gösterir.

Oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebi ile konsantre mineral asitlerde (der. HCl) çözünür, fakat su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece, hidroklorür tuzları elde edilir.

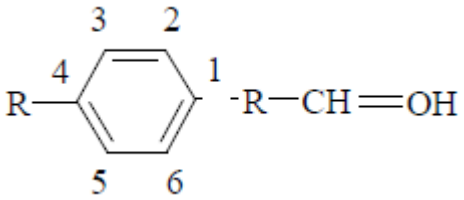
Oksimler arasında kuvvetli hidrojen bağı meydana geldiği ve kristal halde yapısının trimer olduğu Şekil 1.8.'de gösterilmiştir (Bierlein ve Lingafelter, 1951).



Şekil 1.8. Asetonoksimin Trimer Yapısının Gösterimi

C=N-OH grubu karbonuna ait ^{13}C-NMR pikleri mono oksimler için 145 - 165 ppm arasında, aminoglioksimler için ise 140 - 155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertas ve ark., 1987).

Gordon ve arkadaşları (1984) tarafından sentezlenen bazı *anti*-oksim ve oksim eterleri için ^{13}C-NMR değerleri Tablo 1.2.'da verilmiştir. Bu bileşiklerde C=N-OH için ^{13}C-NMR piklerinin 140 - 150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Tablo 1.2. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C-NMR değerleri (ppm) (Gordon, 1984).

R	**R**	**C=NOH**	**C-1**	**C-2-6**	**C-3-5**	**C-4**
H	……	145,54	130,71	128	129,25	130,33
Cl	……	144,24	131,67	129,19	129,11	143,92
OMe	54,93	145,28	123,77	132,36	113,38	160,13
CO_2Me	51,89	144,52	134,42	129,23	130,16	134,42

1.2. OKSİMLERİN ELDESİ

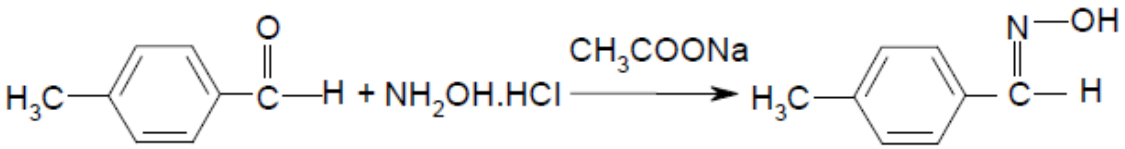
Oksim oluşumu sırasında ortamının pH'ı çok önemlidir. Reaksiyon hızı çözelti pH'sine bağlı olarak nötral noktaya yakın yerde maksimum olduğu gözlenir (Nakamura ve ark., 1979).

Zor çözünen ketonlardan oksim sentezinde, hem baz hem de çözücü görevini, piridin yapar (Gül ve Bekaroğlu, 1982).

Oksimlerin birçok sentez yöntemi vardır (Deveci, 2006; Yılmaz, 2009).

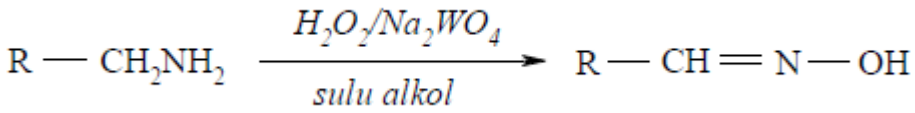
1.2.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksil Aminle Reaksiyonundan

Oksimler; aldehit ve ketonların, hidroksilaminle alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarındaki reaksiyonlarından elde edilmektedir (Erdik ve ark., 1987).



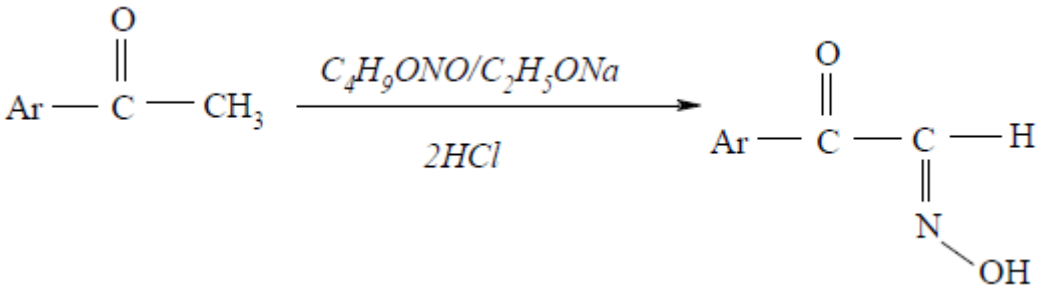
1.2.2. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden

Primer aminler, sodyum tungstat varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verir.

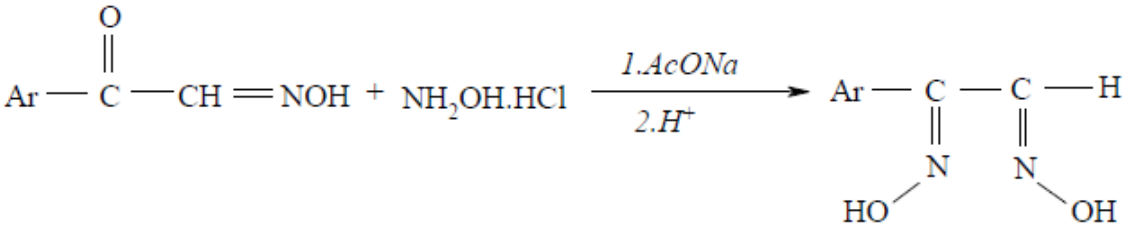


1.2.3. Nitrosolama Metodu İle

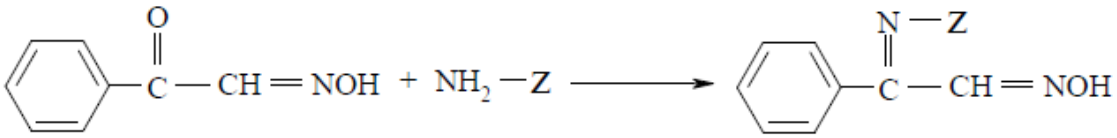
Nitrosolama metodu da özellikle α-keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır (Ertas ve ark., 1987).



α-Keto oksimlerin karbonil grubunun önceki yöntemde olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan, 1,2-(α ,*vic*-) dioksimler elde edilir.

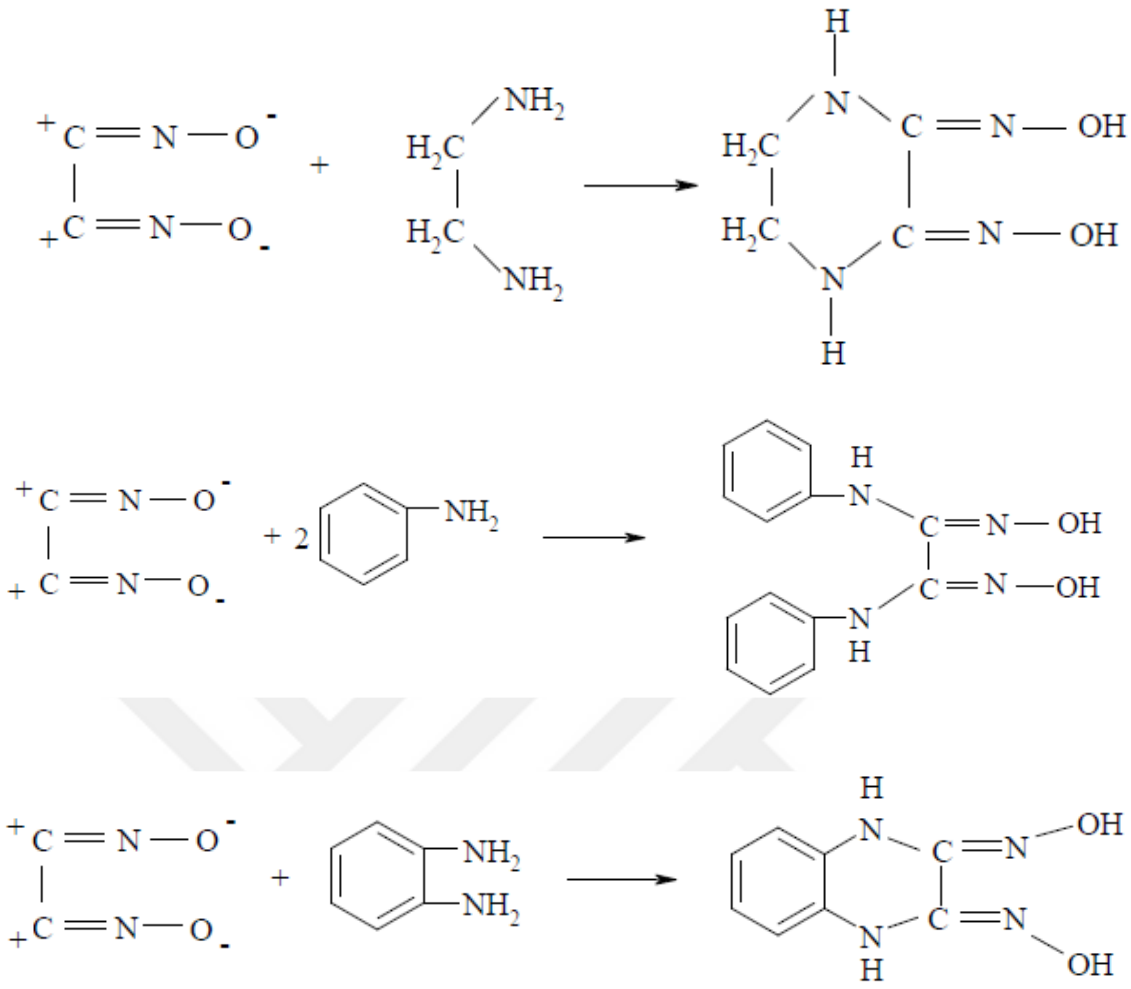


α-Keto oksimlerin , hidroksil aminle olduğu gibi; hidrazin, amin v.b. bileşiklerle de çeşitli oksim türevlerini oluşturur (Chakravorty, 1974).



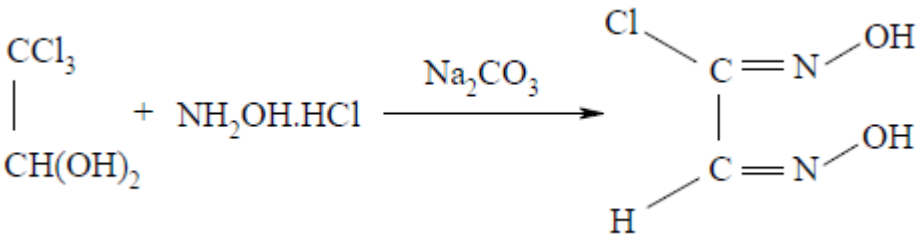
1.2.4. Disiyan-di-N-oksit Katılması İle

Disiyan-di-N-oksit katılması dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı, fakat dikkat isteyen bir reaksiyondur. Grundmann ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit katılmasından sübstitüe amid oksimler elde edilmiştir (Koçak ve Bekâroğlu, 1984).



1.2.5. Kloralhidrat İle Hidroksilaminin Reaksiyonu İle

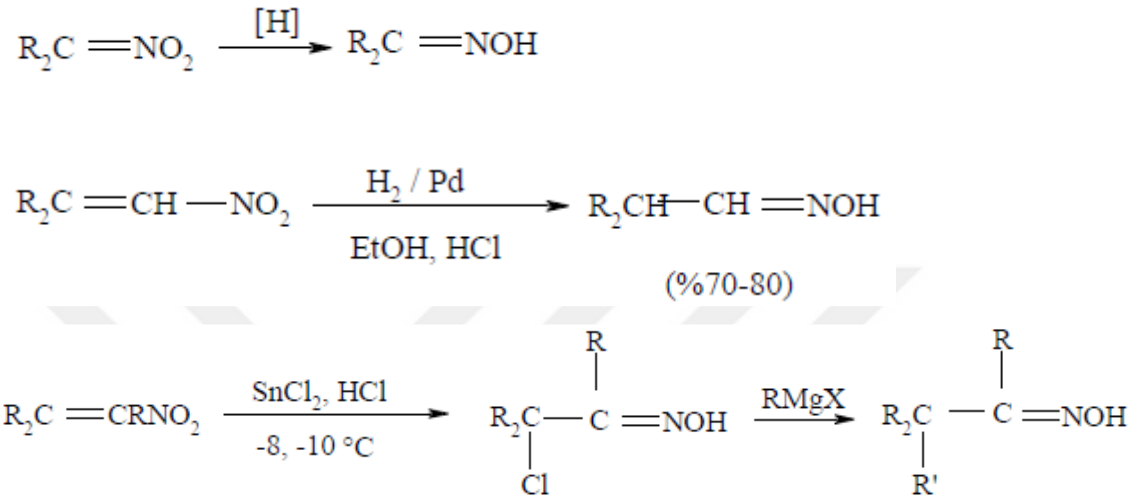
Kloroglioksim, kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Chakravorty, 1974; Gök, 1981).



Kloral hidrat Kloro glioksim

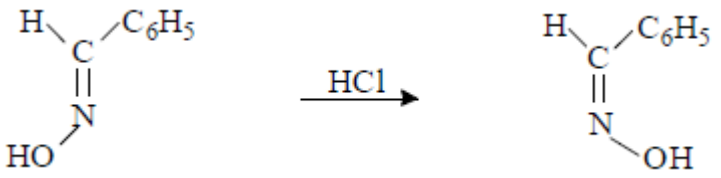
1.2.6. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile

İndirgenme işleminde kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi aşağıda gösterilmektedir.

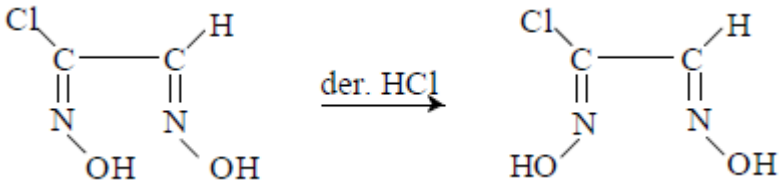


1.2.7. Oksimlerin Asitlerle Verdiği Reaksiyonlar

Oksimler derişik HCl ile tuzlarına dönüşürler. Bu sırada izomerik dönüşüm de yaparlar. *syn*- ve *amphi*- izomerleri *anti*- izomerlerine dönüşür (Gök, 1981).



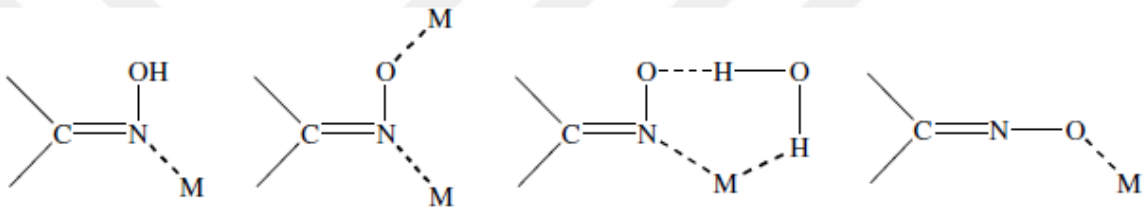
syn-benzaldoksim *anti*-benzaldoksim



amphi-kloroglioksim *anti*-kloroglioksim

1.3. OKSİMLERİN KOMPLEKSLERİ

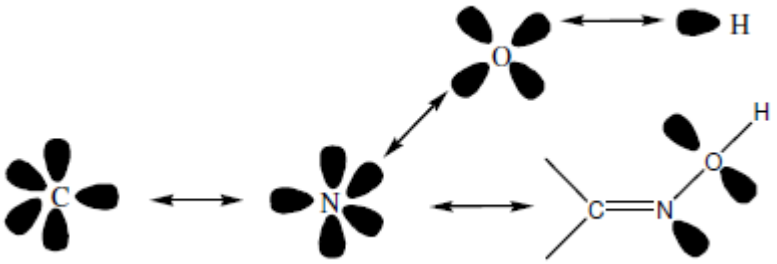
Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve *vic*-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. *Vic*-dioksimler ve çeşitli metallerle vermiş oldukları şelat bileşikleri üzerinde literatürlerde oldukça fazla çalışma görülür. 1905 yılında Tschugaeff tarafından nikel dimetil glioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar degişik şekillerde devam etmiştir. Mono oksimlerde, ligand olarak davranan oksim grubunun azot ya da oksijen üzerinden veya her iki atom üzerinden bağ yapması sonucu değişik dört olasılıkla kompleks oluşturdukları bilinmektedir (Schrauzer ve Kohnle, 1964).



Şekil 1.9. Monooksim komplekslerinde bağ tipleri

Dioksimlerde ise oksimato grubu (=N-O-), iki metal iyonu arasında azot ve deprotonize oksijen üzerinde köprü oluşturarak bi ve tri nükleer kompleksler vermektedir (Şekil 1.9.).

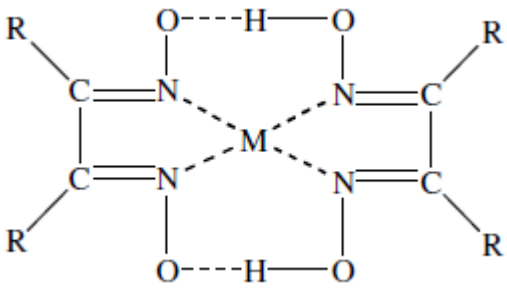
Bir çok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı X-ışını yöntemi ile kesin olarak belirlenmiştir. Bunların pek çoğunda iki dioksim molekülündeki 4N atomu ile koordinasyon yapan metal iyonu aynı düzlemdedir ve oluşan iki hidrojen köprüsü sayesinde kompleks daha kararlı hale gelimiştir. Bu yapının ideal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



Şekil 1.10. Oksimlerin Yapısı

Geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 1.10.'da görüldügü gibidir. 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.

Geçiş metalleri bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumunu sağlar. Oksimlerin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkendir. Oksimin *anti*-, *amphi*- ve *syn*- izomerlerinin kompleks bileşikleri, yapısal olarak birbirinden farklıdırlar. *anti* - oksim kompleksleri, *amphi* - ve *syn* - oksim komplekslerine göre daha kararlıdır. 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.



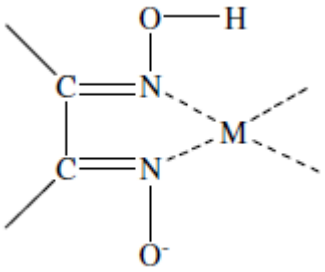
Şekil 1.11. *Vic*-dioksim-Metal Komplekslerinin Genel Gösterimi

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 (Şekil 1.11.) metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemdedir. Oluşan moleküllerarası polar hidrojen köprüleri, kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller.

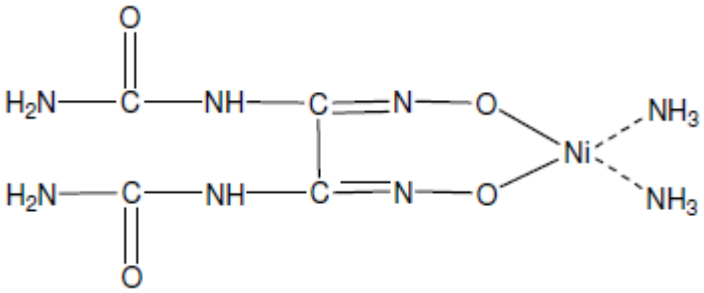
Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık X-ışını difraksiyon analizi ile 2,44 Å olarak bulunmuştur. Bu tür komplekslerin yapısındaki C=N ve N-O bağ uzunlukları sırayla 1,30 Å ve 1,34 Å dolayında sabit olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluklarının kompleks oluşumu sonucunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise değişmediği gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesini, C=N bağına ait frekansın da önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. *Anti*-dioksim komplekslerine H köprüsü oluşumu nedeniyle, ^{1}H-NMR spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar. Kare düzlemsel *vic*-dioksim komplekslerinde, molekül içi hidrojen köprü bağının (O….O) uzunluğu 2,4 Å-2,67 Å arasında değişmektedir. Bu uzaklık 2,5 Å'un altında olduğunda hidrojen atomu, iki oksijen atomu arasında tam ortada bulunmaktadır. Mesafe 2,5 Å'un üzerinde ise hidrojen, oksijen atomlarından birine daha yakın olacak şekilde bulunur. Hidrojen köprü bağının uzunluğu metalin atomik çapına göre değişmektedir. Örneğin; uzaklık Ni < Pd < Pt sırasına göre artmaktadır.

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

Vic-dioksimlerin metallerle iç kompleks tuzları oluşumu sırasında Şekil 1.12.'de gösterildigi gibi oksim gruplarından biri asidik, diğeri bazik karakter gösterir. Ancak kompleks oluşumu sırasında N-M bağı yerine O-M bağının oluşması durumunda bu kural geçerli değildir. Örneğin; oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel komplekslerinin yapısı bu kurala uymaz (Şekil 1.13.).

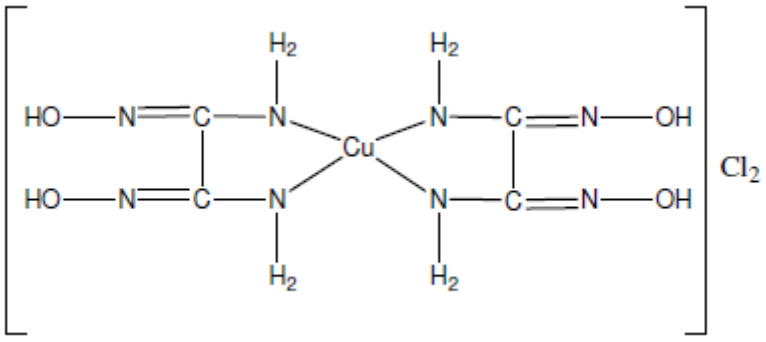


Şekil 1.12. *Vic*-dioksimlerin iç kompleks tuzları



Şekil 1.13. Oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı Ni (II) kompleksi

Diaminoglioksim ligandında oksim grubunun yanı sıra -NH_2 karakterli atom içermesi, bu bileşiğin bakırla oksim azotu üzerinden değil, amino azotu üzerinden koordinasyona girmesine sebep olur. Şekil 1.14.'de gösterildiği gibi bir tetraamin bakır tuzu olması, bu bileşiğin çok kararlı olmasını sağlar.



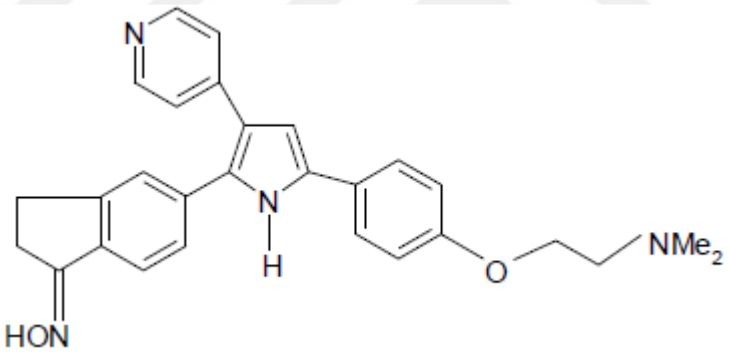
Şekil 1.14. Diaminoglioksim Cu(II) Kompleksi

1.4. OKSİMLERİN KULLANILDIĞI YERLER

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında farklı amaçlarla kullanılır. Son yıllarda bazı *vic*-dioksim komplekslerinin antitümör etkisinin belirlenmesi, yarı iletkenlerin üretiminde kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması bunların pek çok alanda kullanılmasına imkan sağlamıştır. Bazı oksim ve onların çeşitli oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahiptir. Ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin v.s. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

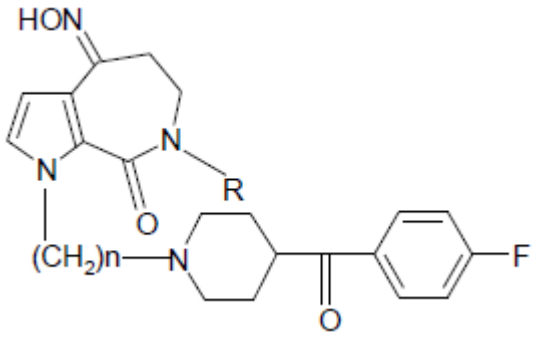
Oksim bileşiklerinin ve türevlerinin tıpta kullanımı günümüzde giderek artar (Abele ve ark., 2004).

Bazı oksimlerin, ağrı kesici etkilerinin yanı sıra lokal anestezik etkilerinin de bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 1.15.).



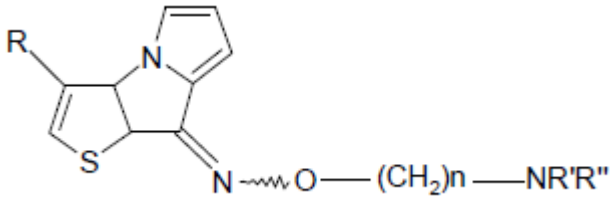
Şekil 1.15. 1-metil-2-asetilpirol'in Oksim Bileşiği

Oksimlerin aritmi (kalbin düzensiz çalışması) gibi bazı kalp hastalıklarında etkili oldukları belirlenmiştir (Şekil 1.16.).



Şekil 1.16. R=H, Alk; n=3-5

Bazı tür psikiyatrik hastalıklarda da oksimlerden faydalanılır. Pirol oksimlerin trisiklik çeşitlerinin yüksek antidepresif etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1.17.).



Şekil 1.17. R, R'', R"= H, Alk; n=2,3

1.5. OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

Spektroskopik yöntemlerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı ile ilgil daha fazla bilgiye sahip olunmuş, izomerlerinin birbirine dönüşümleri geniş oranda incelenmiştir. X-ışını difraksiyon çalışmaları ile pekçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları tam olarak aydınlatılmıştır. X-ışını çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapılarını belirlemede UV - VIS, IR ve ^{1}H-NMR spekturumu ile ^{13}C-NMR çalışmaları geniş oranda yardımcı olur. Ayrıca Spektrofluorometri ile fluoresans şiddetleri ölçülerek oksimlerim kalitatif ve kantitatif tayinleri de yapılmaktadır.

1.5.1. UV-VIS Özellikleri

Alkol, su gibi polar çözücülerde 230 nm'de glioksimler tek geniş bir band verir. Bu band ise çözeltinin pH 'na bağlıdır. Eğer pH 7'den fazlaysa 230 nm deki molar absortivite azalır ve 280 nm 'de yeni maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde ifade edilir (Ungnade ve ark., 1963).

Oksimlerin UV - VIS spekturumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun n→π* elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250 - 300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde n→π* geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boylarına kayar. Fakat, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir.

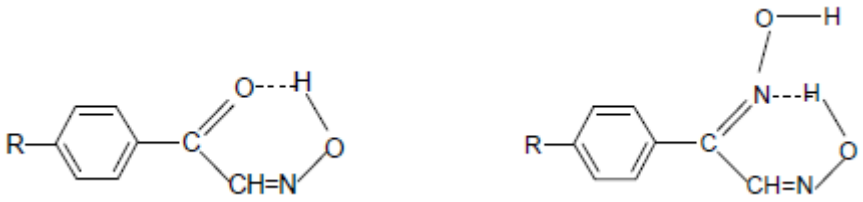
UV-VIS spekturumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ip uçları veren d-d geçiş absorpsiyon şiddetlerinin düşük, organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerinin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayırt edilmeleri oldukça güçleşmektedir.

1.5.2. Infrared (IR) Özellikleri

Literatürde bir çok oksim için IR spektrumları verilmiştir. –OH gerilme titreşimleri 3300 - 3130 cm^{-1} civarında, C=N titreşimleri 1660 - 1600 cm^{-1} civarında ve yine oksimler için karakteristik olan N-O titreşimleri 1000 - 920 cm^{-1} civarındadır. Glioksimlerin 1600 cm^{-1} civarında çıkan zayıf ve tek C=N titreşimi *anti*-glioksimlerin s-

trans formu olarak söylenir. Bazen mono-sübstitüe *anti*-glioksimlerde bu durum daha iyi gözlenir. *amphi*-kloroglioksimde bu bölgede orta şiddette çıkan çift pik s-*cis* formundan ileri gelir. Oksimlerin –OH pikleri çözücüye veya KBr tablette çekilmesine göre değişik yerlerde çıkabilir. KBr tablette çekildiği zaman asimetrik bileşiklerde çift pik, simetrik sübstitüe glioksimlerde tek pik olarak görülür. Oksimlerde bir çift bağa komşu (N-O) titreşimi 1000 - 920 cm^{-1} arasında şiddetli bir absorpsiyon göstermesi konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı grupların özelliğine göre değişir.

Keto oksimler ve dioksimlerde molekül içi hidrojen bağlarından (O-H….O) dolayı O-H….O gerilme absorpsiyonunu 1730 - 1710 cm^{-1} 'de ortaya çıkar. Keto oksimler ve dioksimlerdeki hidrojen bağları Şekil 1.18'de gösterilmiştir.



Keto oksim Keto dioksim

Şekil 1.18. Keto Oksim ve Dioksimlerde Hidrojen Bağları

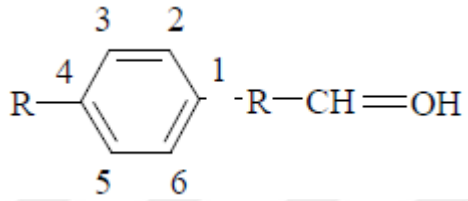
1.5.3. ^{1}H -NMR Özellikleri

Mono oksimlerde –OH protonlarına ait ^{1}H-NMR pikleri yaklaşık 9 – 13 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, -OH protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti*-, *amphi*- ve *syn*- geometrik izomer durumlarına göre ^{1}H-NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti*- dioksimlerde OH piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde (O-H…N) oluşumundan dolayı protonlarından bir tanesi daha zayıf alana kayar, diğeri ise normal yerinde çıkar ve böylece iki singlet olarak görülür. Bununla birlikte simetrik olarak sübstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde OH protonları iki ayrı singlet halinde görülür. Bu protonlar D_2O ilavesi ile döteryumla yerdeğiştirirler ve ^{1}H-NMR pikleri gözlenmez.

1.5.4. ^{13}C-NMR Özellikleri

C=N-OH grubu karbonuna ait ^{13}C-NMR pikleri mono oksimler için 145 – 165 ppm arasında, aminoglioksimler için ise 140 – 155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertas ve ark., 1987).

Sentezlenen bazı *anti*- oksim ve oksim eterleri için ^{13}C-NMR değerleri Tablo 1.2. ' de verilmiştir. Bu bileşiklerde C=NOH için ^{13}C-NMR piklerinin 140 – 150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Tablo 1.2. Oksim ve Oksim Eterlerinin ^{13}C-NMR Değerleri (ppm) (Gordon, 1984)

R	**R**	**C=NOH**	**C-1**	**C-2-6**	**C-3-5**	**C-4**
H	……	145,54	130,71	128	129,25	130,33
Cl	……	144,24	131,67	129,19	129,11	143,92
OMe	54,93	145,28	123,77	132,36	113,38	160,13
CO_2Me	51,89	144,52	134,42	129,23	130,16	134,42

1.6. FLUOROMETRİ YÖNTEMİ

Metal zehirlenmelerinin insan sağlığı için önemi son derece büyüktür. Bu yüzden bu tip hastalıkların belirlenmesinde dokularda bulunan metallerin kalitatif ve kantitatif tayinine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla metal tayinleri için pek çok spektroskopik yöntem geliştirilmiştir. Bu kadar hayati önemi olan metal tayinlerinin yapılabilmesi için doğruluğu, kesinliği, tekrarlanabilirliği yüksek, hızlı ve en önemlisi de eser miktardaki metallerin tayinine izin veren analitik yöntemler kullanılmaktadır. Bugün metal tayini için en çok kullanılan analitik teknikler grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi ve indüklenmiş çiftleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisidir (ICP-AES). Fakat bu tekniklerin her ikisi de hem pahalı hem de eser miktardaki metal seviyelerinin ölçümü için daha az güvenilirdir (Pierson ve Evenson, 1986).

Bununla birlikte, fluoresans spektroskopisi optik bir yöntem olarak gittikçe aratan bir önem kazanmıştır. Yöntemin duyarlı ve seçimli olması, uygulama alanını genişletmiştir. Aynı zamanda fluorometri numunelerde bulunan çok düşük konsantrasyonlardaki türlerin tayinine imkan sağladığı için biyokimyada, besin endüstrisinde, nadir toprak elementlerinin analizinde, son yıllarda büyük önem kazanan çevre kimyasında, hava ve çevre kirliliğine yol açan bazı zehirli gazların, atık organik bileşiklerin ve eser metal atıklarının tayininde, farmakolojide klinik numunelerin analizinde, tarım kimyasında ve pek çok organik ve inorganik bileşiğin analizinde çok fazla tercih edilen bir yöntemdir.

Fluorometri yöntemi, konsantrasyonları 10^{-9} - 10^{-6} M olan maddeleri çok büyük bir kesinlik, doğruluk ve seçicilikle tayin ettiği için, ultraviyole spektroskopisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi enstürmental yöntemlere göre bazı üstün özelliklere sahiptir.

Bir molekülün absorpladığı ışık enerjisini tekrar ışık enerjisi olarak vermesine lüminesans denir. Bir molekül UV veya görünen ışığı absrpladığı zaman elektronlardan biri daha yüksek bir enerji seviyesine çıkar. Elektron temel seviyesine dönerken fluoresans veya diğer adıyla lüminesans olayı meydana gelir.

Lüminesans olayları molekül içindeki elektronik dağılımındaki değişimin görünür veya mor ötesi ışık yayması sonucudur.

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron konfigürüsyonu elektronların en düşük enejili orbitalleri Hund Kuralına göre yerleşmesi ile ortaya çıkar. Bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini veya temel halini oluşturur.

Molekül ya da atom ışık absorpladığı zaman molekülün ya da atomun elektronu bulunduğu orbitalden enerjisi daha yüksek orbitale uyarılır. Bu olaya 'exarım' ya da 'aktifleşme' denir.

Lüminesans türleri;

1.Kemilüminesans : Atom veya molekül, gerekli uyarılma enerjisini çeşitli yollarla sağlayabilir. Uyarılma enerjisi bir kimyasal tepkimeden sağlanıyorsa, bunun sonucunda gözlenen lüminesans olayına kemilüminesans denir.

2.Elektrolüminesans : Uyarılma için gerekli enerji bir elektrod tepkimesinden sağlanıyorsa bu olaya elektrolüminesans denir.

3.Biyolüminesans : Biyolojik sistemlerde gözlenen lüminesans yöntemine biyolüminesans denir.

4.Fotolüminesans : Uyarılma olayı, atom veya molekülün fotonaları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa gözlenen ışık emisyonuna fotolüminesans denir.

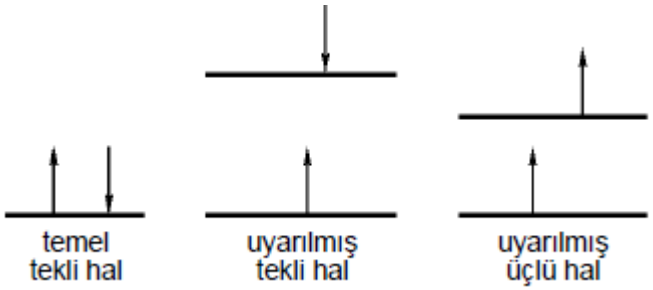
5.Termolüminesans : Sistemin ısıtılması ile gerçekleşen lüminesans olayına termolüminesans denir.

Lüminesansı Oluşturan Uyarılmış Haller

Işık fotonu absorplayan molekülün elektronu bulunduğu bir orbitalden enejisi daha yüksek bir orbitale uyarılır. Yani absorplanan foton enerjisi molekülün foton enerjisine dönüşmüş ve elektronun daha yüksek enerji seviyesindeki bir orbitale sıçramasını sağlamıştır. Bu olaya 'exarım' veya 'aktifleşme' denir.

Uyarılma sonucu oluşan yeni orbital iki elektronik enerji seviyesine bölünebilir. Birinci seviyede uyarılmış elektron spini temel hal elektron spini ile zıt yönlüdür. Spinlerin zıt yönde çiftleşmiş enerji seviyesinde spin magnetik moment bileşkesi sıfırdır. Böyle bir molekül magnetik alan etkisinde kuantize olmuş tek enerji seviyesi oluşturabilir. Bu enerji seviyesine 'singlet enerji'; uyarılmış hale ise 'singlet hal' denir. Spinlerin aynı yönde yani çiftleşmemiş olduğu enerji seviyesindeki spin magnetik moment bileşkesi 0'dan farklıdır. Böyle bir enerji seviyesine 'triplet enerji'; uyarılmış

hale ise ‘triplet hal’ denir. Temel , singlet ve triplet haldeki elektron konfigürasyonları aşağıdaki şemada gösterilmiştir (Matlaş, 2005).



Temel Hal Uyarılmış singlet hal Uyarılmış triplet hal

Şekil 1.19. Molekül orbital enerji seviyeleri

Fotokimyasal işlemlerin anlatılmasını kolaylaştırmak için bir molekül orbitalinin enerji seviyeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılır:

S_0 : Temel singlet seviyesi

S_1: En düşük enerjili uyarılmış singlet seviyesi

S_2: En düşük enejili uyarılmış triplet seviyesi

Her molekül orbitalinin enerjice birbirinden farklı olan n sayıda (S_0), n sayıda (S) ve n sayıda (T) enerji seviyeleri vardır. Bu enerji seviyelerinin ise enerjice birbirinden farklı olan vibrasyon (titreşim) ve rotasyon (dönme) enerji seviyeleri vardır.

1.6.1. Fluoresans

Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa fluoresans ($h\nu_a$) denir.

$^1S_0 + h\nu_1 \rightarrow {}^1S^*_{II}$ (uyarılma)

$^1S^*_1 \rightarrow {}^1S_0 + h\nu_a$ (fluoresans)

1.6.1.1. Fluoresansı Etkileyen Faktörler

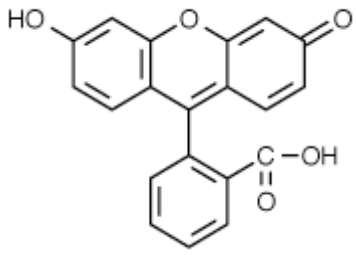
1. Maddenin yapısının etkisi: Moleküllerde düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon ve halka sayısını artması genellikle fluoresans verimini arttırır.

Halklı bir organik molekülde halkanın elektron yoğunluğunu arttıran sübstitüentler de molekülün fluoresans veriminin artmasını sağlar. Aromatik halkaya bağlı bazı sübstitüentlerin halkanın fluoresans özelliklere etkisi Tablo 1.3. 'te verilmiştir.

Tablo 1.3. Aromatik halkaya bağlı bazı sübstitüentlerin halkanın fluoresans özellikleri üzerine etkisi

Sübstitüent Etkisi	Işın Şiddetine Etkisi	Dalga Boyuna Etkisi
Alkil	Etkilenmez	Önemsiz ölçüde artar
COOH,CHO COOR,CRO	Artar	Azalır
OH,OMe,OEt	Artar	Artar
CN	Etkilenmez	Artar
NH_2,NHR_1,NR_2	Artar	Artar
NO_2,NO	Büyük ölçüde artar	Büyük ölçüde azalır Veya tam söndürme
SH	Artar	Azalır
SO_3H	Etkilenmez	Etkilenmez
F,CI,Br,I	Artar	Azalır

2. Yapısal rijiditenin etkisi: Bir molekülün yapısının rijid olması onun fluoresans özelliğini arttırır. Örneğin, fluoressinin fluoresans şiddeti fenolftaleinkinden fazladır. Rijid olmayan moleküllerde iç dönüşme daha kolay olduğundan, ışımasız enerji kaybı olasılığı çok daha fazladır. Bu hal, fluoresans şiddetini azaltır.



Fluoressin

3. Çözücü etkisi: Uyarılmış molekül, temel haline oranla daha polar ise, çözücünün polaritesinin artması ile uyarılmış enerji düzeyi daha kararlı hale geleceği için, uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı azalır ve fluoresans dalga boyu artar.

4. Sıcaklık etkisi: Sıcaklığın artması ile uyarılmış moleküllerin çarpışma olasılığı da artacağından iç dönüşüm olayının verimi artar ve buna bağlı olarak fluoresans verimi azalır.

5. pH etkisi: Proton aktarımı reaksiyonları, çok hızlı reaksiyonlar olduğu için proton aktarımının temel durumdaki moleküllerde olduğu gibi uyarılmış moleküllerde de gerçekleşme olasılığı çok yüksektir. Ortamın pH'sındaki değişmeler, hem temel hem de uyarılmış molekülleri etkileyeceğinden pH, molekülün fluoresans verimini etkileyen bir faktör olabilir.

6. Çözünmüş oksijen etkisi: Çözücü ile hidrojen bağı yapabilen moleküllerde çözünmüş oksijen ile molekülün yaydığı ışını absorplayabilecek bir başka madde, lüminesans verimini önemli ölçüde azaltır. Moleküler oksijen paramanyetik olduğundan, singlet halin triplet hale dönüşmesini kolaylaştırıp fluoresansı azaltır.

7. Gelen ışının dalga boyunun ve şiddetinin etkisi: Lüminesans verimi, sadece iç dönüşüm, sistemler arası geçiş ve enerji aktarımı gibi fiziksel olaylarla değil uyarılmış düzeylerde ortaya çıkabilecek bağ kopması (fotoayrışma) ve ürün oluşması (fotokimyasal reaksiyon) gibi olaylar yüzünden de azalabilir. Ayrıca gelen ışının şiddetinin (yoğunluğunun) artması fluoresansı arttırır. Bu nedenle emisyon dalga boyu daima uyarma dalga boyundan büyüktür.

8. Konsantrasyonun etkisi: Fluoresans ışımasının şiddeti, maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır. Yani fluoresans konsantrasyon arttıkça artar, ancak belli bir noktada konsantrasyon çok fazla arttırılsa bile artış gözlenmez ve hemen hemen sabit kalır.

1.6.1.2. Fluoresansın Avantaj ve Dezavantajları

Fluoresans analizinin en önemli iki avantajı, spektrofotometrik analizden çok daha düşük konsantrasyonlarda ölçüm yapılabilmesi ve potansiyel olarak daha seçici olmasıdır. Çünkü uyarma ve emisyon dalga boylarının her ikisi de değiştirilebilir. Ayrıca diğer önemli avantajı fluorometrik analizin, numunenin molar absorptivitesi, kuantum verimi ve kaynağın şiddetine bağlı olarak 10^{-8} - 10^{-9} M'a kadar duyarlı olmasıdır. Molar absorptivite veya kuantum verimi küçük olduğu için, kaynak veya monokromotor, istenildiği gibi ayarlanabilir. Bu ayarlama normalde absorpsiyon spektofotometresinde yapılamamaktadır (Schenk, 1980).

Başka bir avantajı aynı zamanda dezavantajıda sadece bazı aromatik moleküllerin fluoresent olmasıdır. Bu durum fluoresent olmayan aromatik moleküller kadar bütün asiklik ve alisiklik molekülleri fluoremetriden dışlar, dolayısıyla bir fluoresant aromatik molekül ve birkaç asiklik veya alisiklik molekül içeren bir karışım analiz edildiği zaman bir avantaj olur.

Fluoresans analizde diğer dezavantajlar, istenmeyen uyarılmış düzey etkileşmeleri meydana gelir. Bu olay, quenching yani söndürme şeklinde ortaya çıkar. Birçok fluoresent olmayan molekülden dolayı, hatta eser miktarlarda, S_1 düzeyindeki fluoresent bir molekülü söndürebilir, bu nedenle de bir ayırma işlemi yapılmaksızın kompleks karışımının doğrudan analizi nadiren yapılabilir. İkinci olarak, ultraviyole ışınla exarıldığı zaman, organik bileşiklerin çoğunda fotokimyasal reaksiyonlar olur. Özellikle şiddetli kaynaklarla kantitatif analitik ölçümler yaparken fotoparçalanmadan kaçınılmalıdır.

Bir başka genel dezavantajı ise, bazı örneklerin fluoresans analizinde çok yüksek kesinlik veya doğruluk elde edilememesidir (tipik bir doğruluk seviyesi ±%2-10'dur).

Pek çok numune için günümüzde yüksek duyarlılık, seçicilik ve doğruluğa sahip fluoremetrik analiz yöntemleri geliştirilmektedir.

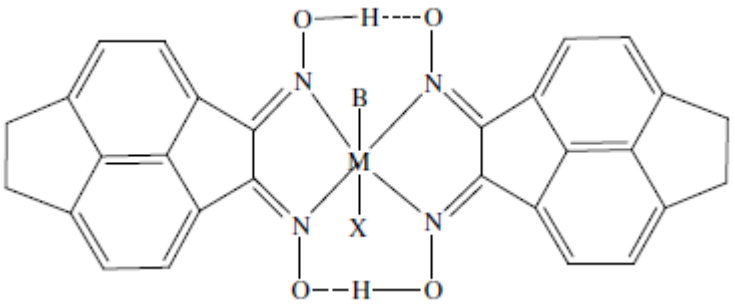
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çalışmanın Amacı

*V*ic-dioksim türevleri günümüzde çok değişik kullanım alanlarına sahiptir. Tıpta, özellikle de bazı biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında oksimlerle ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır. Sağlık alanında oksimlerin kullanımının artması oksimleri daha da önemli hale getirmiştir. Literatürde bulunan bu *vic*-dioksimlerin ve komplekslerinin spektrofluorometrik yöntemle fluoresans şiddetleri ölçülerek ve protein bağlama durumları belirlenerek literatüre kazandırmak, bu çalışmanın amacını oluşturmuştur.

2.2. Literatür Özetleri

Gül ve Bekaroğlu, yaptıkları bir çalışmada asenaftalin ile okzalil klorür bileşiklerini kullanarak alüminyum bromür katalizörlüğünde, Friedel-Crafts açillemesi ile 5, 6-dihidrosiklopent (f, g) asenaftalin-1, 2-dion bilesigini sentezlemislerdir. Bu -diketon'un dioksim türevleriyle 5, 6- dihidrosiklopent (f, g) asenaftalin-l, 2-dion dioksim yapısını sentezlemişlerdir (Şekil 2.1). Bu ligandın Co(III), Ni(II), Cd(II), Pd(II) ve Pt(II) geçiş metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapılarını elementel analiz, NMR, IR, UV-Vis. Değerlerini kullanarak belirlemişlerdir (Pedersen ve Larsen, 1973).

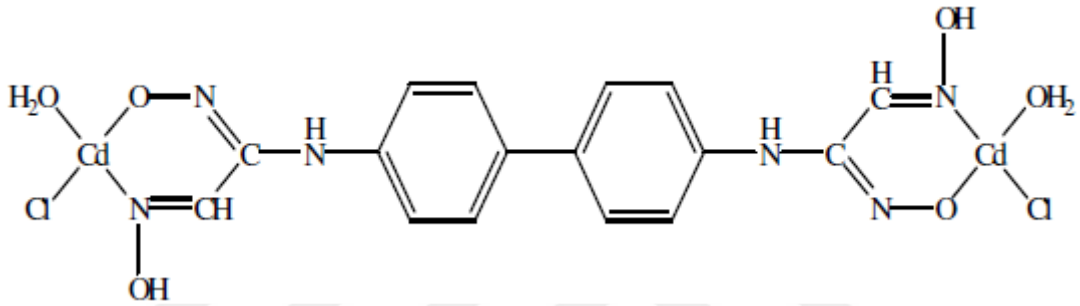


X = CI, CN,CH_3, H_2O, C_6H_5N

B = C_5H_5N, H_2O, $(C_6H_5)_3P$

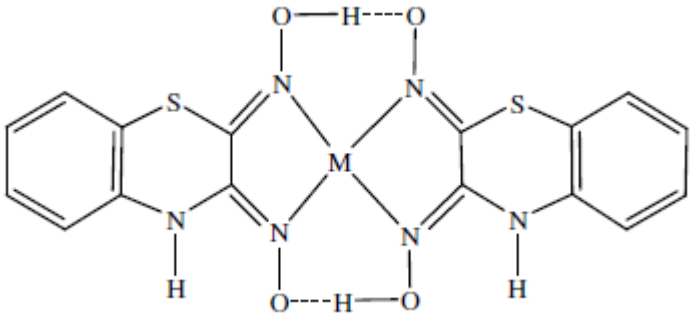
Şekil 2.1. Gül ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen kompleksin yapısı

İrez ve Bekaroğlu, çeşitli sübstitüe amino ve diaminoglioksim bileşiklerini N-(fenil)aminoglioksim, N-(l-naftil)aminoglioksim, N-(2-naftil)aminoglioksim, 1,1'-bifenil-4-amino4'-aminoglioksim, l,1-bifenil-4,4'bis(aminoglioksim), N,N'-bis(l-naftil)diaminoglioksim, N,N'-bis(2-naftil)diaminoglioksim sentezlendikten sonra Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve UO_2(VI) komplekslerini izole etmişlerdir. Bu yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, ^{1}H-NMR, IR, UV-Vis. spektral verileri temel alınarak aydınlatılmıştır. Aşağıda sentezlenen oksim bileşiklerinden l, l'-bifenil-4, 4'-bis(aminoglioksim) bileşiğinin ve Cd(II) ile elde edilen kompleksin yapısı verilmiştir (Şekil 2.2.) (İrez ve Bekaroglu, 1983).



Şekil 2.2. İrez ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen Cd(II) kompleksinin yapısı

Gök ve Serin, o-aminotiyofenol ile di-siyan-di-N-oksitin -10^{o}C'de Na_2CO_3'lü ortamda etkileştirilmesi ile 2,3-bis(hidroksimino)-2,3-dihidro-4H-1,4-benzotiazin adlı vic-dioksimligandını sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu ligandın amphi izomeri piridin/su karışımında kristallendirilmiştir. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile kare düzlem ve tetrahedral komplekslerini hazırlamışlardır (Şekil 2.3.) (Gök ve Serin, 1988).

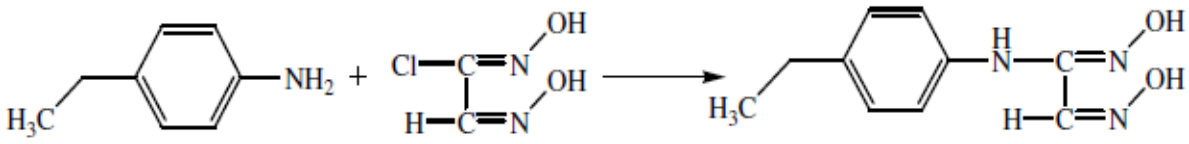


M = Ni(II), Co(II), Cu(II)

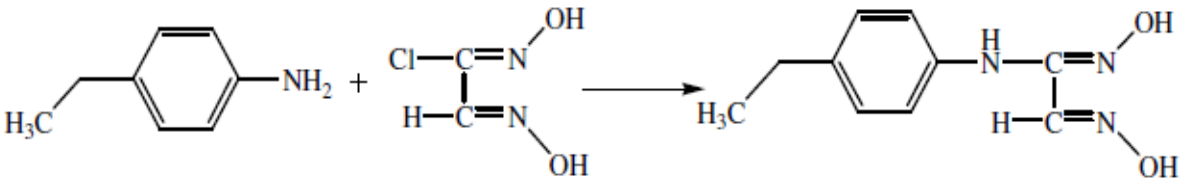
Şekil 2.3. Gök ve Serin tarafından sentezlenen kompleksin yapısı

Bu bileşiğin Co(III) ve Ru(II) ile metal ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksleri izole edilerek yapıları tayin etmişlerdir. Co(III) kompleksinin $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ ile heteronükleer kompleksini hazırlayarak yapısını aydınlatmışlardır. Yapı tayinlerinde, elementel analiz, ^{1}HNMR, ^{13}C-NMR, IR ve kütle spektrumlarından yararlanılmıştır (Özcan ve ark., 2001).

Özcan ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada amphi-kloroglioksim ve antikloroglioksimin, 4-etilanilin ile reaksiyonları sonucunda N-(4-etilfenil)amino-*amphi*-glioksim (L^1H_2) ve N-(4-etilfenil)amino-*anti*-glioksim (L^2H_2) ligandlarını sentezlemişlerdir (Şekil 2.4.).



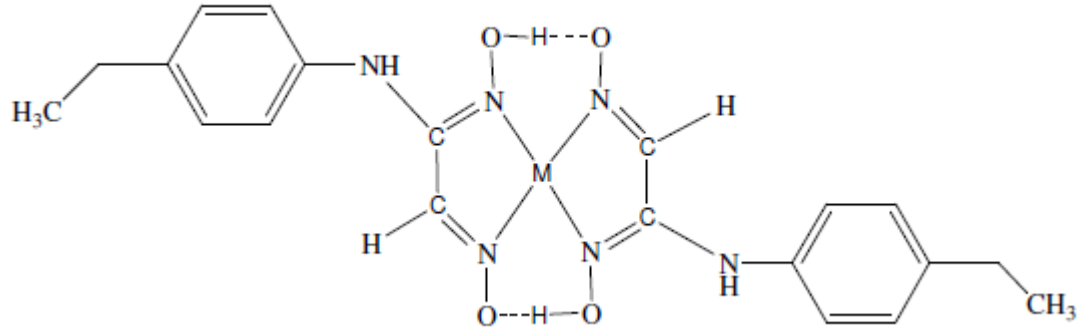
Amphi- kloroglioksim L^1H_2 (*amphi*- formu)



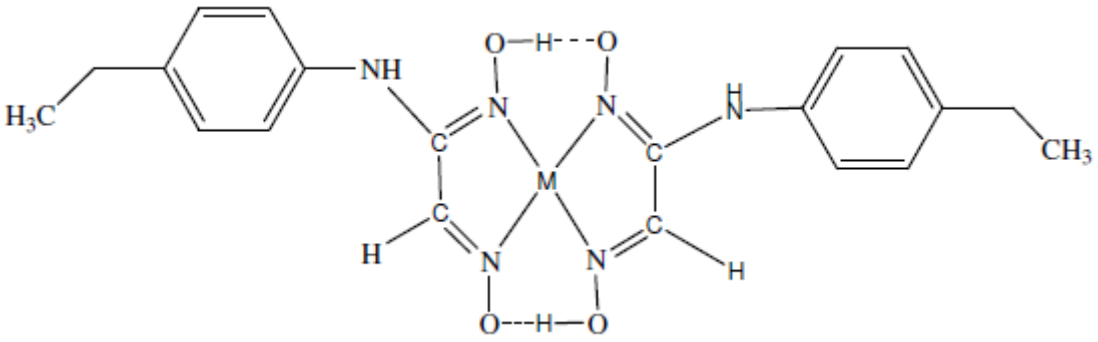
Anti- klorogloksim L^2H_2 (*anti* - formu)

Şekil 2.4. Özcan ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların yapısı

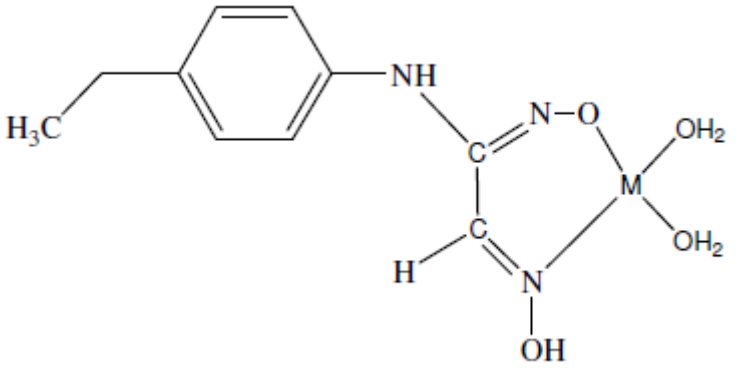
Anti- ve *amphi*- yapıdaki bu ligandlann *trans*- formlu Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri, *cis*- formlu Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri ve *amphi*- formlu Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Ligandların ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR ve kütle spektroskopisi sonuçları kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 2.5.) (Kurtoğlu ve Serin, 2001).



Trans- formu, M = Ni(II), Co(II), Cu(II) veya Zn(II)$(H_2O)_2$



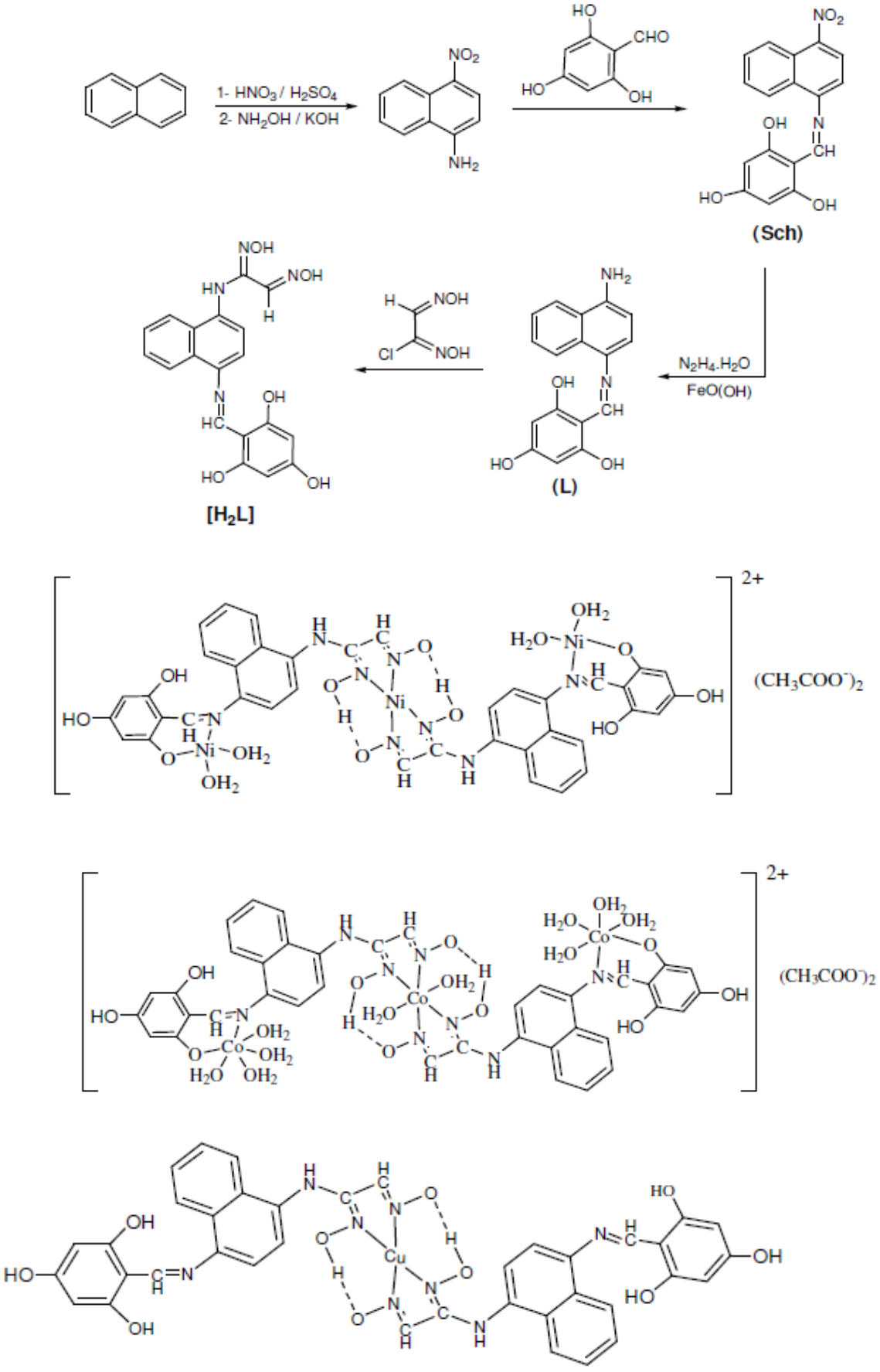
Cis- formu, M = Ni(II), Co(II), Cu(II) veya Zn(II)$(H_2O)_2$



Amphi- formu, M = Ni(II), Co(II), Cu(II) veya Cd(II)

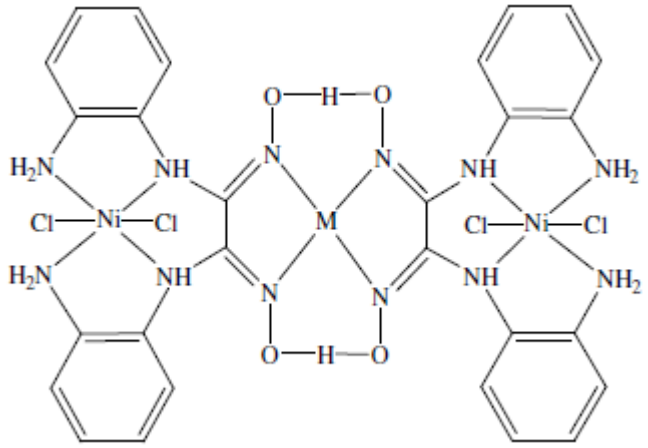
Şekil 2.5. Özcan ve arkadaşları tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı

Yenikaya ve arkadaşları naftalinden başlayarak birkaç işlem sonunda salisilaldehit türevleri ile 2-((4-nitronaftalin-1-ilimino)metil)benzene-1,3,5-triol schiff bazını sentezlemişler, daha sonra bunun, anti-monoklorogliokSim ile reaksiyonundan ligand elde etmişler ve ligandın Co (II), Ni (II) ve Cu (II) komplekslerinin yapılarını IR, manyetik süsseptibilite, NMR ve UV ile aydınlatmışlardır (Şekil 2.6.) (Yenikaya ve ark., 2008).



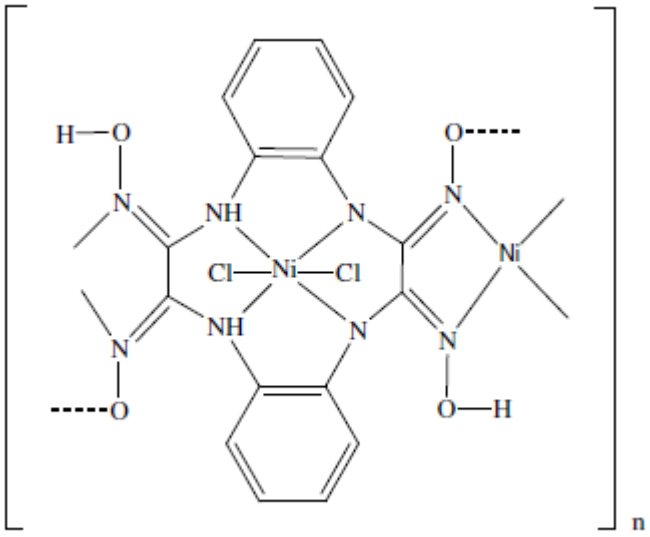
Şekil 2.6. Yenikaya ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve kompleksleri

Kurtoğlu ve Serin, dikloro[N,N-bis-(1,2-diaminohenzen)]-nikel(II) ile anti-diklorogliokSimin reaksiyonundan di- ve tetraoksim grupları taşıyan dikloro[N,N-bis(2-aminofenil)diaminoglioksim]nikel(II), [Ni(LH_2)Cl_2] ve dikloro-[5,6: 11,12 dibenzo- 2, 3, 8, 9-tetra- (hidroksimino)-l, 4, 7, 10- tetraazasiklododekan]nikel(II) bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.7.). [Ni(LH_2)Cl_2] ligandının trinükleer Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini ve [Ni(LH_4)Cl_2] ligandının Ni(II) polinükleer kompleksini hazırlamışlardır (Şekil 2.8.). Oksim bileşiklerinin yapıları elementel analiz, IR, UV-Visible spektral ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır. İletkenlik ölçüm sonuçları sentezlenen komplekslerin elektrolit olmadığını göstermiştir (Reddy ve Reddy, 2000).



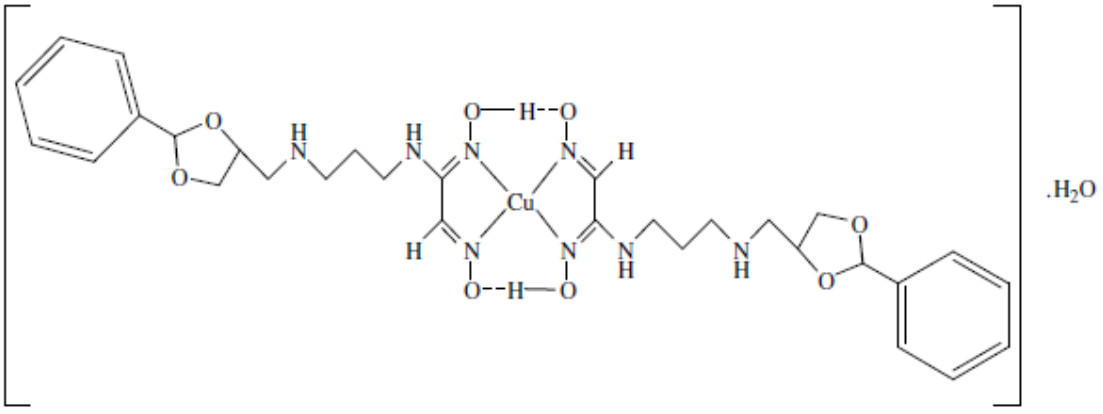
M = Ni(II), Co(II), Cu(II)

Şekil 2.7. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen trinükleer kompleksin yapısı

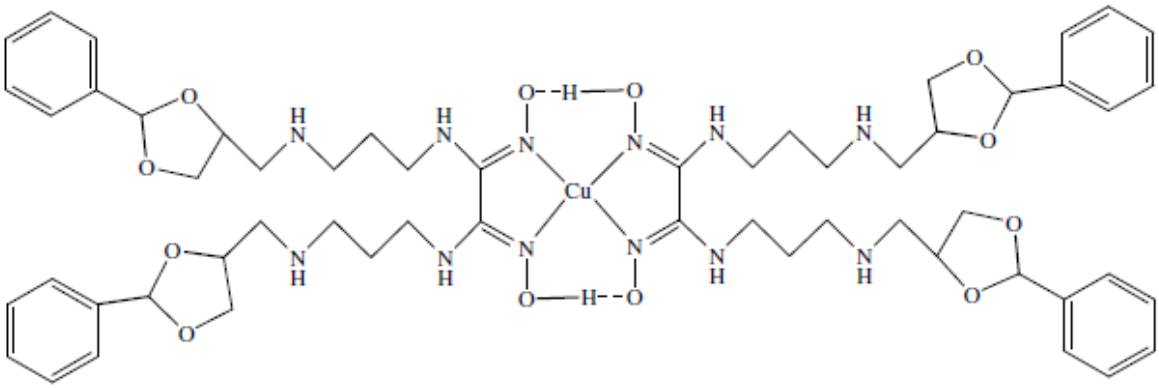


Şekil 2.8. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen polimerik Ni(II) kompleksinin yapısı

Aydoğdu ve arkadaşları, anti-klorglioksim kullanarak 1, 2-dihidroksiimino-3, 7-diaza-9, 10-O-siklohekzilidindekan (L^1H_2) ligandını ve diklorglioksim kullanarak da 9, 10-bis-(hidroksiimino)-4, 8, 11, 15-tetraazo-1, 2, 17, 18-O-dibenzaloktadekan (L^2H_2) ligandını sentezlemişlerdir. Bu ligandlar ile bakır tuzlarının ($Cu(CH_3COO)_2$. $2H_2O$ ve $CuCl_2$. $2H_2O$) etanolde hazırlanmış çözeltileri 2:1 oranında karıştırılarak Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir ve bu komplekslerinin elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.9. ve Şekil 2.10.) (Aydogdu ve ark., 2002).

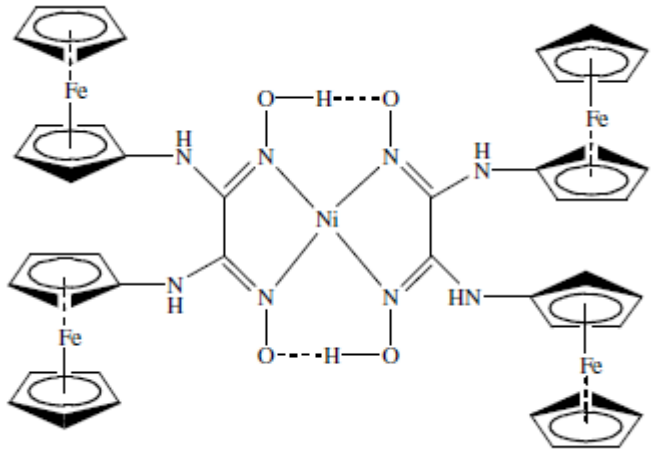


Şekil 2.9. L^1H_2 ligandının Cu(II) kompleksi



Şekil 2.10. L^2H_2 ligandının Cu(II) kompleksi

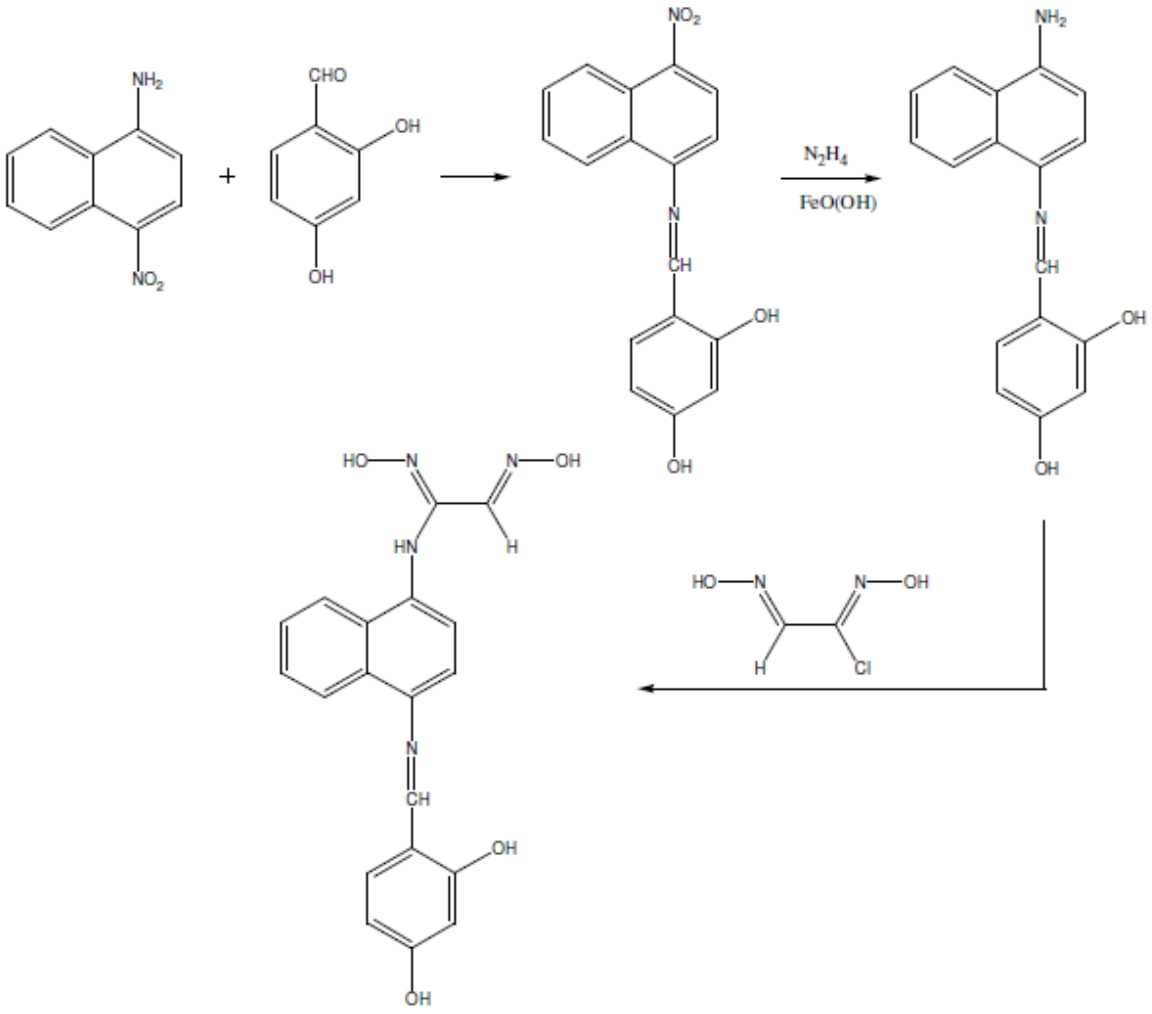
Ertaş ve arkadaşları tarafından anti-diklorglioksim ile amino ferrosen reaksiyona sokularak bis(ferrosenilamino)glioksim hazırlanmış ve Ni(II) kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2.11.) (Linder ve ark., 1991).

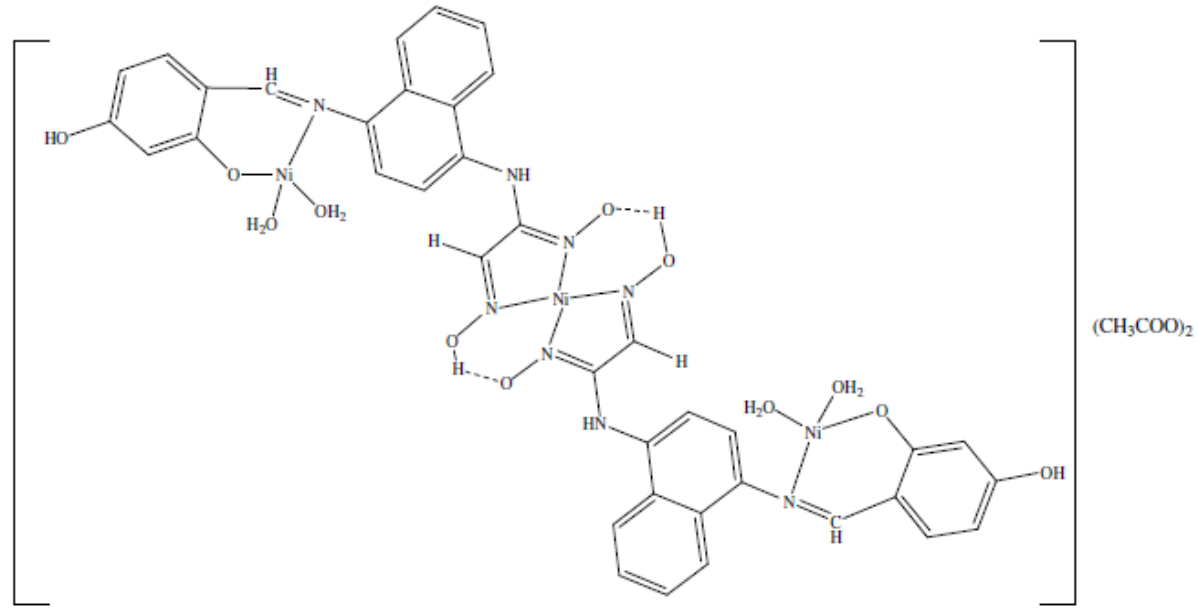


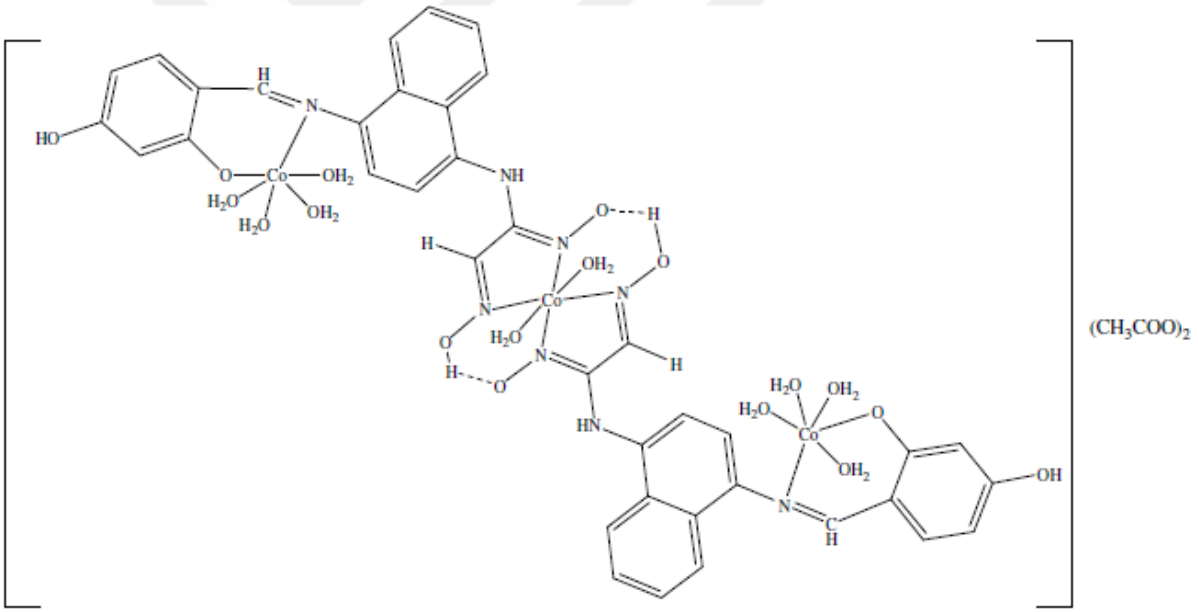
Şekil 2.11. Bis(ferrosenilamino)glioksim Ni(II) kompleksi

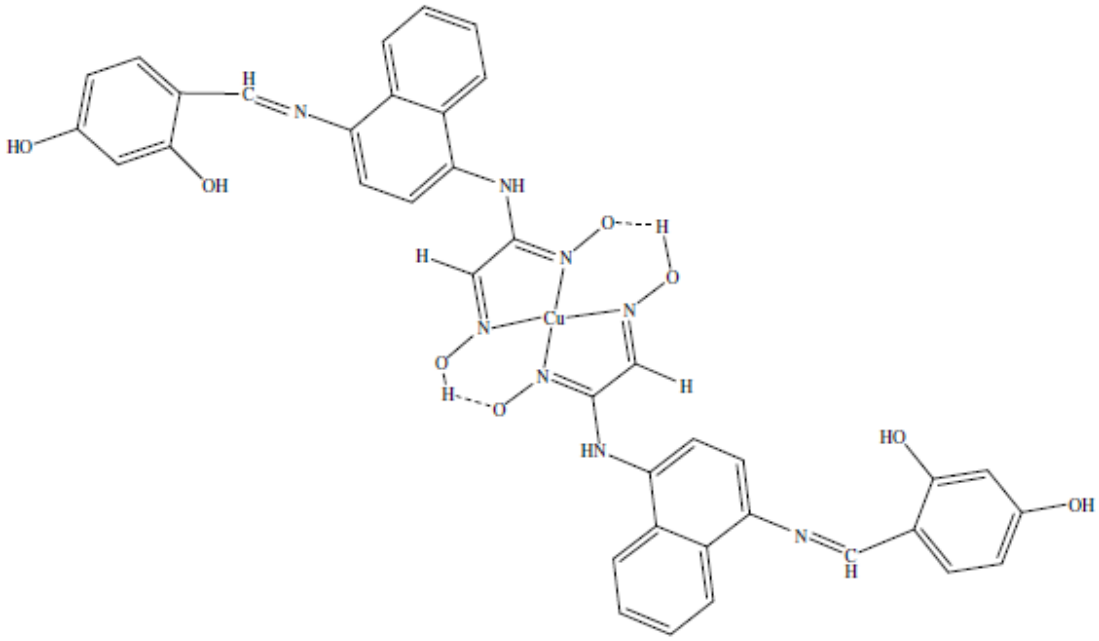
Yenikaya ve arkadaşları naftalinden başlayarak birkaç işlem sonunda salisilaldehit türevleri ile önce schiff bazı sentezlemişler, daha sonra da *anti*-monoklorglioksim ile reaksiyonundan yeni bir *vic*-dioksim olan, N-(4-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-naftilen-1-il)- N'-hidroksi-2-(hidroksiimino)asetimidamid ligandı elde etmişlerdir. Ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını IR,

UV, NMR, MS, elementel analiz ve iletkenlik ile aydınlatmışlardır (Şekil 2.12.) (Yenikaya ve ark., 2008).




HO
H
C
N
O
Ni
H2O
OH2
NH
H
N
O
H
O
N
Ni
N
O
H
O
N
H
HN
H2O
OH2
Ni
O
OH
N
C
H
(CH3COO)2


HO
H
C
N
O
Co
OH2
H2O
H2O
OH2
NH
H
N
O
H
O
N
Co
OH2
N
O
H2O
H
N
O
H
HN
H2O
OH2
H2O
Co
O
OH2
OH
N
C
H
(CH3COO)2



Şekil 2.12. Yenikaya ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve kompleksleri

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmamızda kullanılan kimyasal maddeler; hidroksilaminhidroklorür, , kloral hidrat, NaOH, derişik H_2SO_4, C_2H_5OH, dietil eter, $CHCI_3$, diklormetan, CCI_4, N,N-dimetilformamid, n-heptan , trietil amin, dimetil sülfoksit, derişik HCI, DMF çözeltisi, HSA (Albumin) , $NiCI_2.6H_2O$, $CuCI_2.2H_2O$, $CoCI_2.6H_2O$, 1-benzilpiperazin, 4-benzilpiperidin Merck firmasından alınıp, yeniden saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

FT- Infrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer Model 1605

^{1}HNMR Spektrometresi: Bruker DPX- 400, 400- Mhz High Performance Digital (Varian 400 MHz spectrometer)

^{13}C-NMR Spektrometresi: Bruker GmbH Dpx- 400 Mhz High Performance Digital

Spektrofluorometri:Schimadzu RF - 5000

Erime Noktası Tayini: Gallenkam

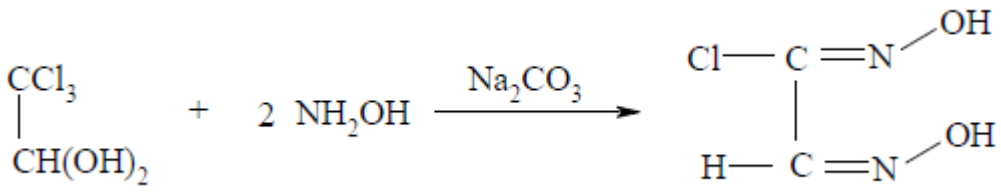
S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü- KONYA.

Elementel Analiz: LECO, CHNS- 932

ODTÜ Merkezi Laboratuar, AR - GE Eğitim ve Ölçme Merkezi- ANKARA

DENEYSEL BÖLÜM

3.3. *amphi*- Klorhidroksiimino Sentezi



kloralhidral hidroksilamin *amphi*-klorhidroksiimino

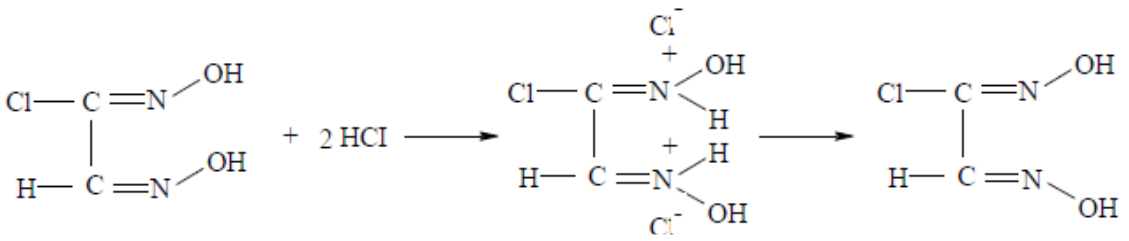
Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Brintzinger ve Titzmann, 1952; Grundmann ve ark., 1965).

63 g (0,9 mol) $NH_2OH.HCl$ 140 mL suda çözüldü ve 48 g (0.45 mol) Na_2CO_3 ile nötralleştirildi. Bu çözeltiye 50 g kloralhidrat katılarak bir gece kendi haline bırakıldı. Çözeltide tabakalar halinde kristaller oluştu. Buz-tuz karışımıyla soğutulan çözeltiye 54 g NaOH' in 100 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu sırada çözeltinin sıcaklığı -5 ^oC' de tutuldu. -15 ^oC' ye kadar soğutulan çözeltiye yine sıcaklığı -5 ^oC'yi geçmeyecek şekilde 32 mL derişik sülfürik asitten damla damla ilave edildi ve kuvvetlice karıştırılır. pH: 3,5 civarında lapamsı bir çökelti oluştu. Çökelti süzüldü, kurutuldu ve eterle ekstrakte edildi. Eterli faz buharlaştırıldı. Beyaz bir çökelti oluştu. 60 ^oC civarında suda kristallendirilen madde uzun ince uçlu parlak kristaller verdi. Bir mol kristal suyu taşıyan madde vakumlu etüvde kurutuldu. Sentezlenen bu madde 150 ^oC' de bozunur (Lit:150 ^oC bozunma) (Deveci, 2006).

Verim : 23g (% 63)

En : 150^{0}C'de bozunma

3.4. *anti*- Klorhidroksiimino Sentezi



amphi- klorhidroksiimino *anti*- klorhidroksiimino

Literatürde bulunan bu madde aşağıda belirtildiği gibi sentezlenmiştir. (Ungnade, 1963).

29,5 g *amphi*- klorhidroksiimino 190 ml %36.5'lik HCI de çözüldü. Çözünen madde az sonra çökmeye başladı. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzüldü ve kurutuldu. Sentezlenen bu madde 169 - 171 ^{o}C de bozunmaktadır (Lit: 169 - 171 ^{o}C) (Deveci, 2006).

Verim (%) : 76

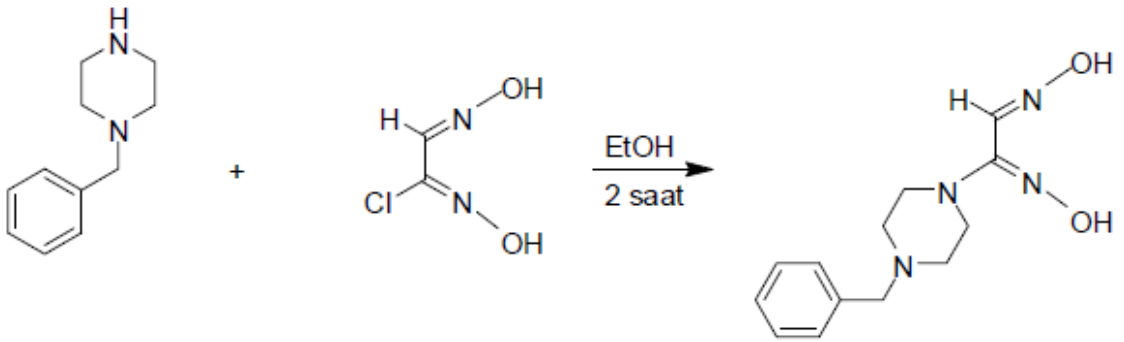
En : 169-171 ^{o}C (bozunma)

3.5. Ligandların Sentezi

Bu çalışmada, *anti*-klorhidroksiimino ile 1-benzilpiperazin'in reaksiyonundan oluşan *anti*-1-hidroksiiminobenzilpiperazin ligandı (L_1H_2); *anti*-klorhidroksiimino ile 4-benzilpiperidin'in reaksiyonundan oluşan *anti*-4-hidroksiiminobenzilpiperidin ligandı (L_2H_2) sentezlenerek bu ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metalleriyle kompleksleri oluşturulmuştur. Yapıları elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, mağnetik süssebtibilite teknikleriyle aydınlatılmıştır (Deveci, 2006; Yılmaz, 2009).

Sentezlenen iki adet ligand ve altı adet kompleksin DMF'de hazırlanan çözeltilerinin sulu ortamda fluoresans şiddetleri spektrofluorometre ile ölçülmüştür. Daha sonra bu çözeltilerin 1000 ML'sine HSA (Albumin) konularak protein bağlanma durumları fluorsans şiddetleri ölçülerek açıklanmıştır.

3.5.1. *anti* -1-hidroksiiminobenzilpiperazin Sentezi (L_1H_2) :



1-benzilpiperazin *anti*- klorhidroksiimino *anti*-1-hidroksiiminobenzilpiperazin

2,5 ml (11,36 mmol) 1-benzilpiperazin 10 ml etanolde çözüldü ve üzerine 1,225 g (0,01 mol) *anti*-klorhidroksiimino 5 ml etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak ilave edildi. Karıştırma işlemine 6 saat devam edildi. Bu sırada ortamın pH'sı 6.5 - 7'dir. Karışımın üzerine saf su eklendiğinde çöken beyaz ürün süzüldü, soğuk su ile yıkandı ve su – etanol (1:3) karışımından kristallendirildi (Deveci, 2006; Yılmaz, 2009).

Verim : 2,34 g (% 79), e.n: 205 ^oC (Lit. 205 ^oC).

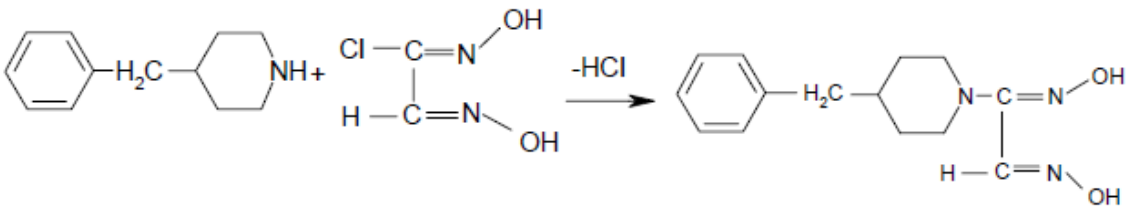
IR (KBr cm^{-1}) : 3254 (-OH), 3100 – 2700 (-C-H), 1600 (C=N), 985 (N-O)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) ; C: 59.54 (62.04), H: 6.87 (7.44), N: 21.37 (21.24)

^{1}H-NMR : (400 MHz, DMSO) δ(ppm) 2.40 (2H, t, CH_2), 3.00 (2H, t, CH_2), 3.43 (2H, s, CH_2), 7.20 (5H, m, CH), 7.95 (1H, s, CH), 10.00 (1H, s, OH), 11.85 (1H, s, OH)

3.5.2. anti-4-hidroksiiminobenzilpiperidin Sentezi (L_2H_2):



4-benzilpiperidin *anti*- klorhidroksiimino *anti*-4-hidroksiiminobenzilpiperidin

0.44 mL (2 mmol) 4-benzilpiperidin 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 0.15 g (1 mmol) *anti*-klorhidroksiimino 10 mL etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 2 saat devam edildi. Çözeltinin hacmi saf suyla iki katına çıkarıldığında çöken beyaz ürün süzüldü, soğuk suyla yıkandı ve su - etanol (3:1) karışımından kristallendirildi.

anti-4-hidroksiiminobenzilpiperidin; DMF ve dimetil sülfoksit'te çözünmekte, diklormetan, etanol ve N,N-dimetilformamid'te az çözünürken, n-heptan ve karbon tetraklorürde hiç çözünmemektedir (Deveci, 2006).

Verim (%) : 60

En : 148 ^{o}C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%) : C: 64.35 (63.28), H: 8.73 (7.99), N: 16.08 (1580)

IR (KBr, cm^{-1}) : N-H: 3370, O-H: 3238, C=N: 1659, N-O: 970 cm^{-1}

3.6. Komplekslerin Sentezi

3.6.1. *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin Ni(II) kompleksi [$(L_1H)_2Ni$] sentezi:

0.16 g *anti*-1-hidroksiiminobenzilpiperazin 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.071 g (3.10^{-4} mol) $NiCl_2.6H_2O$'nun 20 ml sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1'lik trietilamin ilavesiyle 5.5'e ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Kırmızı kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

[$(L_1H)_2Ni$] ; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir (Yılmaz, 2009).

Verim : 0,20 g (% 77), e.n: > 300 ^oC (Lit. > 300 ^oC).

IR (KBr cm^{-1}) : 3433 (-OH), 3100 – 2700 (-C-H), 1748 (O-H….O), 1570 (C=N), 997 (N-O)

Elementel Analiz ;

Hesaplanan (Bulunan) ; C: 53.73 (56.29), H: 5.86 (6.23), N: 19.64 (19.47)

3.6.2. *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin Cu(II) kompleksi [$(L_1H)_2Cu$] sentezi:

0.16 g *anti*-1- hidroksiiminobenzilpiperazin 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.052 g (3.10^{-4} mol) $CuCl_2.2H_2O$'nun 20 ml sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1'lik trietilamin ilavesiyle 5.5'e ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Koyu yeşil kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

[$(L_1H)_2Cu$]; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir (Yılmaz, 2009).

Verim : 0,25 g (% 93)

e.n : > 300 ^oC (Lit. > 300 ^oC).

IR (KBr cm^{-1}) : 3433 (-OH), 3100 – 2700 (-C-H), 1664 (O-H…..O), 1560 (C=N), 996 (N-O)

Elementel Analiz ;

Hesaplanan (Bulunan) ; C : 53.29 (54.35), H : 5.81 (6.12), N : 19.56 (19.58)

3.6.3. *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin Co(II) kompleksi [$(L_1H)_2Co$] sentezi:

0.16 g *anti*-1- hidroksiiminobenzilpiperazin 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.072 g (3.10^{-4} mol) $CoCl_2.6H_2O$'nun 20 ml sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1'lik trietilamin ilavesiyle 6.0'ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Açık kahverengi kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

[$(L_1H)_2Co$]; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir (Yılmaz, 2009).

Verim : 0,020 g, (% 80)

En : > 300 ^oC (Lit. > 300 ^oC).

IR (KBr cm^{-1}) : 3401 (-OH), 3100 – 2700 (-C-H), 1722 (O-H…..O), 1582 (C=N), 996 (N-O)

Elementel Analiz ;

Hesaplanan (Bulunan) ; C : 53.70 (53.13), H : 5.85 (5.82), N : 19.63 (18.21)

3.6.4. *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin Ni(II) kompleksi [$(L_2H)_2Ni$] sentezi:

0.16 g (6.10^{-4} mol) *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.071 g (3.10^{-4} mol) $NiCI_2.6H_2O$' nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1' lik trietilamin ilavesiyle 5.5 'e ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Kırmızı kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

[$(L_2H)_2Ni$], dimetil sülfoksit'te çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan' da çözünmemektedir (Deveci, 2006).

Verim (%) : 75

En : 227 ^oC (bozunma)

IR (KBr, cm^{-1}) : N-H : 3320, OH….O : 1710, C=N : 1620, N-O : 960 cm^{-1}

Elementel Analiz ;

Hesaplanan (Bulunan)(%) : C : 58.05 (57.75), H : 6.26 (6.02), N : 14.51 (13.28)

3.6.5. *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin Cu(II) kompleksi [$(L_2H)_2Cu$] sentezi:

0.16 g (6.10^{-4} mol) *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.052 g (3.10^{-4} mol) $CuCI_2.2H_2O$'nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1' lik trietilamin ilavesiyle 5.5 - 6.0' ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Koyu yeşil kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

[$(L_2H)_2Cu$], dimetil sülfoksit, N,N-dimetil formamid ve kloroform'da az çözünürken, su, n-heptan ve karbon tetraklorür'de çözünmemektedir (Deveci, 2006).

Verim (%) : 40

En : 178 ^oC (bozunma)

IR (KBr, cm^{-1}) : N-H : 3300 cm^{-1}, O-H…O : 1710 cm^{-1}, C=N : 1640 cm^{-1}, N-O : 955 cm^{-1}

Elementel Analiz ;

Hesaplanan (Bulunan) (%) : C : 54.55 (54.80), H : 5.34 (5.40), N : 11.14 (11.80)

3.6.6. *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin Co(II) kompleksi [$(L_2H)_2Co.2H_2O$] sentezi:

0.16 g (6.10^{-4} mol) *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.072 g (3.10^{-4} mol) $CoCI_2.6H_2O$'nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözeltinin pH'sı %1' lik trietilamin ilavesiyle 6.0' ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Açık kahverengi renkli kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

[$(L_2H)_2Co.2H_2O$], N,N-dimetil formamid'te çözünmekte, kloroform, dimetil sülfoksit ve 2-propanol'da az çözünmekte, su ve n-heptan'da hiç çözünmemektedir (Deveci, 2006).

Verim (%) : 65

En : 251 ^{o}C

IR (KBr, cm^{-1}) : N-H : 3340, OH….O : 1720, C=N : 1620, N-O : 958 cm^{-1}

Elementel Analiz ;

Hesaplanan (Bulunan) (%) : C : 54.63 (53.50), H : 6.54 (5.50), N : 13.65 (13.20)

3.7. *anti* -1- hidroksiimiiminobenzilpiperazin (L_1H_2) ve anti-4-hidroksiimino benzilpiperidin (L_2H_2) ile Komplekslerinin Fluoresans Şiddetlerinin Ölçümü:

25 ml'lik ölçü balonu kullanılarak 8 adet çözelti hazırlandı.

0,0066 g (1.10^{-3} M) *anti*-1- hidroksiiminobenzilpiperazin(Pz, L_1H_2), DMF'de çözülerek 25 ml'lik ölçü balonuna alındı. Üzeri DMF ile 25 ml'ye tamamlandı.

0,0154 g (1.10^{-3} M) $(L_1H)_2Co$ (Pz-Co) DMF'de çözülerek 25 ml'lik öçlü balonuna alındı. Üzeri DMF ile 25 ml'ye tamamlandı.

0,0145 g (1.10^{-3} M) $(L_1H)_2Ni$ (Pz-Ni) DMF'de çözülerek 25 ml'lik öçlü balonuna alındı. Üzeri DMF ile 25 ml'ye tamamlandı.

0,0146 g (1.10^{-3}M) $(L_1H)_2Cu$ (Pz-Cu) DMF'de çözülerek 25 ml'lik öçlü balonuna alındı. Üzeri DMF ile 25 ml'ye tamamlandı.

0,0065 g (1.10^{-3} M) *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin(Pd, L_2H_2), DMF'de çözülerek 25 ml'lik ölçü balonuna alındı. Üzeri DMF ile 25 ml'ye tamamlandı.

0,0154 g (1.10^{-3} M) $(L_2H)_2Co.2H_2O$ (Pd-Co) DMF'de çözülerek 25 ml'lik öçlü balonuna alındı. Üzeri DMF ile 25 ml'ye tamamlandı.

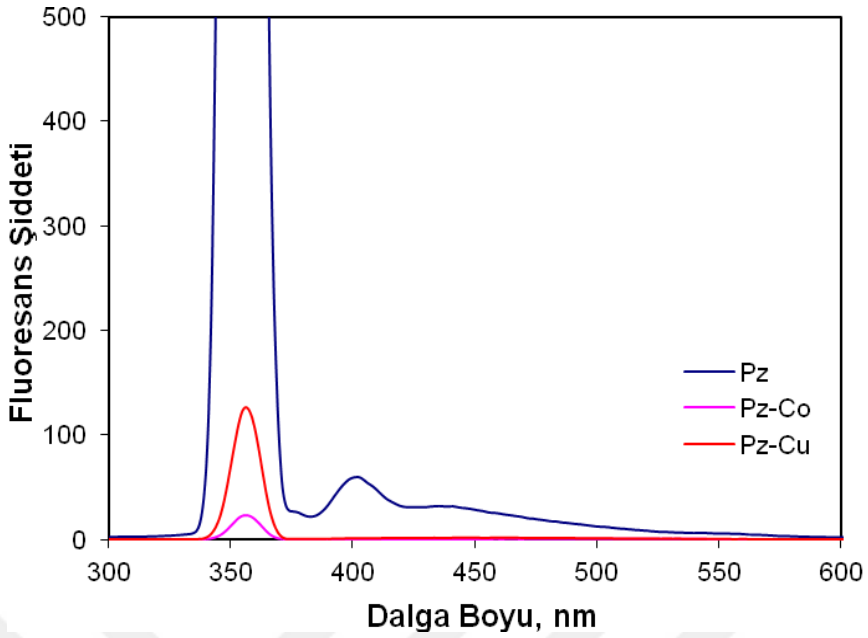
0,0145 g (1.10^{-3} M) $(L_2H)_2Ni$ (Pd-Ni) DMF'de çözülerek 25 ml'lik öçlü balonuna alındı. Üzeri DMF ile 25 ml'ye tamamlandı.

0,0146 g (1.10^{-3} M) $(L_2H)_2Cu$ (Pd-Cu) DMF'de çözülerek 25 ml'lik öçlü balonuna alındı. Üzeri DMF ile 25 ml'ye tamamlandı.

Bu çözeltilerden 1000 ML (mikro litre) alındı. %50 DMF - %50 su olacak şekilde çözeltileri hazırlandı. Bu yeni çözeltilerin konsantrasyonu 5.10^{-4} M olarak hesaplandı. Her biri Fluoresans Spektroskopisinde 10 nm slit aralığında ve 200 - 800 nm dalga boyunda tarandı. Maksimum flouresans şiddeti veren uyarma ve yayılma dalga boyları ölçüldü.

Ligand (L_1H_2,1.10^{-3}M)	Kompleks(1.10^{-3}M)	Çözücü(Su)
Pz-1000 ML	-	1000 ML
-	Pz - Co 1000 ML	1000 ML
-	Pz - Ni 1000 ML	1000 ML (çöktü)
-	Pz - Cu 1000 ML	1000 ML

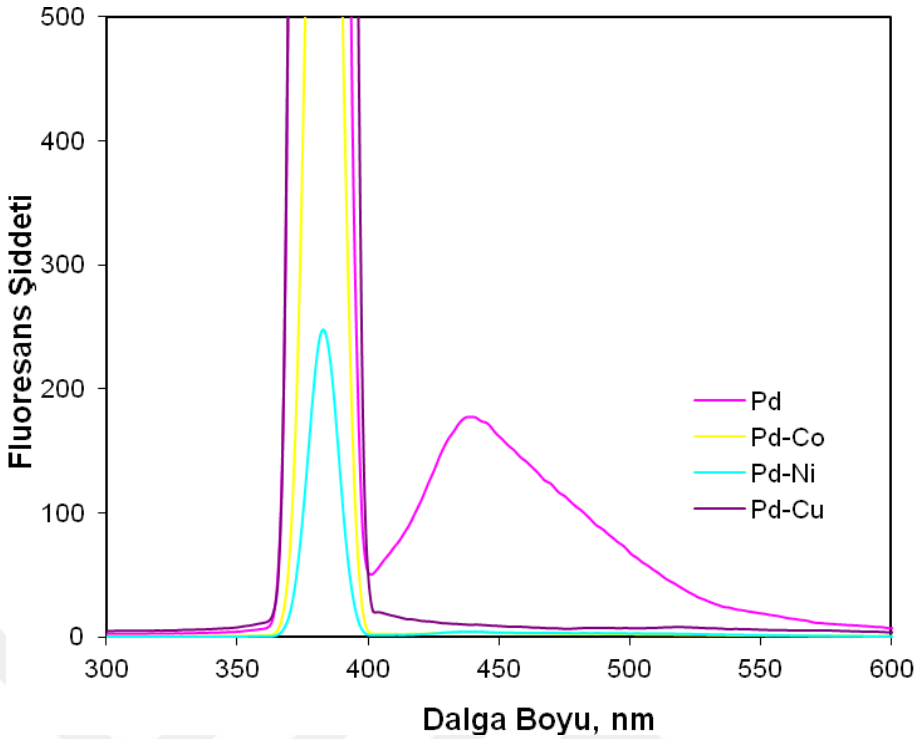
anti -1-hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz) için maksimum fluoresans şiddeti veren uyarma dalga boyu, λ_{ex} = 358 nm ve yayılma dalga boyu ise, λ_{em} = 403 nm olarak belirlendi. *anti* -1-hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz)'nin, Pz - Co ve Pz - Cu kompleksleri uyarma ve yayılma dalga boylarında fluoresans şiddeti vermedi (Şekil 3.1.) Bu durum Co ve Cu'ın Pz'nin fluoresans şiddetini söndürmesinden (quench) kaynaklanmaktadır. Pz – Ni kompleksi ise sulu ortamda çökmüştür. Bu nedenle fluoresans şiddeti ölçülememiştir.



Şekil 3.1. *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz) emisyon grafiği. λ_{ex} = 358 nm λ_{em} = 403 nm; slit aralığı: 10 nm; **[Pz]:** 5x10^{-4} M; **[Pz-Co]:** 5x10^{-4} M; **[Pz-Cu]:** 5x10^{-4} M, %50 su - %50 DMF ortamında.

Ligand(L_2H_2,1.10^{-3} M)	Kompleks(1.10^{-3} M)	Çözücü (Su)
Pd 1000 ML	-	1000 ML
-	Pd - Co 1000 ML	1000 ML
-	Pd - Ni 1000 ML	1000 ML
-	Pd - Cu 1000 ML	1000 ML

anti -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) için, maksimum fluoresan şiddeti veren uyarma dalga boyu, λ_{ex} = 385 nm ve yayılma dalga boyu ise, λ_{em} = 440 nm olarak belirlendi (Şekil 3.2.). *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd)'nin, Pd – Co, Pd – Ni, Pd – Cu kompleksleri uyarma ve yayılma dalga boylarında fluoresans şiddeti vermedi. Bu durum Pd - Co, Pd - Ni ve Pd - Cu'nun, Pd'nin flouresans şiddetini söndürmesinden (quench) kaynaklanmaktadır (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) emisyon grafiği. λ_{ex} = 385 nm, λ_{em} = 440 nm; slit aralığı: 10 nm; **[Pd]:** $5x10^{-4}$ M; **[Pd-Co]:** $5x10^{-4}$ M; **[Pd-Ni]:** $5x10^{-4}$ M; **[Pd-Cu]:** $5x10^{-4}$ M, %50 su - %50 DMF ortamında.

Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.'deki grafiklerden anlaşılacağı üzere eksitasyon ve emisyon pikleri Pz ve Pd'nin birbirinden farklı olduğu görülmüştür.

Pz ve Pd Ligandları Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile kompleks yaptığında ise fluoresans şiddetleri quench olmuştur (sönmüştür).

3.7.1. *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin (L_1H_2) ve *anti* -4- hidroksiimino benzilpiperidin (L_2H_2) ile Komplekslerinin HSA ile Fluoresan Şiddetlerinin Ölçümü:

1,5 mg HSA (Albumin)'den 50 ML alınarak 1ml Su - 1 ml DMF ile 2050 ML çözelti hazırlandı. İçinde 0,037 mg HSA (Albumin) bulunan bu çözeltiden 1.10^{-3} M Pz, Pz - Co, Pz -Ni, Pz - Cu, Pd, Pd - Co, Pd - Ni, Pd - Cu çözeltilerinin 1000 ML'sine 50 ML konularak bağlanma olması için 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra %50 DMF - %50 Su ortamında fluoresans şiddetleri ölçülerek grafikleri çizildi.

Protein çalışmalarında fluoresans şiddetleri iki farklı dalga boyunda yapıldı.

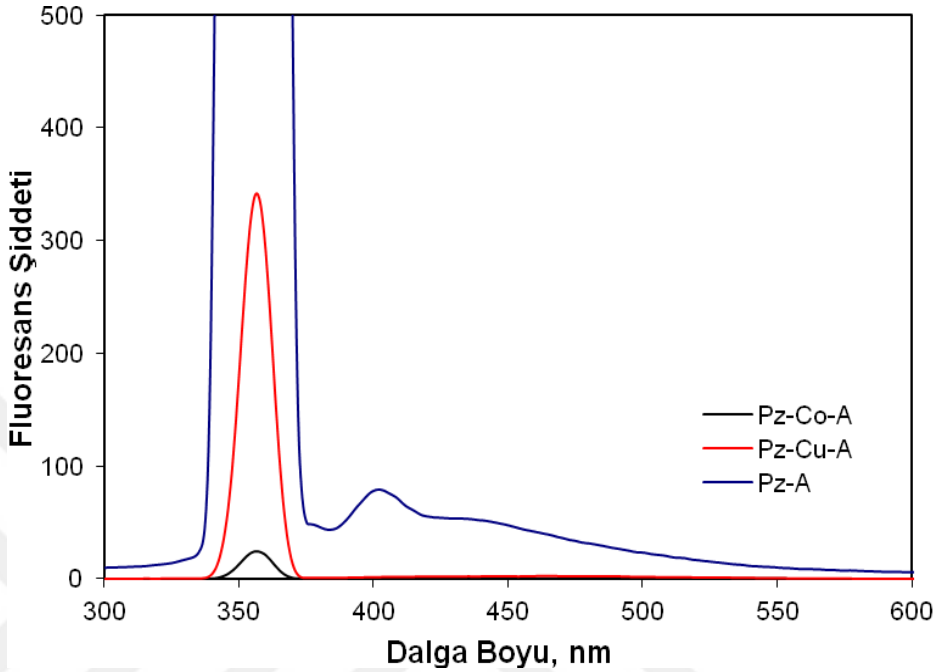
1. *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz) için λ_{ex} = 358 nm, λ_{em} = 403 nm dalga boyunda; *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) için ise λ_{ex} = 385 nm, λ_{em} = 440 nm dalga boyunda, 10 nm slit aralığında ölçüm yapıldı.

2. HSA (Albumin) için, λ_{ex} = 280 nm ve λ_{em} = 342 nm dalga boyunda 10 nm slit aralığında ölçüm yapıldı.

Protein	Ligand⁄ Kompleks (1.10^{-3} M)	Çözücü (Su)	HSA (1,5 mg)
1	Pz 1000 ML	1000 ML	50 ML
2	Pz - Co 1000 ML	1000 ML	50 ML
3	Pz - Ni 1000 ML	1000 ML (çöktü)	çöktü
4	Pz - Cu 1000 ML	1000 ML	50 ML
5	Pd 1000 ML	1000 ML	50 ML
6	Pd - Co 1000 ML	1000 ML	50 ML
7	Pd - Ni 1000 ML	1000 ML	50 ML
8	Pd - Cu 1000 ML	1000 ML	50 ML
9	DMF (kompleksiz) 1000 ML	1000 ML	50 ML

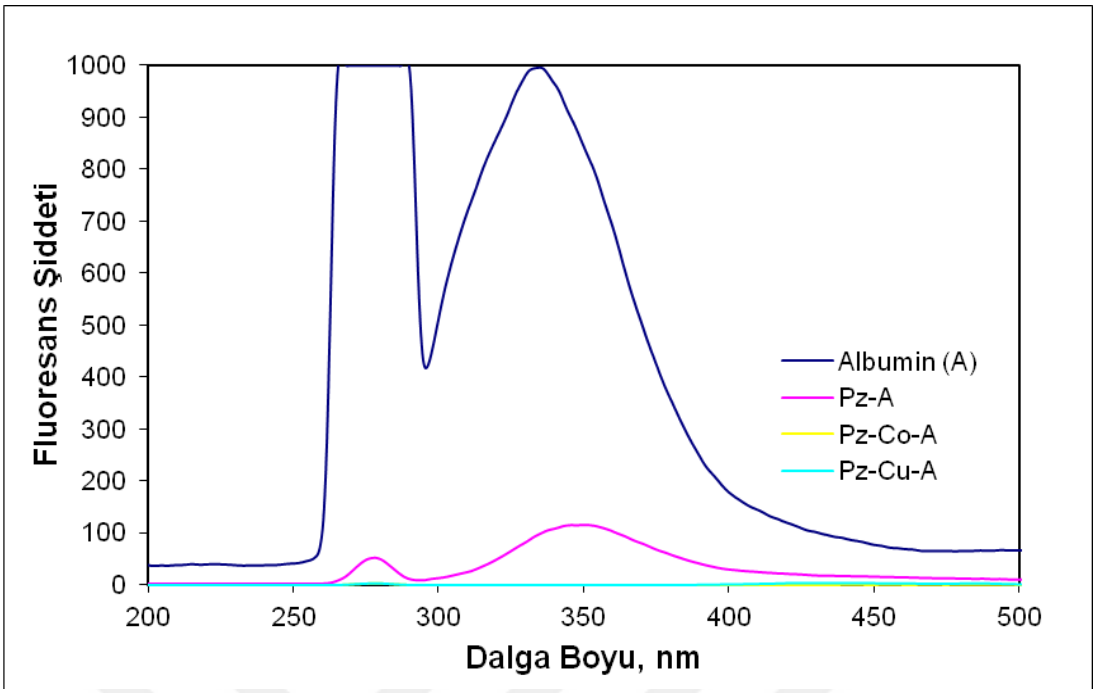
HSA (Albumin) ile 30 dakika karıştırılan çözeltilerin 280 nm ve kendi (Pz ve kompleksleri için λ_{ex} = 358 nm; Pd ve kompleksleri için λ_{ex} = 385 nm) dalga boylarında, 10 nm slit aralığında ölçülen fluoresans şiddetlerine göre Pz'nin fluoresans şiddeti artmıştır (Şekil 3.3.). Bu da ligandın proteine bağlandığını gösterir. Ancak Pz'nin, Co ve Cu komplekslerinin zaten sıfır olan

fluoresans şiddetleri HSA (Albumin) bağlandıktan sonra değişmemiştir (Şekil 3.3.) . Bu durum uygulanan yöntemin komplekslere HSA bağlanması ile ilgili bilgi vermediğini gösterir.



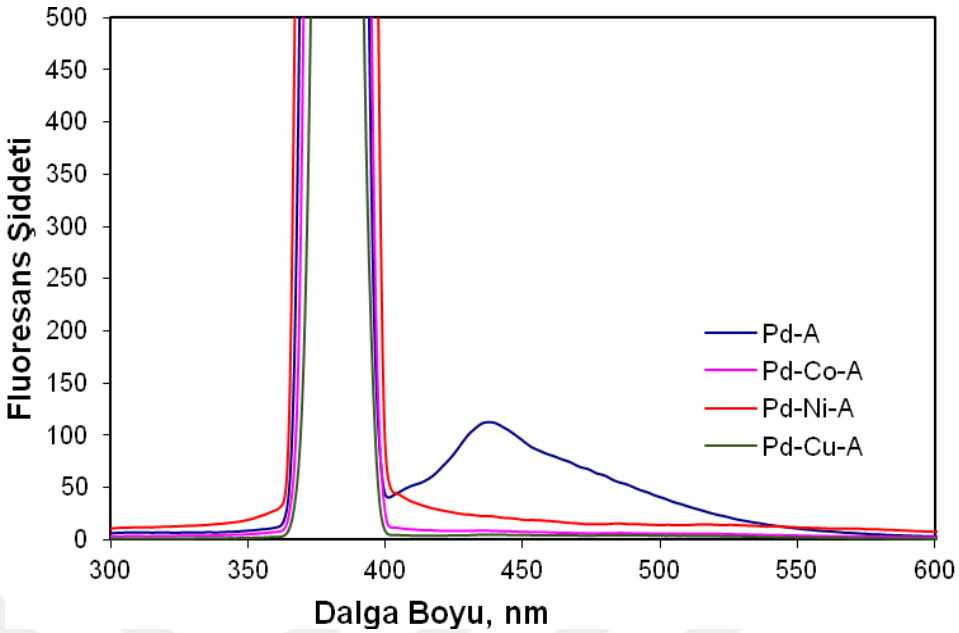
Şekil 3.3. *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz) - protein emisyon grafiği. λ_{ex} = 358 nm, λ_{em} = 403 nm; slit aralığı: 10 nm, %50 su - %50 DMF ortamında**; Pz-A**: **[Pz]:** 5x10^{-4} M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder; **; Pz-A-Co: [Pz-Co]:** 5x10^{-4} M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder; **Pz-A-Cu: [Pz-Cu]:** 5x10^{-4} M ve **[A]:** 0,037 mg Albumin ihtiva eder (yarım saat karıştırıldı).

Komplekslere protein bağlandığını göstermek için, HSA'nın tek başına (kompleksiz) fluoresans şiddeti verdiği dalga boyu olan, λ_{ex} = 280 nm ve λ_{em} = 342 nm dalga boyunda emisyon spektrumları alınmıştır**.** Şekil 3.4.'te görüldüğü gibi HSA (Albumin)'nin fluoresans şiddeti Pz'ye bağlandığında çok düşmüştür. Bununla birlikte Pz – Co ve Pz – Cu'a Albumin bağlandığında tamamen sönmüştür. Bu durum, aynı konsantrasyonda komplekslerin, liganddan (Pz) daha fazla protein bağladığını göstermiştir.



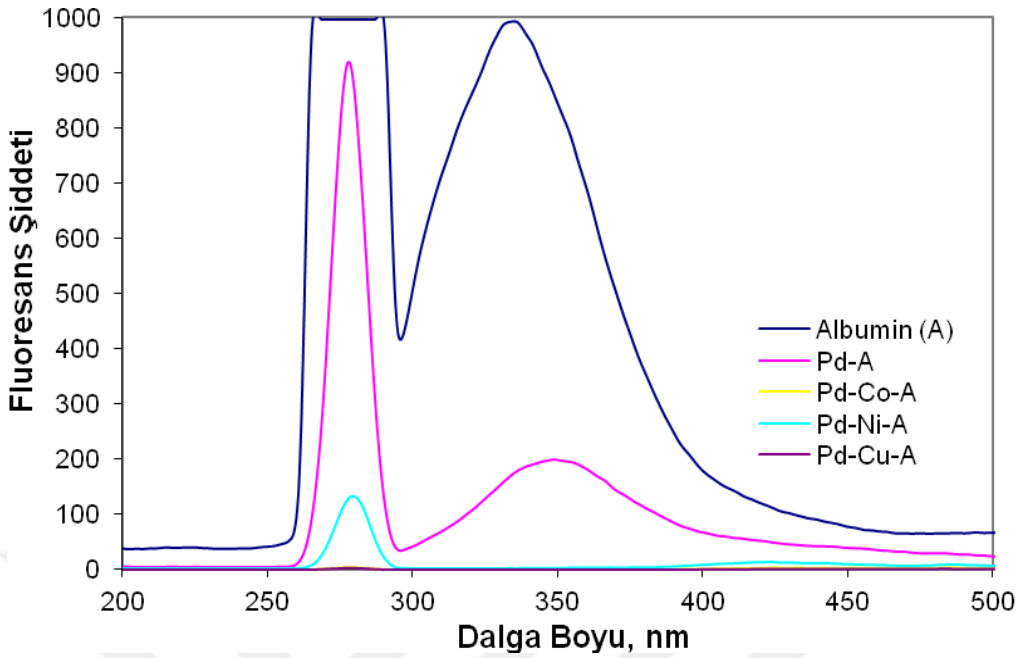
Şekil 3.4. *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz) - protein emisyon grafiği. λ_{ex} = 280 nm, λ_{em} = 342 nm; slit aralığı: 10 nm, %50 su - %50 DMF ortamında**;** **Albumin:** 0,037 mg ; **Pz-A**: **[Pz]:** $5x10^{-4}$ M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder; **; Pz-A-Co: [Pz-Co]:** $5x10^{-4}$ M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder; **Pz-A-Cu: [Pz-Cu]:** $5x10^{-4}$ M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder (yarım saat karıştırıldı).

anti -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) ve Pd – Co, Pd – Ni, Pd – Cu komplekslerinin λ_{ex} = 385 nm dalga boyunda, HSA (Albumin) bağlandıktan sonra ölçülen fluoresans şiddetlerine bakıldığında Pd'nin fluoresans şiddeti düşmüştür (Şekil 3.5). Bu da ligandın protein bağladığını gösterir. Ancak Pd – Co, Pd – Ni ve Pd – Cu komplekslerinin zaten sıfır olan fluoresans şiddetleri HSA bağlandıktan sonra değişmemiştir (Şekil 3.5.). Bu durum Pz'de olduğu gibi, uygulanan yöntemin komplekslere HSA bağlanması hakkında bilgi vermediğini gösterir.



Şekil 3.5. *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) - protein emisyon grafiği. λ_{ex} = 385 nm, λ_{em} = 440 nm; slit aralığı: 10 nm, %50 su - %50 DMF ortamında**; Pd-A**: **[Pd]:** $5x10^{-4}$ M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder; **; Pd-A-Co: [Pd-Co]:** $5x10^{-4}$ M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder; **Pd-A-Ni: [Pd-Ni]:** $5x10^{-4}$ M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder. **Pd-A-Cu: [Pd-Cu]:** $5x10^{-4}$ M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder (yarım saat karıştırıldı).

Aynı şekilde komplekslere protein bağlandığını göstermek için, HSA'nın tek başına (kompleksiz) fluoresans şiddeti verdiği dalga boyu olan, λ_{ex} = 280 nm ve λ_{em} = 342 nm dalga boyunda emisyon spektrumları alınmıştır**.** Şekil 3.6.'da görüldüğü gibi HSA (Albumin)'nin fluoresans şiddeti Pd'ye bağlandığında çok düşmüştür. Bununla birlikte Pd – Co, Pd – Ni ve Pd – Cu'ya Albumin bağladığında tamamen sönmüştür. Bu durum, aynı konsantrasyonda komplekslerin, liganddan (Pd) daha fazla protein bağladığını göstermiştir.



Şekil 3.6. *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) - protein emisyon grafiği. λ_{ex} = 280 nm, λ_{em} = 342 nm; slit aralığı: 10 nm, %50 su - %50 DMF ortamında**; Albumin:** 0,037 mg ; **Pd-A**: **[Pd]:** 5x10^{-4} M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder**; Pd-A-Co: [Pd-Co]:** 5x10^{-4} M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder; **Pd-A-Ni: [Pd-Ni]:** 5x10^{-4} M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder. **Pd-A-Cu: [Pd-Cu]:** 5x10^{-4} M ve **[A]:** 0,037 mg albumin ihtiva eder (yarım saat karıştırıldı).

Albumin Pd'ye bağlanınca Pd'nin fluoresans şiddeti düştü. Albumin Pd'nin Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerine bağlanınca zaten fluoresans şiddeti yoktu, yine yok. O nedenle bağlanma tespit edilemedi (Şekil 3.5.).

Bağlanma tespit etmek için λ_{ex} = 280 nm'de yani HSA'nın ex dalga boyunda tarama yapıldı. HSA'nın λ_{ex} = 280 nm ve λ_{em} = 342 nm'deki fluoresans şiddeti tamamen kayboldu. Bu da bize kompleksin Albumine bağlandığını gösterir (Şekil 3.6.).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

amphi- klorghidroksiimino literatürde belirtildiği gibi % 63 verimle elde edilmiştir. 150 ^{o}C'de bozunan maddenin yapısı daha önce aydınlatılmıştır. Literatürde belirtildiği gibi monoklor- *amphi*- glioksim derişik HCI ile monoklor- *anti*- glioksim haline dönüştürülmüştür.

Bu çalışmada, sentezlenen monoklor- *anti*- glioksim ve monoklor- *amphi*- glioksim ile 1- benzilpiperazin ve 4- benzilpiperidin kullanılarak *vic*- dioksim ligandları ve bu ligandların bazı geçiş metalleriyle kompleksleri elde edildi. *anti*- klorhidroksiimino, 1-benzilpiperazin ile reaksiyonundan *anti*-1- hidroksiiminobenzilpiperazin (L_1H_2) ligandı sentezlenmiştir. Bu ligandın Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metalleri ile kompleksleri izole edilmiştir.

Daha sonra *anti*- klorhidroksiimino ,4- benzilpiperidin ile reaksiyonundan da *anti*-4- hidroksiiminobenzilpiperidin (L_2H_2) ligandı sentezlenmiştir. Bu ligandın Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metalleri ile kompleksleri izole edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları deneysel kısımda verilen IR , elementel analiz ve ^{1}H-NMR teknikleriyle aydınlatılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletlerinde alınmış, bu spektrumlarda ortaya çıkan titreşim bandları değerlendirilmiştir (Deveci, 2006; Yılmaz, 2009).

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler katı halde olduklarından, IR spektrumları KBr ile çözülerek kaydedilmiştir. L_1H_2 ve komplekslerine ait IR spektrumu incelendiğinde, 3440 – 3260 cm^{-1} arasında O-H piklerini, 1560 – 1600 cm^{-1} arasında C=N piklerini ve bir çift bağa komşu N-O titreşimini ise 1000–920 cm^{-1} arasında görülmüştür. Ayrıca komplekslerde 1750 – 1700 cm^{-1} arasında O…H-O molekül içi hidrojen bağlarına ait pikler görülmüştür.

L_2H_2 ligandlarının IR spektrumlarında N-H gruplarına ait sırasıyla 3400 - 3370 cm^{-1}'de, oksim O-H gruplarına ait sırasıyla 3314 - 3238 cm^{-1}'de, C=N gruplarına ait sırasıyla 1656 - 1659 cm^{-1}, N-O gruplarına ait sırasıyla 990 - 970 cm^{-1}'de titreşim absorpsiyon bandlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Literatürde benzer oksim bileşikleri için N-H, O-H, C=N ve N-O gruplarına ait titreşim bandlarının sırasıyla 3430 - 3350 cm^{-1}, 3340 - 3250 cm^{-1}, 1655 - 1630 cm^{-1}, 990 - 930 cm^{-1} aralıklarında gözlendiği belirtilmektedir. (Sekerci, 1999; Canpolat ve Kaya, 2004; Köysal ve ark., 2004; Ozkan ve ark., 2005).

Sentezlenen *vic*-dioksim komplekslerinin spektrumlarında, ligandların spektrumunda gözlenmeyen OH….O gerilme titreşimlerinin 1710 - 1720 cm^{-1} civarında, N-H, C=N, N-O gruplarına ait titreşim absorpsiyon bandlarının da sırasıyla 3105 - 3400 , 1595 - 1640 , 930 - 980 cm^{-1} değerleri arasında olduğu görülmektedir. Bu değerler benzer kompleksler için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Karataş ve Uçan, 1998; Gürsoy ve ark., 2000; Kurtoğlu ve Serin, 2002; Sarikavakli ve Irez, 2005) .

Komplekslerin IR spektrum değerleri incelendiğinde ligandlarda OH grubuna ait gerilme titreşimi 3314 - 3238 cm^{-1} de gözlenirken, Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinde bu bandın kaybolması, 1710 - 1720 cm^{-1} civarında OH….O' a ait zayıf deformasyon bandlarının ortaya çıkması *vic*-dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik bandlardır. Ligandlarda 3400 ve 3370 cm^{-1} de gözlenen N-H pikinin komplekslerde de gözlenmesi N-H protonlarının ayrılmadığını ve 1656 - 1659 cm^{-1}'de gözlenen C=N grubuna ait pikin komplekslerde 1610 - 1630 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinden N,N şelatı oluşturduğunu göstermektedir.

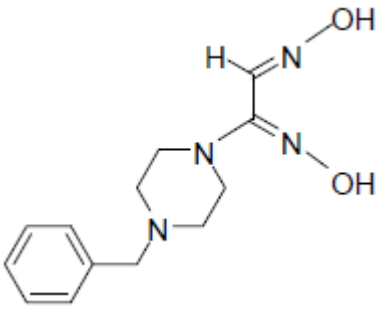
L_1H_2, ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; oksimin karakteristik =N-OH grupları iki ayrı singlet olarak 10.0 ve 11.85 ppm'de görülmüştür. Bunların yanı sıra amin grubuna ait 2 farklı $–CH_2$ grubu triplete yarılarak 2.4 ve 3.0 ppm'de pik vermiştir. Aromatik halkaya bağlı hidrojenler 7.2 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir.

Basit oksim olarak ifade edilen mono oksimlerin –C=N-OH grubuna ait ^{13}C-NMR pikleri 145 - ppm arasında gözlenir (Silverstein ve ark., 1981; Gordon ve ark., 1984).

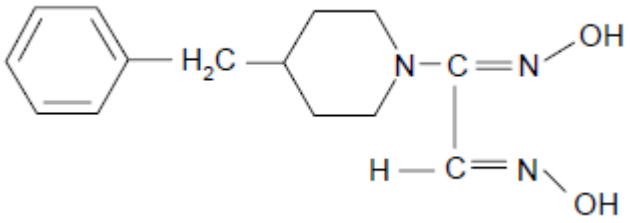
Simetrik aminoglioksimler durumunda ise bu grup 140 - 155 ppm arasında rezonansa gelmektedir (Ertaş, 1987).

amphi-yapısındaki oksim karbonlarının ise 145 - 155 ppm arasında iki rezonans piki verdiği anlaşılmıştır (Gök, 1981).

Elementel analiz ,IR, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR değerleri incelendiğinde sentezlenen ligandların yapılarının Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verildiği gibi olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.1. *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin

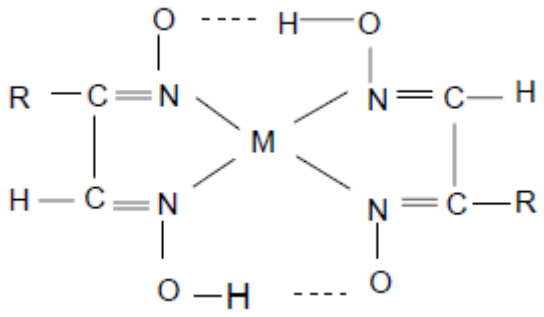


Şekil 4.2. *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin

Elementel analiz ve IR verileri incelendiğinde *amphi*- izomerlerinde metal ligand oranının 1:2 olduğu görülmektedir.

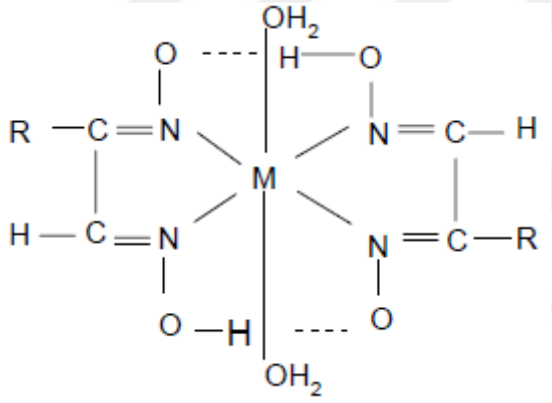
Komplekslerin mağnetik süssebtibilite değerleri incelendiğinde *amphi*-izomerlerinin hepsi paramanyetik özelliğe sahiptir. Ni(II) kompleksinde ölçülen değer (2.35 BM), 2 elektrona; Co (II) kompleksinde ölçülen değer (5.95 BM), 3 elektrona; Cu (II) kompleksinde ölçülen değer (1.59 BM), 1 elektrona karşılık gelmektedir. Dolayısıyla her üç metal iyonunda koordinasyon bağı için kullanılan metal orbitalleri s ve p orbitalleridir.

anti- izomerlerinin metal komplekslerinin elementel analiz sonuçları; Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinde metal ligand oranının 1:2 olduğunu göstermektedir. Bu komplekslere ait mağnetik süssebtibilite değerleri incelendiğinde Ni(II) komplekslerinin diyamanyetik; Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Her iki metal kompleksi için ölçülen değerler; Co(II) için (1.62 BM), Cu(II) için (1.60 BM), 1 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değerler de Ni(II), Cu(II) komplekslerinin kare düzlem, Co(II) kompleksinin oktahedral yapısıyla uyumludur.



M:Ni(II),Cu(II),R(4-benzilpiperidin,1-benzilpiperazin)

Şekil 4.3. *anti-vic*-Dioksimlerin Kare Düzlem Yapıdaki Kompleksleri



M:Co(II),R(4-benzilpiperidin,1-benzilpiperazin)

Şekil 4.4. *anti-vic*-Dioksimlerin Oktahedral Yapıdaki Kompleksleri

Anti-1- hidroksiiminobenzilpiperazin (Pz) ve *anti*-4- hidroksiiminobenzilpiperidin (Pd) ligandlarının DMF'de hazırlanan çözeltilerinin %50 DMF - %50 Su ortamında 10 nm slit aralığında alınan fluoresans şiddetlerine bakıldığında eksitasyon ve emisyon piklerinin birbirinden farklı olduğu görüldü. Pz için λ_{ex} = 358 nm ve λ_{em} = 403 nm; Pd için λ_{ex} = 385 nm ve λ_{em} = 440 nm'dir. Bu ligandların belirlenen exarımında komplekslerinin de fluoresans şiddetleri ölçülmüştür. Pz ve Pd Ligandları Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile kompleks yaptığında ise fluoresans şiddetleri quenching olmuştur (sönmüştür) (Şekil 3.1.ve Şekil 3.2.).

HSA (Albumin) ile yarım saat karıştırılan bu ligand ve komplekslerin fluoresans şiddetleri iki farklı dalga boyunda ölçülmüştür. HSA (Albumin) varlığında Pz ve kompleksleri için λ_{ex} = 358 nm ve λ_{em} = 403 nm; Pd ve kompleksleri için λ_{ex} = 385 nm ve λ_{em} = 440 nm'de ölçüm yapılmıştır. Albumin Pz'ye bağlanınca Pz'nin fluoresansı çok küçük oranda yükseldi (Şekil 3. 3.). Albumin Pd'ye bağlanınca Pd'nin fluoresans şiddeti düştü. Albumin Pz ve Pd'nin Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerine bağlanınca zaten fluoresans şiddeti yoktu, yine görülmedi. O nedenle bağlanma tespit edilemedi (Şekil 3.4. ve Şekil 3.5.).

Bağlanma tespit etmek için λ_{ex} = 280 nm'de yani HSA'nın ex dalga boyunda tarama yapıldı. HSA'nın λ_{ex} = 280 nm ve λ_{em} = 342 nm'deki fluoresans şiddeti Pz ve Pd'ye bağlandığında çok düşmüştür; bunların komplekslerine bağlandığında ise tamamen sönmüştür. Bu da bize aynı konsantrasyonda komplekslerin, ligandlarından daha fazla HSA (Albumin) bağladığını gösterir(Şekil 3.6.).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5. 1 SONUÇLAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olan *anti* -1- hidroksiiminobenzilpiperazin ligandı (L_1H_2) ve *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin ligandı (L_2H_2) ile bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) geçiş elementleri ile yaptıkları komplekslerin yapıları deneysel kısımda anlatıldığı gibi aydınlatılmıştır. Bu maddelerin özelliklerinin literatür bilgileri ile örtüştüğü görülmüştür. Bununla birlikte sentezlenen bu ligand ve komplekslerinin 25 ml, 1.10^{-3}M konsantrasyonda DMF'de hazırlanan çözeltileri ile 0,037 mg HSA (Albumin) içeren çözeltilerin spektrofluorometrik yöntemle fluoresans şiddetleri ölçülerek protein bağlayıp bağlamadıkları tespit edilmiştir.

5. 2 ÖNERİLER

Geçiş metalleri tek başına fluoresans özellik göstermezler. Deneysel sonuçlara göre bu metallerin oksimlerle yaptıkları komplekslerin fluoresans özellik göstediği belirlenmiştir. Aynı zamanda oksim komplekslerinin protein bağladığı da ölçülen fluoresans şiddetinde görülmüştür.

anti-1- hidroksiiminobenzilpiperazin ligandı (L_1H_2, Pz) ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ile komplekslerinin; *anti* -4- hidroksiiminobenzilpiperidin ligandı (L_2H_2, Pd) ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ile komplekslerinin %50 DMF - %50 Su ortamında spektrofluorometrik yöntemle ölçülen fluoresans şiddetlerinden yararlanarak ligandların λ_{ex} ve λ_{em} dalga boylarında, komplekslerinin quenching (sönme) olduğu belirlenerek literatüre kazandırılmıştır.

Daha sonra bu ligand ve kompleksler HSA (Albumin) ile yarım saat karıştırıldıktan sonra ölçülen fluoresans şiddetleri, proteinin bu ligand ve komplekslere bağlandığını göstermiştir. Ancak bu yöntem komplekslere Albumin bağlanması hakkında bilgi vermemektedir.

Ayrıca spektrofluorometrik yöntem ile az zamanda, küçük konsantrasyonlarda, az çözücü ile daha duyarlı, güvenilir ve tekrarlanabilir analizler yapılması yöntemin önemini arttırmaktadır.

KAYNAKÇA

Abele, E., Abele, R. ve Lukevics, E., 2004, Pyrrole oximes: Synthesis, reactions, and biological activity.(Review), *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 40 (1), 1-15.

Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Tas, E. ve Cukurovali, A., 2002, Electrical and optical properties of newly synthesized glyoxime complexes, *Solid state sciences*, 4 (6), 879-883.

Başkale, G., 2007, Mononükleer ve Polinükleer Rutenyumoksim Komplekslerinin Sentezi ve Molekül Yapısı, Yüksek Lisans Tezi

Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, *İstanbul*, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayını, p.

Bierlein, T. K. ve Lingafelter, E., 1951, The crystal structure of acetoxime, *Acta Crystallographica*, 4 (5), 450-453.

Brintzinger, H. ve Titzmann, R., 1952, Notiz über einige halogenierte aliphatische oxime, *Chemische Berichte*, 85 (4), 344-345.

Canpolat, E. ve Kaya, M., 2004, *Journal of Coordination Chemistry*, 57 (1), 25-32.

Chakravorty, A., 1974, Structural chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coordination Chemistry Reviews*, 13 (1), 1-46.

Chandra, S., 2004, Spectroscopic, redox and biological activities of transition metal complexes with ons donor macrocyclic ligand derived from semicarbazide and thiodiglycolic acid, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (8), 2153-2162.

Demetgül, C., 2008, Katı Desteğe Tutturulmuş Oksim Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyono, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi*.

Deveci, P., 2006, Yeni Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Oktemer, A., Pekel, T. ve İhsanoğlu, E., 1987, Genel Organik Kimya, *Ankara*, Ankara Üniversitesi Yayınları, p.

Ertas, M., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekâroğlu, Ö., 1987, Synthesis of bis (ferrocenylamino) glyoxime and its nickel (II) complex, *Journal of organometallic chemistry*, 333 (3), 383-385.

Gordon, M. S., Sojka, S. A. ve Krause, J. G., 1984, Carbon-13 NMR of para-substituted hydrazones, phenylhydrazones, oximes, and oxime methyl ethers: substituent effects on the iminyl carbon, *The Journal of Organic Chemistry*, 49 (1), 97-100.

Gök, Y., 1981, Yeni vic-dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.

Gök, Y. ve Serin, S., 1988, Synthesis and complex formation of the structural isomers of 2, 3-bis (hydroxyimino)-2, 3-dihydro-4H-1, 4-benzothiazine, *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 18 (10), 975-988.

Grundmann, C., Mini, V., Dean, J. M. ve Frommeld, H. D., 1965, Über Nitriloxyde, IV. Dicyan-di-N-oxyd, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 687 (1), 191-214.

Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., 1982, The Synthesis and Complex Formation of 5, 6-Dihydrocyclopent [f, g] Acenaphthylene-1, 2-Dione Dioxin, *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 12 (7), 889-897.

Gürsoy, S., Koçak, M., Cihan, A., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., 2000, Synthesis and complexation of a novel soluble vic-dioxime with hydroxyethyl pendant arms, *Transition metal chemistry*, 25 (4), 474-477.

Karataş, I., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H. İ. ve Bedük, A. D., 1991, The synthesis of some new bis (1, 2-dioximes) and their polymeric metal complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 21 (6-7), 1031-1040.

Karataş, I. ve Uçan, H. I., 1998, The synthesis of biphenylglyoxime and bis (phenylglyoxime) and their complexes with Cu (II), Ni (II) and Co (II), *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 28 (3), 383-391.

Koçak, M. ve Bekâroğlu, Ö., 1984, Synthesis of ethane-1, 2-bis (thioglyoxime) and Its complexes with nickel (II), copper (II), cobalt (III), cadmium (II), and uranyl (VI), *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 14 (5), 689-701.

Köysal, Y., Işık, Ş., Sarıkavaklı, N. ve Erduran, F., 2004, anti-1-(Benzylamino) glyoxime, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 60 (4), o515-o516.

Kurtoğlu, M. ve Serin, S., 2001, Synthesis and complex formation of di [4-(11-chloro-3, 6, 9-trioxaundecyloxy) phenylamino] glyoxime, *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 31 (7), 1229-1237.

Kurtoğlu, M. ve Serin, S., 2002, Syntheses and characterization of 4-(11-chloro-3, 6, 9-trioxaundecyloxy) phenylamino-glyoxime and Its Complexes with Copper (II), Nickel (II), and Cobalt (II), *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 32 (3), 629-637.

Linder, K., Nowotnik, D., Malley, M., Gougoutas, J. ve Nunn, A., 1991, An unexpected by-product obtained during the preparation of technetium (III) boronic acid adducts of dioximes. The single crystal structure of TcCl (DMG) 2 (BDI) BEt (DMG= dimethylglyoxime, BDI= butane-2, 3-dione imine-oxime), *Inorganica chimica acta*, 190 (2), 249-255.

Lrez, G. ve Bekaroglu, Ö., 1983, The Synthesis and Complex Formation of Swe New Substituted Amino and Diaminoglyoximes, *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 13 (6), 781-797.

Matlaş, E., 2005, 'Biyolojik Ortamdaki Bazı Eser Elementlerin Fluorometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Moller, C. R., 1966, Chemistry of Organic Compounds, *Philadelphia*, W.B. Sounders Company, p.

Nakamura, A., Konishi, A. ve Otsuka, S., 1979, Chiral metal complexes. Part 5. Cobalt (II) and some other transition-metal complexes of chiral vic-dioximate ligands derived from D-camphor and L-β-pinene, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (3), 488-495.

Ozkan, E., Canpolat, E. ve Kaya, M., 2005, Synthesis of new glyoxime derivatives, characterization and investigation of their complexes with Co (II), Ni (II), and Cu (II) metals and thermal studies, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31 (7), 506-510.

Ölmez, H. ve Yılmaz, V., 1998, Anorganik kimya : temel kavramlar, *Samsun*, Furkan Kitabevi, p.

Özcan, E. ve Mirzaoğlu, R., 1988, Synthesis of four new substituted arylaminoglyoximes and their complexes with copper (II), nickel (II), cobalt (II),

and palladium (II), *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 18 (6), 559-574.

Özcan, E., Karapinar, E. ve Karapinar, N., 2001, The synthesis and Ni (II), Co (II), Cu (II), Cd (II), and Zn (II) complexes of two new unsymmetrical vic-dioximes, *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 31 (7), 1163-1174.

Pavlishchuk, V. V., Kolotilov, S. V., Sinn, E., Prushan, M. J. ve Addison, A. W., 1998, The 1, 8-bis (2′-pyridyl)-3, 6-dithiaoctane complex of nickel (II): X-ray crystal structure and borohydride adduct formation, *Inorganica chimica acta*, 278 (2), 217-222.

Pedersen, S. ve Larsen, E., 1973, Anti-amphi and cis-trans isomerisms in some bis (dioximato) nickel (II) complexes, *Acta Chemica Scandinavica*, 27 (9), 3291-3301.

Pierson, K. B. ve Evenson, M. A., 1986, Measurement of aluminum in neuronal tissues using electrothermal atomization atomic absorption spectrophotometry, *Analytical chemistry*, 58 (8), 1744-1748.

Reddy, P. S. ve Reddy, K. H., 2000, Transition metal complexes of benzil-α-monoxime (BMO); X-ray structure determination of Co (BMO) 3, *Polyhedron*, 19 (14), 1687-1692.

Sarikavakli, N. ve Irez, G., 2005, Synthesis and Complex Formation of Some Novel vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones, *Turkish Journal of Chemistry*, 29 (1), 107-116.

Schenk, 1980, Molecular fluorescence and phosphorescence, p. 288-255.

Schrauzer, G. N. ve Kohnle, J., 1964, Coenzym B12-Modelle, *Chemische Berichte*, 97 (11), 3056-3064.

Sekerci, M., 1999, The synthesis and characterisation of a new symmetrical 8, 9-bis (hydroxyimino)-and its, *South African Journal of Chemistry*, 52.

SILVERSTEIN, R., BASSAIER, G. ve MORRIL, T., 1981, Spectrometric Identification of Champhorquinone Dioxime Ligands, *Inorg. Chem*, 19, 363.

Smith, P. A. S., 1966, The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds: Derivatives of oxidized nitrogen: hydrazines to nitrates, WA Benjamin, p.

Ungnade, H., Fritz, G. ve Kissinger, L., 1963, Structure and physical properties of glyoximes, *Tetrahedron*, 19, 235-248.

Yenikaya, C., Kaya, M. ve Demir, İ., 2008, Synthesis and Complex Formation of A Novel vic-Dioxime Derivatives, *Asian Journal of Chemistry*, 20 (3).

Yılmaz, A., 2009, Yeni vic-Dioksim Ligandlarının Sentezi ve Metal Komplekslerinin Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk üniversitesi*, Konya.

Yılmaz, İ., Kandaz, M., Özkaya, A. R. ve Koca, A., 2002, Synthesis, characterization, and electrochemical properties of a novel macrocylic ligand and its transition metal complexes, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 133 (5), 609-622.

EKLER

I. Tablo-I. Ligandın ve Komplekslerin Karekteristik IR Bandları
II. Tablo-II. Ligandların ve Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları
III. Tablo-III: Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri

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

Bileşik	N-H	O-H	O…H-O	C=N	N-O	C-H	Diğer
L_1H_2		3254	-	1601	985	3100-2700	
$[(L_1H)_2Ni]$		3433	1748	1569	997	3100-2700	
$[(L_1H)_2Cu]$		3433	1664	1560	996	3100-2700	
$[(L_1H)_2Co]$		3401	1722	1582	996	3100-2700	
L_2H_2	3370	3238	-	1659	970		
$[(L_2H)_2Ni]$	3320	-	1710	1620	960		
$[(L_2H)_2Cu]$	3300	-	1710	1640	955		
$[(L_2H)_2Co.2H_2O]$	3340	-	1720	1620	958		3450(H_2O)

Tablo-II. Ligandların ve Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları

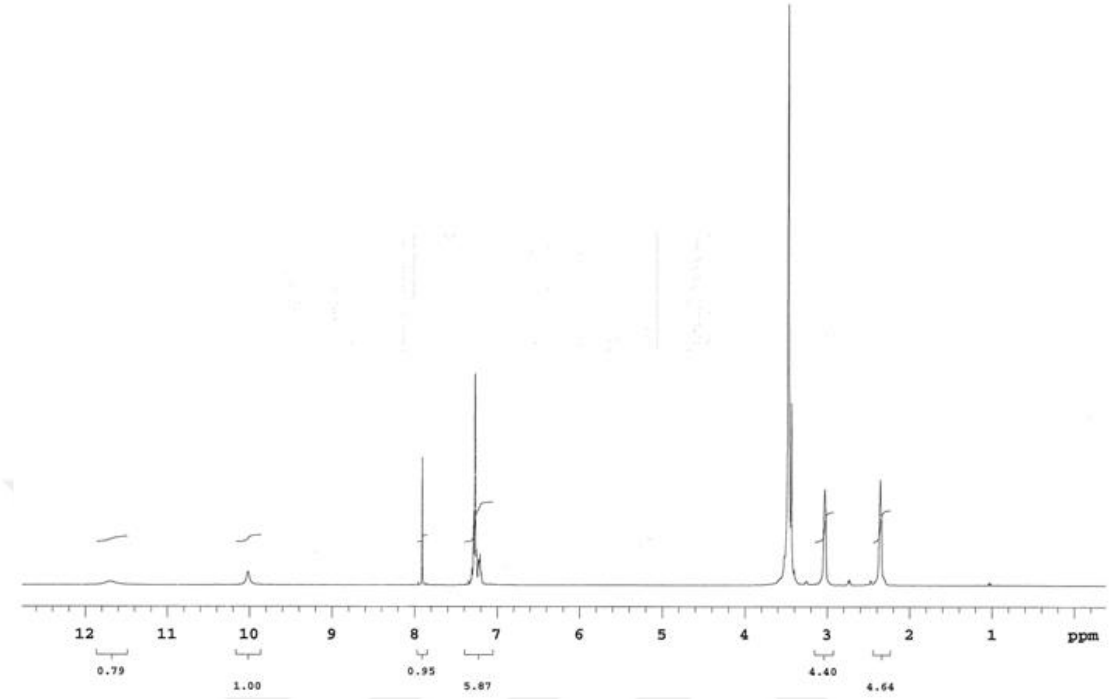
Bileşik	**% Hesaplanan (Bulunan)**		
	C	H	N
L_1H_2	59.54(62.04)	6.87(7.44)	21.37(21.24)
$[(L_1H)_2Ni]$	53.73(56.29)	5.86(6.23)	19.64(19.47)
$[(L_1H)_2Cu]$	53.29(54.35)	5.81(6.12)	19.56(19.58)
$[(L_1H)_2Co]$	53.70(53.13)	5.85(5.82)	19.63(18.21)
L_2H_2	64.35(63.28)	8.73(7.99)	16.08(15.80)
$[(L_2H)_2Ni]$	58.05(57.75)	6.26(6.02)	14.51(13.28)
$[(L_2H)_2Cu]$	54.55(54.80)	5.34(5.40)	13.14(13.80)
$[(L_2H)_2Co.2H_2O]$	54.63(53.50)	6.54(5.50)	13.65(13.20)

Tablo-III: Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik	**Molekül A. (g/mol)**	**Rengi**	**E.N. (^{0}C)**	**Verim(%)**
L_1H_2	262	Beyaz	205	79
$[(L_1H)_2Ni]$	580	Kırmızı	>300	77
$[(L_1H)_2Cu]$	585.5	Koyu yeşil	>300	93
$[(L_1H)_2Co]$	617	Açık kahverengi	>300	80
L_2H_2	261.31	Beyaz	148	60
$[(L_2H)_2Ni]$	579.31	Kırmızı	227	75
$[(L_2H)_2Cu]$	584.35	Koyu yeşil	178(b)	40
$[(L_2H)_2Co.2H_2O]$	615.56	Kahverengi	251	65

(b:bozunma)

anti-1-Hidroksiiminobenzilpiperazin ligandının ^{1}H-NMR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Seren ÖZTÜRK
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Karataş / 29 . 01 . 1979
Telefon : 0 332 364 20 15
Faks :
e-mail : Serenbilal01@hotmail.com

EĞİTİM

Derece			**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Adana Kız Lisesi, Seyhan, Adana**	**1995**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi Fen – Edebiyat Fak. Kimya**	**2000**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Ünv. Fen Fakültesi Kimya Bölümü**	**2016**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2002 , Kasım	**MEB**	**Sınıf Öğretmeni**