

**T.C.**  
**RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OKSİM TÜREVİ SİMETRİK OLMAYAN AZİN ve**  
**KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,**  
**KATEKOLAZ AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**ÖZGE GÖKTEKİN**

**TEZ DANIŞMANI**  
**PROF. DR. KERİM SERBEST**

**TEZ JÜRİLERİ**  
**PROF. DR. İSMAİL DEĞİRMENCİOĞLU**  
**DOÇ. DR. HAKKI TÜRKER AKÇAY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**




**RİZE 2015**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİM TÜREVİ SİMETRİK OLMAYAN AZİN ve KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATEKOLAZ AKTİVİTELERİNİN  
İNCELENMESİ

Prof. Dr. Kerim SERBEST danışmanlığında, Özge GÖKTEKİN tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/07/15 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri üyeleri	Ünvanı Adı Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Kerim SERBEST	
Üye	: Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU	
Üye	: Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY	

  
Prof. Dr. Selami SAŞMAZ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

## ÖNSÖZ

Yapılan tez çalışmam sırasında danışmanlığımı yürüten, beni yönlendiren, tüm bilgi ve deneyimlerini hoşgörüsüyle bana sunan değerli hocam Prof. Dr. Kerim SERBEST'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışması sırasında yardımlarını esirgemeyen yüksek lisans eğitimini tamamlamakta olan Kimyager Nuray BİLGİN'e, Arş. Gör. Kaan KARAOĞLU, Kimyager Şafak CAM, Kimyager Ayşe YAVUZ YILDIZ, Rukiye ACAR'a ve tüm bölüm hocalarımıza teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini yanımda hissettiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

Özge GÖKTEKİN

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Oksim Türevi Simetrik Olmayan Azin ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katekolaz Aktivitelerinin İncelenmesi” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. .../.../....

ÖZGE GÖKTEKİN

***Uyarı:** Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

## ÖZET

### OKSİM TÜREVİ SİMETRİK OLMAYAN AZİN ve KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATEKOLAZ AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

ÖZGE GÖKTEKİN

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Ana Bilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışmanı: Prof. Dr. Kerim SERBEST

1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-iliden)hidraziniliden}metil)naftalen -2-ol, H<sub>2</sub>L (3), 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2,3-butanedione monoksim ve hidrazin kullanılarak iki adımda sentezlendi. Oksim türevi simetrik olmayan ligand ve mononükleer Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin karakterizasyonları IR, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C NMR, UV-vis, X-ray, kütle spektrumları (ESI and TOF), molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile yapıldı. Ligandın bir metal merkezine potansiyel olarak bağlanabileceği iki azot ve bir oksijen donoru içermektedir. Analitik ve fiziksel veriler ışığında ligandın karedüzlem, oktahedral, bozulmuş karedüzlem ve tetrahedral kompleksler oluşturmak üzere Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarına N,O/N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O donorlarını kullanarak bağlandığı önerilmektedir. Molar iletkenlik ölçümleri komplekslerin elektrolit olmayan doğasını göstermektedir. İlaveten, komplekslerin katekolaz aktiviteleri çalışılmıştır. Ancak, komplekslerden sadece 3b kompleksi 3,5-di-tert-butilkatekol (3,5-DTBC)'ün oksijence doyurulmuş metanol ortamında uygun kinon türevlerine oksidasyonunu etkili bir şekilde katalizlemektedir. Reaksiyon 1.19×10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>luk devir sayısı (kcat) ile Michaelis-Menten enzimatik reaksiyon kinetiklerini izlemektedir.

2015, 100 sayfa

**Anahtar kelimeler:** Oksim, Metal kompleksi, Sentez, Karakterizasyon, Katekolaz aktivitesi.

## ABSTRACT

### OXIME DERIVATIVE UNSYMMETRICAL AZINE and ITS COMPLEXES: SYNTHESIS, SPECTROSCOPY and CATECHOLASE ACTIVITY

ÖZGE GÖKTEKİN

Recep Tayyip Erdoğan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Master Thesis  
Supervisor: Prof. Dr. Kerim SERBEST

1-((*Z*)-{(2*E*)-((3*E*)-3-(hydroxyimino)butanylidene)hydrazinylidene}methyl)naphthalen-2-ol, H<sub>2</sub>L (*3*) was synthesized by the agents of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, 2,3-butanedione monoxime and hydrazine in two steps. Characterization of the ligand and its mononuclear Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes was made by IR, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C NMR, UV-vis, X-ray, mass spectra (ESI and TOF), molar conductivities and magnetic susceptibility measurements. The ligand has potentially two nitrogen and an oxygen to be able to bind a metal center. In the light of analytical and physical results, it was suggested that the ligand coordinate to by N,O/N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O donor set to form square planar, octahedral, distorted square planar and tetrahedral complexes. Molar conductivity measurements reveal that all the complexes are non-electrolytes. In addition, catecholase activities of the complexes were studied. However, the only one of the complexes, *3b* behaves as an effective catalyst towards oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol (3,5-DTBC) to its corresponding quinone derivative in MeOH saturated with O<sub>2</sub>. The reaction follows Michaelis-Menten enzymatic reaction kinetics with turnover numbers (k<sub>cat</sub>) 1.19×10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

2015, 100 page

**Keywords:** Oxime, Metal complex, Synthesis, Characterization, Catecholase activity.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ .....	II
ÖZET .....	III
ABSTRACT .....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VII
TABLolar DİZİNİ .....	IX
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	X
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.1.1. Oksimler.....	2
1.1.1.1. Oksimlerin Genel Özellikleri.....	2
1.1.1.2. Oksimlerin Adlandırılması .....	3
1.1.1.3. Oksimlerin Sentezi .....	5
1.1.1.4. Oksimlerin Geometrik İzomerleri .....	7
1.1.1.5. Oksimlerin Önemli Reaksiyonları .....	9
1.1.1.6. Oksimlerin Kompleksleri .....	10
1.1.1.7. Monooksimler.....	11
1.1.1.8. Dioksimler .....	14
1.1.1.9. Oksimlerin Kullanım Alanları .....	15
1.1.1.10. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri .....	17
1.1.2. Schiff Bazları (İminler).....	21
1.2. Literatür Özeti.....	29
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	36
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	36
2.2. Kimyasallar.....	36
2.3. Deneyler.....	36
2.3.1. 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2iliden)hidraziniliden}metil) naftalen-2-ol, H <sub>2</sub> L (3)'ün Sentezi.....	36
2.3.2. 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2iliden)hidraziniliden}metil) naftalen-2-ol, H <sub>2</sub> L (3)'ün Metal Komplekslerinin Sentezi .....	37
3. BULGULAR .....	42

4.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	52
4.1.	IR Spektrumları ve Bağlanma Modları .....	53
4.2.	NMR Spektrumları .....	55
4.3.	X-Işınları Kristalografisi Çalışmaları .....	56
4.4.	Elektronik Spektrumlar ve Manyetik Momentler.....	57
4.5.	Molar İletkenlik .....	58
4.6.	Kütle Spektrumları .....	58
4.7.	Katekolaz Aktivitesi .....	60
5.	ÖNERİLER .....	62
	KAYNAKLAR .....	64
	EKLER .....	72
	ÖZGEÇMİŞ .....	89



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Oksimlerin anti, amphi ve syn gösterimi.....	4
Şekil 2. a) 1,3-difenil-2-tiokso-4,5-anti-bis(hidroksiimino)-imidazolin E.n:180°C b) 1,3-difenil-2-tiokso-4,5-amphi-bis(hidroksiimino)-imidazolin E.n:208°C ..	5
Şekil 3. Aldoksimlerin geometrik izomerleri .....	8
Şekil 4. Ketoksimlerin geometrik izomerleri .....	8
Şekil 5. Vic-dioksimlerin anti formlarının Ni(II) kompleksi .....	11
Şekil 6. Vic-dioksimlerin amphi formlarının Ni(II) kompleksi .....	11
Şekil 7. İmin oksim ve metal kompleksi .....	11
Şekil 8. Piridin oksimlerin ve metal komplekslerinin genel yapısı .....	12
Şekil 9. Karbonil oksimler ve tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri	12
Şekil 10. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)(Y=H, CH <sub>3</sub> ...).....	13
Şekil 11. Hidroksi oksimlerin ve metal komplekslerinin genel yapısı .....	13
Şekil 12. Amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri .....	14
Şekil 13. Anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri .....	14
Şekil 14. Siklohegzanondioksimin Ni(II) kompleksi .....	15
Şekil 15. N,N' -bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi .....	15
Şekil 16. Salisilaldoksim kompleksi.....	26
Şekil 17. N-O tipi schiff bazı.....	27
Şekil 18. O-N-O tipi schiff bazı.....	27
Şekil 19. O-N-S tipi schiff bazı .....	27
Şekil 20. N-N-O tipi schiff bazı.....	28
Şekil 21. O-N-N-O tipi schiff bazı .....	28
Şekil 22. N-N-N-N tipi schiff bazları .....	29
Şekil 23. Amid grubu içeren karbonil oksim ligandları ve metal kompleksleri.....	29
Şekil 24. Oksim grubuna komşu amid grubu içeren karbonil oksim ligandları .....	30
Şekil 25. Oksim grubunda komşu amid grubu bulunduran karbonil oksim kompleksleri.. .....	31
Şekil 26. Trifexis'in kimyasal yapısı.....	32
Şekil 27. Pd(II) kompleksinin 4-nitrofenil 2,3 dihidroksibenzoat bileşiğinin hidrolizi .	32
Şekil 28. 4-nitrofenil 2,3 dihidroksibenzoat bileşiğinin hidrolizi.....	33
Şekil 29. Nafimidone oksim ve alkil halojenür ile oksim O-alkilasyonu ile oksim eterlerinin sentezi.....	33

<b>Şekil 30.</b> Sentez 1 .....	34
<b>Şekil 31.</b> Kimyasal savaş ajanları ve bunların taklitleri. ....	34
<b>Şekil 32.</b> 3 numaralı bileşiğin sentezi .....	34
<b>Şekil 33.</b> 3 numaralı bileşiğin floresans etkisi .....	35
<b>Şekil 34.</b> (A) görünür ve (B) floresans (365 nm Lex) 1 (10 mM) ve görüntüler HEPES tamponunda fosfatların 1000 eşdeğer (0.10 M, pH 7.4) bulunması. ....	35
<b>Şekil 35.</b> 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2iliden)hidraziniliden}metil) naftalen-2-ol, H <sub>2</sub> L (3)'ün Sentezi .....	37
<b>Şekil 36.</b> (Ni(HL) <sub>2</sub> ), (3a) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu .....	38
<b>Şekil 37.</b> (Cu(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), (3b) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu .....	38
<b>Şekil 38.</b> (Cu(HL)ClO <sub>4</sub> ), (3c) Kompleksinin Sentezi .....	39
<b>Şekil 39.</b> (Zn(HL) <sub>2</sub> ), (3d) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu .....	40
<b>Şekil 40.</b> Simetrik olmayan Mn(II) komplekslerinin dönüşüm reaksiyonu .....	40
<b>Şekil 41.</b> 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2iliden)hidraziniliden}metil) naftalen-2-ol ligandı, H <sub>2</sub> L (3)'ün numaralandırılmış yapısı. ....	42
<b>Şekil 42.</b> (Cu(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), (3b) bileşiğinin metanol çözücüsündeki katekolaz aktivitesi için türetilen Hız/(3,5-DTBC) eğrisi .....	51
<b>Şekil 43.</b> (Cu(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), (3b) bileşiği için türetilen Lineweaver-Burk eğrisi .....	51
<b>Şekil 45.</b> Kompleksleşme ile elde edilecek muhtemel yapılar. ....	53
<b>Şekil 46.</b> Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H <sub>2</sub> L (3)'nın ortep görüntüsü. ....	57
<b>Şekil 47.</b> Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H <sub>2</sub> L (3)'nın birim hücre içeriği. ....	57
<b>Şekil 48.</b> Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H <sub>2</sub> L (3)'nın fragmentleşme şeması. ....	59
<b>Şekil 49.</b> 3b bileşiğinin katalitik aktivitesi sonucunda 401 nm'deki kinon pikinin zamana bağlı değişimi. ....	60

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> Oksim ve oksim eterlerinin $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri (ppm) (Gordon vd., 1984)... 19	19
<b>Tablo 2.</b> Çalışmada kullanılan cihazlar ve özellikleri ..... 36	36
<b>Tablo 3.</b> Hidrazon ve simetrik olmayan azin-oksım ligandının DMSO- $d_6$ çözücüsündeki NMR verileri (ppm)..... 43	43
<b>Tablo 4.</b> Simetrik olmayan azin-oksım ligandının Zn(II) kompleksi (3d)'nin ve Ni(II) kompleksinin DMSO- $d_6$ çözücüsündeki $^1\text{H}$ NMR verileri (ppm)..... 44	44
<b>Tablo 5.</b> 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksimino)butan-2-ylidene)hidrazinylidene}methyl)naphthalen-2-ol, $\text{H}_2\text{L}$ (3) için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ( $^\circ$ ). 45	45
<b>Tablo 6.</b> Hidrojen bağları ..... 46	46
<b>Tablo 7.</b> 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksimino)bütan-2-iliden)hidraziniliden}metil)naftalen-2-ol, $\text{H}_2\text{L}$ (3)' e ait kristalografik veriler ..... 47	47
<b>Tablo 8.</b> Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin elektronik geçişleri ..... 48	48
<b>Tablo 9.</b> Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel özellikleri ..... 49	49
<b>Tablo 10.</b> Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ..... 50	50

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\epsilon$	: Molar absorpsiyon katsayısı
$\mu_{eff}$	: Manyetik moment
$\Lambda$	: Molar iletkenlik
$\Lambda_{max}$	: Maksimum soğurum dalga boyu
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
DMF	: N,N-dimetil-formamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
IR	: Infrared Spektroskopisi
MSMS	: Tandem Kütle Spektrometrisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonas
ppm	: Milyonda kısım
UV	: Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
Kcat	: Bir saniyede bir enzim molekülünün substrattan oluşturduğu enzim sayısı

## 1. GENEL BİLGİLER

Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar valans bağ teorisindeki eksiklikler, nihayet asrın başlarında A. Werner tarafından aşılmış ve bir katyonun valans sayısından başka, birde koordinasyon sayısının olabileceği gösterilmiştir. Bundan sonra G.N. Lewis tarafından valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamaları yapılmış, N.V. Sidgwick tarafından da pek çok bileşiğin yapıları belirlenmiş ve böylece koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Ancak koordinasyon kimyası, teorik ve pratik gelişmesini 1945 yılından sonra yapmıştır. Bunun başlıca nedenleri L.Pauling'in bağlar teorisi, enstrümantal metotların gelişmesi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması olmuştur (Gündüz, 1998).

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok alanda özellikle katalizör ve biyokimyasal aktivitelerinin önemi açısından araştırılmaya devam edilmektedir (Zhang vd., 2006; Canpolat ve Kaya, 2005). Koordinasyon bileşiklerinin, biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanılması, bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe daha da arttırmaktadır (Chakravorty, 1974).

### 1.1. Giriş

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

Farklı donör gruplara sahip ligand karakterli Oksim ve Schiff bazları anorganik, organik, analitik kimyada büyük öneme sahip olup teknikte, ilaç kimyasında, boyar madde, ince film, endüstriyel ve biyokimyasal reaksiyonlardaki katalitik etkileri ve daha birçok alanda kullanılıp yeni sentezler yönünde de çalışmalar yapılmaktadır (Gündüz, 1998; Yahuphanoglu ve Şekerci, 2005; Hall, 1998).

### 1.1.1. Oksimler

Oksim kelimesi oksi ve imin kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur ( $C=NOH$ ). Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Alfred Werner, Haltzsch ile yaptığı çalışmada oksimlerin gözlenen izomerizasyonunun nedeninin,  $C=N$  grubuna çeşitli gurupların bağlanmasından doğan farklı uzaysal düzenlenmeler olduğunu ileri sürmüştür. Oksimlerin geçiş metalleriyle verdikleri komplekslere ilk örnek 1905 yılında Rus kimyacı Chugaev tarafından verilmiştir (Dimetilglioksim ve Nikel(II) tuzlarının reaksiyonu). Bu bileşikler visinal dioksimlerin ilk örnekleridir (Ungnade vd., 1963). Tanımlardan da anlaşılacağı gibi oksimler ( $-NOH$ ) grubu bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşikler mono, di, tri veya tetra oksimler şeklinde gruplandırılabilir.

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

#### 1.1.1.1. Oksimlerin Genel Özellikleri

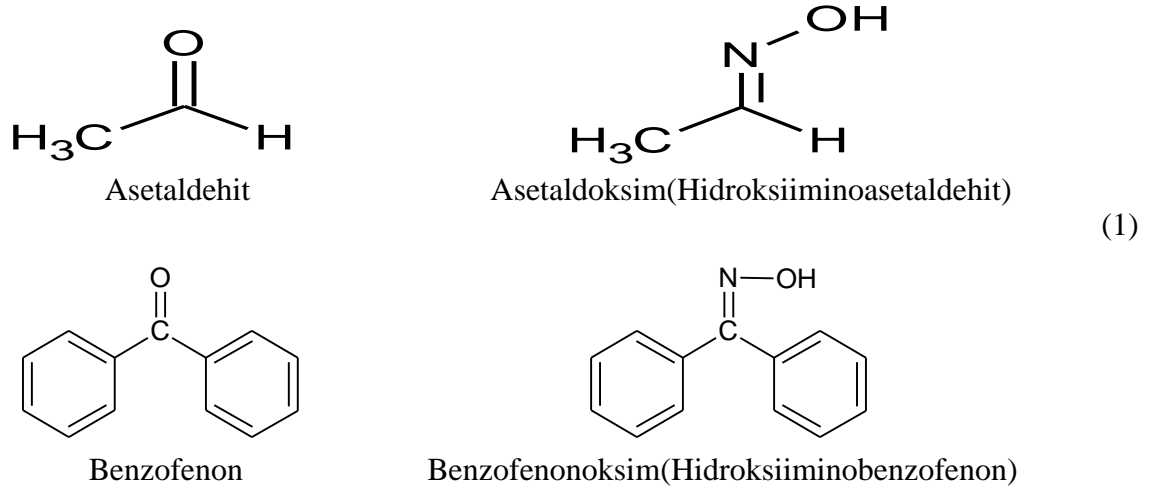
Şelat oluşturma, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklere sahip olan oksimler, genellikle erime sıcaklıklarında bozunan, renksiz ve suda az çözünen maddelerdir (Bayır, 1994; Macit, 1996).

Yapılarında  $-OH$  grubunda bulunan oynak protondan dolayı zayıf asidik, azometin ( $C=N$ ) grubundaki azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle zayıf bazik özellik gösteren oksimler, amfoter maddelerdir. Bazlıkları iminlerden daha az olup derişik mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözümler (Chakravorty, 1974; Bayır, 1994; Macit, 1996).

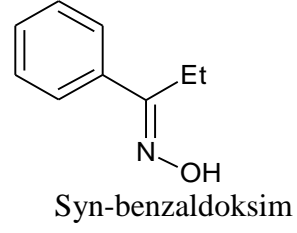
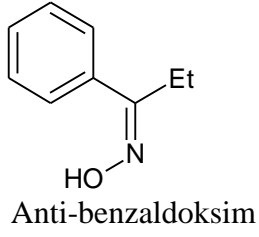
### 1.1.1.2. Oksimlerin Adlandırılması

Oksimler yapılarında  $-C=NOH$  fonksiyonel grubunu bulunduran bileşiklerdir. Oksimler; basitçe aldehit ve ketonların hidroksilaminle oluşturdukları bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim adı oksi-imin kelimelerinin birleştirilmesi ile oluşan genel bir adlandırmadır.

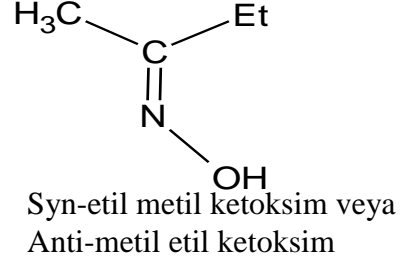
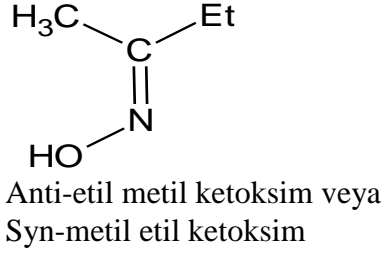
Aldehit ve ketonlardan sentezlenen oksimler adlandırılırken; aldehit ve ketonların adlarının sonuna oksim getirilerek adlandırma yapılır. Aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehitlerin ve ketonların sonuna oksim kelimesi eklenir; asetaldoksim, benzofenonoksim, v.b. gibi (1). Bugün ise daha çok ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla “hidroksiimino” eki ile isimlendirilir (Chakravorty, 1974).



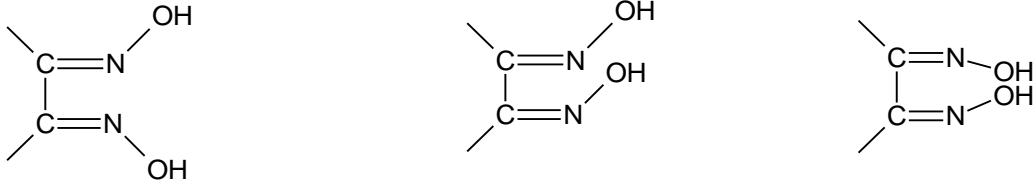
Basit oksimlerin geometrik izomerleri syn ve anti örnekleri ile gösterilir. Benzaldoksimde olduğu gibi syn-eki, aldehitlerde, hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, anti-eki ise hidrojen ve hidroksilin birbirlerine göre, ters tarafta olması durumunda kullanılır. Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak alınan sübstitüentin yerine göre seçilir (2).



(2)



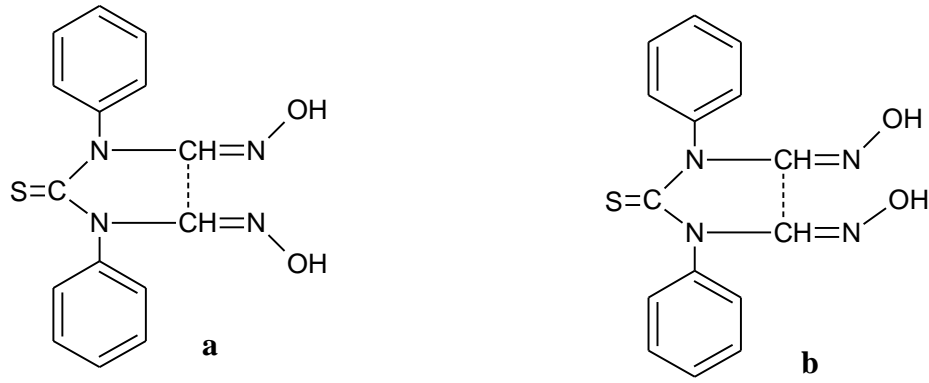
Dioksimlerde ise yapının syn- ya da anti- olarak adlandırılması yapıdaki OH gruplarının birbirlerine göre konumlarına göre belirlenir. Buna göre anti-, amphi- ve syn- olarak adlandırılır (Kurtoğlu, 1999) (Şekil 1).



**Şekil 1.** Oksimlerin anti, amphi ve syn gösterimi

Genellikle; anti- formlarının erime noktası, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş vd., 1987a; Gök., 1981). Ancak bunun istisnaları vardır (Chakravorty, 1974). Bununla ilgili bir örnek (Şekil 2) ' de görülmektedir (Serin ve Bekaroğlu, 1981).



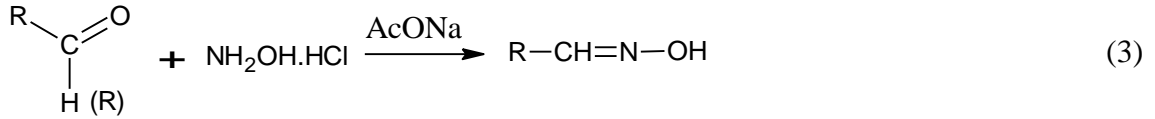


**Şekil 2.** a) 1,3-difenil-2-tiokso-4,5-anti-bis(hidroksiimino)-imidazolin E.n:180°C  
b) 1,3-difenil-2-tiokso-4,5-amphi-bis(hidroksiimino)-imidazolin E.n:208°C

### 1.1.1.3. Oksimlerin Sentezi

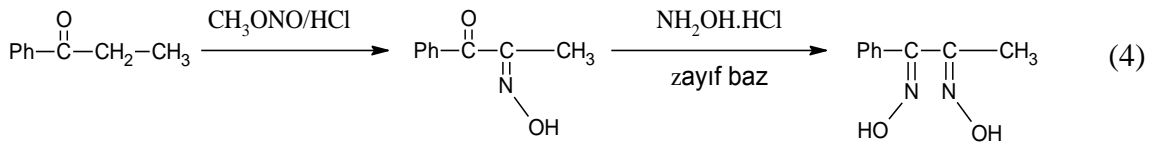
#### 1.1.1.3.1. Aldehit ve Ketonlardan

Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonlarından oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda (3), oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve uygun pH' larda gerçekleştirilir (Gök, 1981).



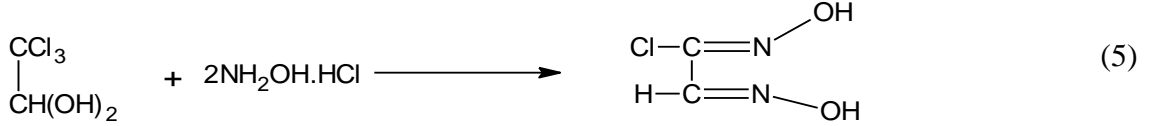
#### 1.1.1.3.2. Nitrolama metodu

$\alpha$ - Ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır (4) (Gök, 1981).



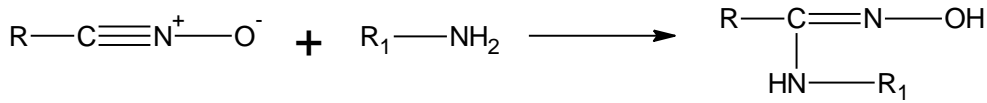
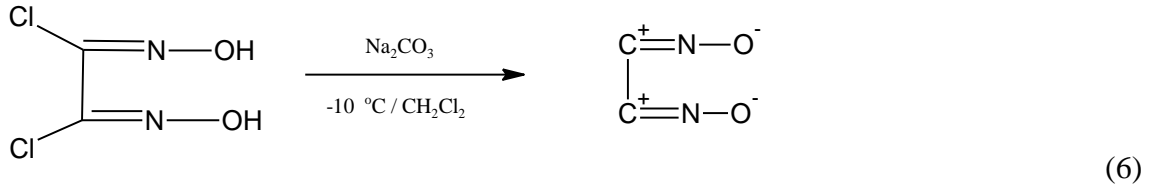
### 1.1.1.3.3. Kloralhidrattan

Vic-dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (5) (Britzinger ve Titzmann, 1952).



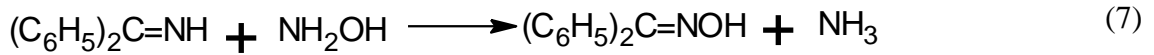
### 1.1.1.3.4. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla

Disiyan-di-N-oksitin OH, SH grubu içeren bileşiklere veya birincil ve ikincil aminlere katılmasıyla oksim bileşikleri elde edilir. Gliksimin süspansiyon halde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile etkileşiminden elde edilen disiyan-di-N-oksit  $0^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde patlayarak bozduğundan öncelikle, elde edilen disiyan-di-N-oksit diklorometan fazına ekstrakte edilir, daha sonra katılma reaksiyonlarında kullanılır (6) (Bayır, 1994; Macit, 1996; Grundman vd., 1965; Gök ve Serin, 1988).



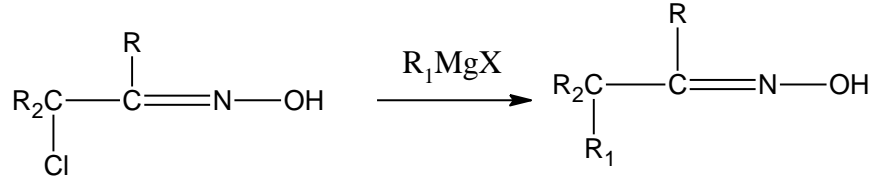
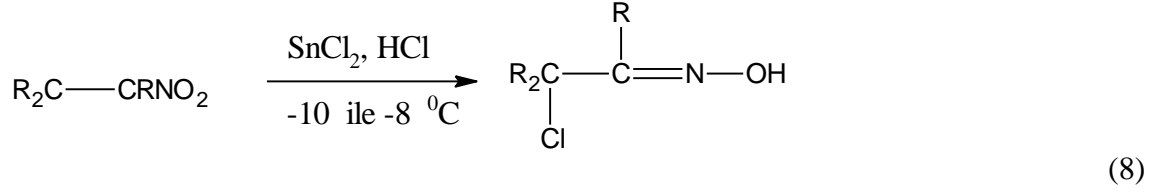
### 1.1.1.3.5. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

Yapılarında  $-\text{C}=\text{NH}$  içeren ketiminlerden hidroksilamin ile etkileşerek oksim oluştururlar (7) (Özcan, 1985).



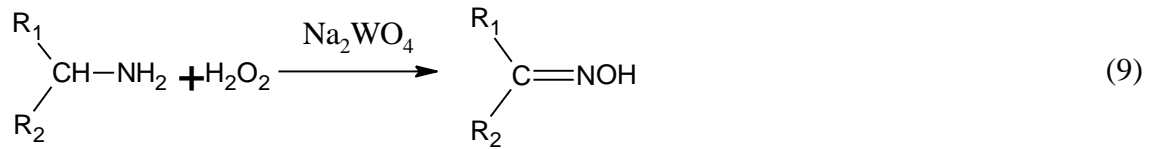
### 1.1.1.3.6. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Sodyum, kalay klorür, sodyum amalgamı, alüminyum amalgamı indirgen olarak kullanılarak nitrolu bileşiklerden oksam elde edilebilmektedir (8) (Abiraj ve Gowda, 2004).



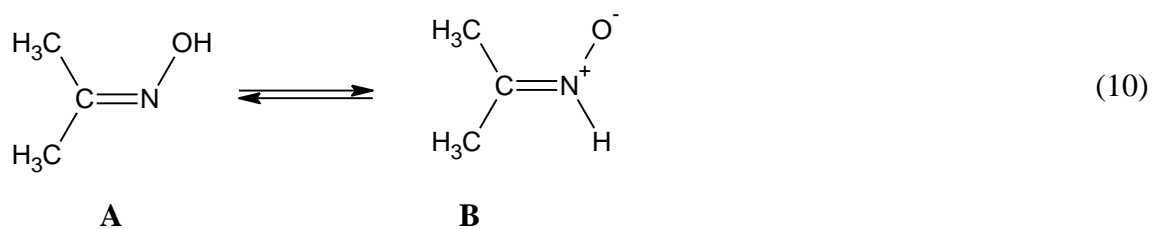
### 1.1.1.3.7. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden

Primer aminlerin hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gibi yükseltgenler ile sodyum tungstat katalizörlüğünde oksitlenmesiyle oksimler elde edilir (9) (Bayır, 1994; Macit, 1996).



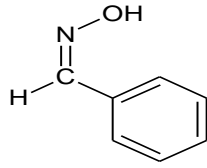
### 1.1.1.4. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

Oksimler, şekilde görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir (10).

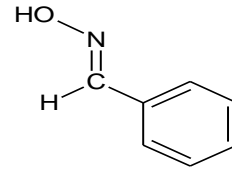


O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması dengenin B'nin lehine olduğunu göstermektedir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır.

Aldehitlerden sentezlenen aldoksimlerde, aldehidik H ile oksimik OH aynı tarafta ise syn-izomer, farklı tarafta ise anti-izomer olarak adlandırılır (Şekil 3).



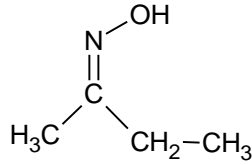
Anti-Benzaldoksim



Syn-Benzaldoksim

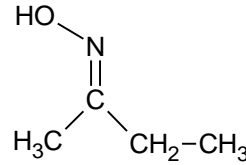
**Şekil 3.** Aldoksimlerin geometrik izomerleri

Keton türevi oksimlerin izomerleri adlandırılırken, ketonun adlandırılışında referans olarak kullanılan süstitüentün yeri dikkate alınır. Eğer süstitüent oksim grubunun OH grubu ile aynı tarafta ise syn-, farklı tarafta ise anti- izomer olarak adlandırılır (Bayır, 1994; Macit, 1996) (Şekil 4).



Anti-Etil metilketoksim

Syn-Metil etilketoksim



Syn-Etil metilketoksim

Anti-Metil etilketoksim

**Şekil 4.** Ketoksimlerin geometrik izomerleri

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

Dioksimlerin geometrik izomerleri arasındaki enerji farkı küçük olduğundan nadir olarak ayrı ayrı izole edilebilmektedirler. Syn- ve amphi- yapıları HCl ile reaksiyona girerek anti izomerlerinin tuzlarına dönüşürler. Dioksimlerde oksim grupları komşu

karbonlar üzerinde bulunuyorsa vic-dioksim olarak adlandırılır. Nitekim bu güne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic-dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız anti- ve amphi- yapısı ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan anti-yapısı izole edilebilmiştir (Bekaroğlu, 1990).

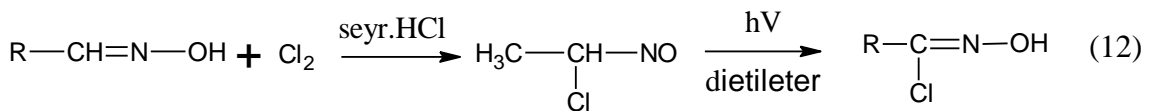
Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı yapı olan anti-yapı izole edilebilmiştir. Anti-yapılarda erime noktaları, syn- ve amphi- yapılarına göre daha yüksektir. Benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde anti-benzildioksim için 273 °C, syn-benzildioksim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

#### 1.1.1.5. Oksimlerin Önemli Reaksiyonları

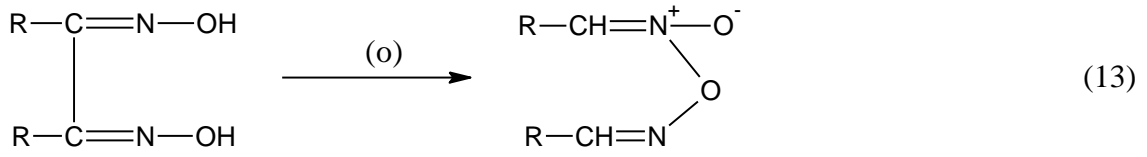
a) Oksimler kuvvetli mineral asitlerle tuzlarına dönüşürler (Gök, 1981). Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar; syn- ve amphi- izomerleri HCl ile anti- izomerlerine dönüşür (11).



b) Aldoksimlerin klorlanmasından kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit türevleri elde edilir (12) (Gök, 1981).



c) Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78 °C 'de oksitlendiğinde nitril oksitleri verir: vic-dioksimler ise oksitlendiklerinde furoksanları verir (13) (Gök, 1981).

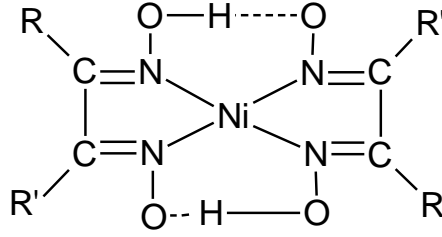


#### 1.1.1.6. Oksimlerin Kompleksleri

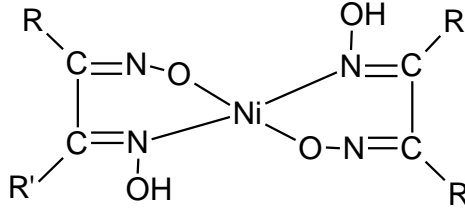
Oksimler geçiş elementleri ve alkali kanyonlar ile kompleks verirler; bunların kararlılığı oksim yapısına ve katyona bağlıdır. Bazı basit oksimler ile demir klorür'ün renk reaksiyonu verdiği bilinmektedir. Bunlar analitik kimyada çöktürme ve renk testinde önemli uygulama alanları bulmuşlardır. Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905'te Tschugaeff tarafından dimetilglioksimato Ni(II) (14) kompleksinin izole edilmesinden sonra başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerin kullanımını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini keşfeden kişidir.

Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu komplekslerin Tschugaeff tarafından izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur.

Bu yüzyılın başından itibaren vic-dioksimlerin Ni (II) ile verdikleri kompleksler büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Genellikle, vic- dioksimlerin anti- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Chakravorty, 1974; Gök, 1989), amphi-formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluşturur (Ertaş vd., 1987a; Gök ve Bekaroğlu, 1981) (Şekil 5-6). Fakat kompleksler bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genellikle baskınsa da bunun istisnalarıda vardır.



Şekil 5. Vic-dioksimlerin anti formlarının Ni(II) kompleksi



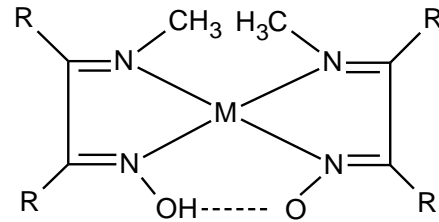
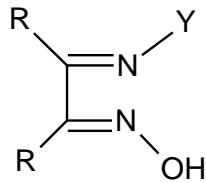
Şekil 6. Vic-dioksimlerin amphi formlarının Ni(II) kompleksi

### 1.1.1.7. Monooksimler

Monooksimler, asetaldoksim ( $\text{CH}_3\text{-CH=NOH}$ ) gibi yapılarında sadece bir tane oksim grubuna sahip olan bileşiklerdir. Oksim grubuna komşu diğer gruplar dikkate alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılmıştır (Chakravorty, 1974).

#### 1. 1. 1. 7. 1. İmin Oksimler

İmin oksimler karbonil oksimlerin Schiff bazlarıdır. Yapılarında hem azometin (imin,  $-\text{C}=\text{N}-\text{Y}$ ) hem de oksim ( $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ ) fonksiyonel grubu içerirler (Chakravorty, 1974).



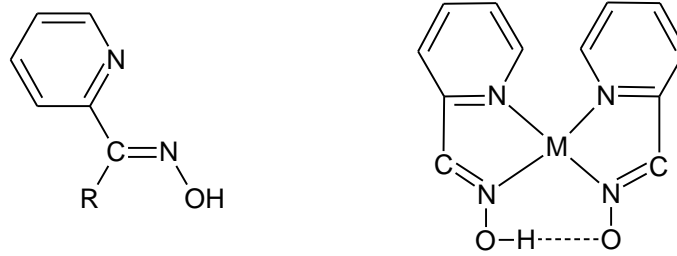
Şekil 7. İmin oksim ve metal kompleksi

İmin oksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki  $-\text{Y}$  grubuna göre değişiklik gösterir.  $\text{Y:CH}_3$  olması durumunda metal

atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve iki dişli ligand olarak davranır (Şekil 7) (Chakravorty, 1974).

### 1. 1. 1. 7. 2. Piridin Oksimler

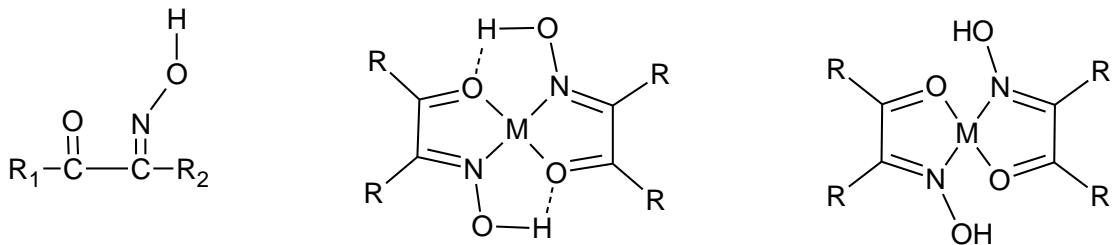
Piridin oksimlere örnek olarak 2-piridinaldoksım (R=H) ve onun süstitüe türevleri verilebilir. Bu bileşikler imin oksimler olarak düşünülebilir. Ancak iminoksimlerden farkı ligandın imin kısmının aromatik halkanın bir üyesi olmasıdır (Chakravorty, 1974). Bu ligandların metale bağlanmaları halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Şekil 8).



Şekil 8. Piridin oksimlerin ve metal komplekslerinin genel yapısı

### 1. 1. 1. 7. 3. Karbonil Oksimler

Karbonil oksimler, komşu karbonlar üzerinde karbonil ve oksim grubu bulunduran bileşiklerdir. Karbonil oksimler, geçiş metallere Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile (LH)<sub>2</sub>M şeklinde kompleksler oluşturur. Metale bağlanma karbonil oksijeni ve oksim azotu üzerinden gerçekleşir (Chakravorty, 1974) (Şekil 9).

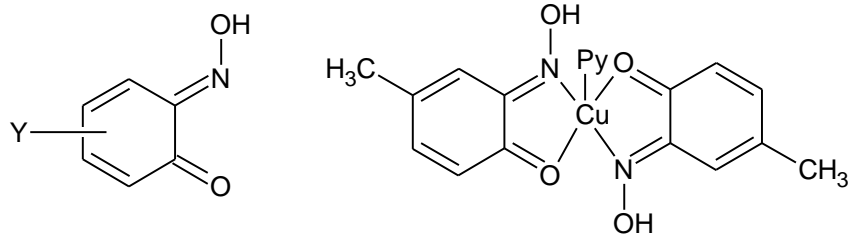


Şekil 9. Karbonil oksimler ve tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri



#### 1. 1. 1. 7. 4. Nitrozofenoller

Karbonil oksimlere benzeyen nitrozofenoller halkasal yapıda olan bileşiklerdir. Cu(II) ile tetrahedral yapıda kompleks oluştururlar. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan komplekslerin kare piramidal yapıda oldukları X-ışınları analizi ile belirlenmiştir (Chakravorty, 1974) (Şekil 10).

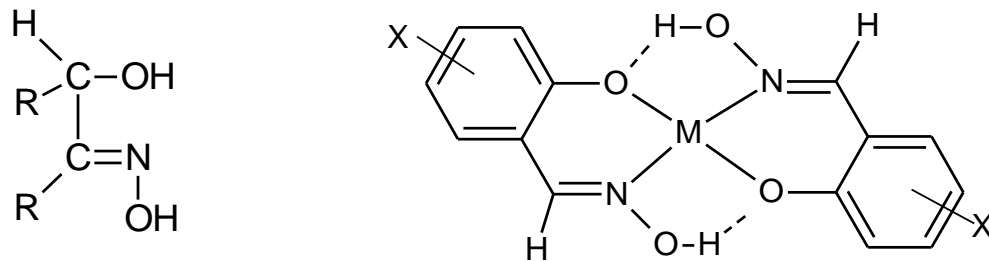


Şekil 10. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)(Y=H, CH<sub>3</sub>...)

#### 1. 1. 1. 7. 5. Hidroksi Oksimler

Yapılarında oksim grubuna komşu karbon atomuna bağlı -OH bulunduran bileşikler hidroksi oksimler olarak sınıflandırılırlar.

İki dişli ligand olarak davranan bu tür ligandlar, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty, 1974) (Şekil 11).



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

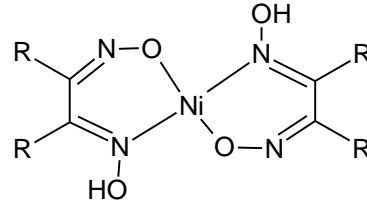
X=Alkil, halojen, NO<sub>2</sub>

Şekil 11. Hidroksi oksimlerin ve metal komplekslerinin genel yapısı

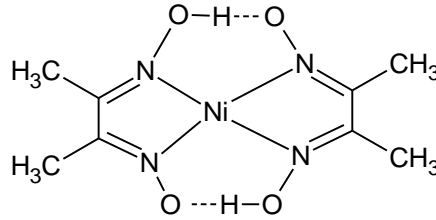
### 1.1.1.8. Dioksimler

Dioksimler yapılarında iki tane oksim grubu bulunduran bileşiklerdir. Eğer oksim grupları komşu karbonlar üzerinde bulunuyorsa bu tür oksimlere vicinaldioksim kısaltılması ile oluşan vic-dioksim adı verilir.

Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin anti- ve amphi- durumunda olmasına bağlı olarak, farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların anti-formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır. Amphi-dioksimler ise, Ni(II)' e N ve O atomları üzerinden bağlanırlar ve sarı yeşil renkte kompleksler verirler (Deveci, 2006) (Şekil 12-13).



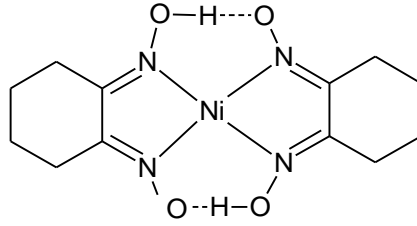
Şekil 12. Amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 13. Anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

### 1. 1. 1. 10. 1. Halkalı Dioksimler

Nioksim olarak bilinen siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi, kırmızı renkli olup, diyamagnetik özellik gösteren kare düzlem yapıdadır. Ni(II) iyonu azot atomları üzerinden bağlanmış olup, komplekste metal ligand oranı 1:2 dir(Meyer vd., 1969) (Şekil 14).

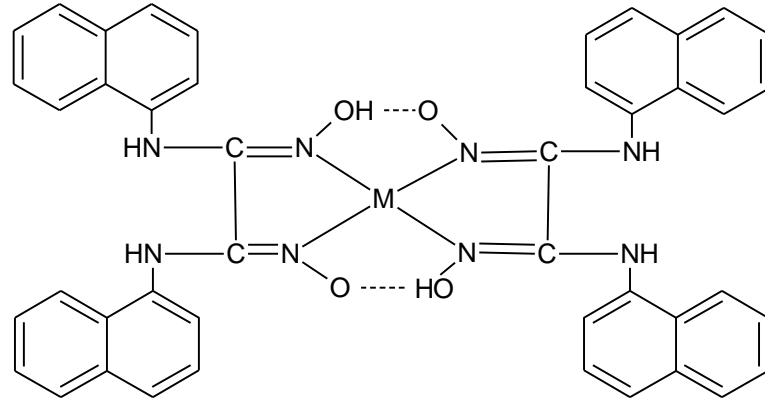


**Şekil 14.** Siklohegzanondioksimin Ni(II) kompleksi

### 1. 1. 1. 10. 2. Halkalı Olmayan Dioksimler

Bu bileşikler; kloro ve dikloroglioksimin;  $-NH_2$ ,  $-SH$  ve  $-OH$  gibi grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilirler.

Komplekslerin her iki türünde de metal ligand bağlanmaları azot atomları üzerinden olup, iki hidrojen bağı teşekkülü ile birlikte kare düzlem yapı oluşturmaktadır (Deveci, 2006) (Şekil 15).



**Şekil 15.** N,N' -bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi

### 1.1.1.9. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan sayısı artırılmasında, ilaç sanayinde (Li vd., 2002), boyar maddelerde ara ürün olarak (Koraiem vd., 2006), değerli metallerin geri kazanılmasında, böcek ilaçlarında,

hormonlarda, UV-stabilizatörlerinde kullanılmaktadır. Laboratuvarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır.

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

Ayrıca oksimler antidepressan etkilerinin yüksek olması nedeniyle psikiyatri alanında da kullanılmaya başlanmıştır (Yakuphanoglu ve Şekerci, 2005). Bununla birlikte oksim türevlerinin HIV-1 Protease inhibisyonu için yapılan denemelerden de olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Komai vd., 1997).

Geçiş metal komplekslerinin anti tümör etkilerinden dolayı kanser araştırmalarında kullanılabildikleri belirtilmiştir (Bayır, 1994; Macit, 1996).

Oksim ligand ve kompleksleri; tripanosoidlerin oluşturduğu protozoal hastalıklarının ve verem hastalığının tedavisinde, tansiyon düşürücü, bakteri ve mantar öldürücü, bölgesel anestetik, kan pıhtılaşmasını önleme, merkezi sinir sistemini orta derecede etkileme özelliklerinden dolayı eczacılıkta kullanılmaktadır (Petukhov vd., 1997; Sevagapandian vd., 2000; Srivastava vd., 1997).

Ayrıca oksimlerin kobalt kompleksleri kobaloksimler olarak adlandırılırlar ve B12 vitamin sistemi için model bileşikler olarak kullanılırlar (Chakravorty, 1974; Karaböcek ve Karaböcek, 1988; Dreos vd., 1996).

### 1.1.1.10. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

#### 1. 1. 1. 10. 1. UV-Vis. Spektrumları

Oksimlerin UV-Vis spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir. Benzen-1,2-bis(aminoglioksim) için etil alkolde 280, 255 ve 245 nm'lerde absorpsiyon bandları gözlenmesine karşılık, dimetilformamid içinde Cu(II) kompleksi 360, 288 ve 269 nm'lerde ve Ni(II) kompleksi ise DMF'de 448, 380, 343 ve 268 nm'lerde absorpsiyon pikleri vermektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). UV-Vis spektrumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ipuçları veren d-d geçişlerinin absorpsiyon şiddetlerinin düşük, oksimlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayırt edilmeleri oldukça güçleşmektedir.

#### 1. 1. 1. 10. 2. IR Spektrumları

Oksimlerin karakteristik IR titreşimleri O-H, C=N, ve N-O titreşimleridir. IR spektrumlarında C=N gerilmesi  $1665-1600 \text{ cm}^{-1}$  aralığında şiddetli bir pik, N-O titreşimi ise  $940-885 \text{ cm}^{-1}$  aralığında şiddetli veya orta şiddetli veya orta şiddette bir pik olarak görülür. O-H titreşim bandı ise  $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenir (Macit, 1996; Özcan, 1985).

Kloroglioksim ve dikloroglioksimin uygun aminlerin etkileştirilmesi ile oluşan vic-dioksimlerin IR spektrumlarında, süstitüe anilin bileşiklerinin  $\text{NH}_2$  grubuna ait  $3550-3320 \text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen çift pik kaybolur ve  $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$  civarında N-H titreşimine ait tek bir pik ortaya çıkar ve bu pik bazen aynı bölgede O-H bandı ile çakışık halde görülebilir. Bu ligandların kare düzlem Ni(II), Cu(II) ve oktahedral Co(II)

komplekslerinin IR spektrumlarında ise liganda ait O-H titreşim bandları kaybolurken, 1860-1690  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ligandlar arasında hidrojen bağı ile oluşan  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  köprü titreşimi, 1750-1650  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülürken bazen C=N titreşim bandının altında omuz şeklinde ortaya çıkabilir. Co(II) komplekslerinde  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerine ait yayvan bandlar 3550-3320  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülür. Komplekslerde C=N titreşiminin N,N-metal koordinasyonu ile liganda göre daha düşük frekansa, N-O titreşiminin ise farklı frekanslara kaydığı belirtilmiştir. N-O titreşimi kompleks oluşumu ile yüksek veya düşük frekansa kayabilmektedir (Macit, 1996; Sevindir ve Mirzaoğlu, 1994).

Karbonil oksim ligandları oksim grubuna komşu bir karbonil grubu bulundurlar ve metal atomuna karbonil oksijeni (C=O) ve oksim azotu (C=N) ile ya da karbonil oksijeni (C=O) ve oksim oksijeni (C=N-O) ile bağlanırlar (Chakravorty, 1974; Uçan vd., 1988). Komplekslerin IR spektrumunda serbest ligandın 1700-1650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen C=O ve 1665-1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen C=N gerilme titreşimleri daha düşük frekansa kayarken, oksim oksijeni metale bağlandığında N-O titreşimi düşük frekansa, bağlanmadığında ise yüksek frekansa kayar (Natarajan ve Hussain, 1981). M-N ve M-O gerilme titreşimleri sırasıyla 400-700  $\text{cm}^{-1}$  ve 300-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında zayıf pikler olarak görülürler (Mostafa vd., 1984; Emam vd., 1994).

### 1. 1. 1. 10. 3. $^1\text{H}$ -NMR Spektrumları

Monooksim  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında O-H protonuna ait tek pik 9-13 ppm aralığında gözlenir (Macit, 1996).

Vic-dioksimlerin anti-, sin- ve amphi- geometrik izomerlerinde OH protonlarının kimyasal çevrelerinin farklı olmasından dolayı  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları da farklılık gösterir.

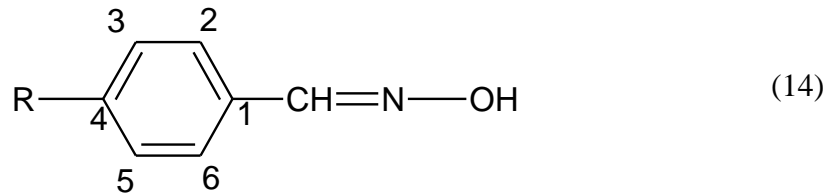
Anilin veya türevlerinin diklorogliksim ile etkileştirilmesi ile elde edilen simetrik vic-dioksimlerin anti- izomerlerinde OH protonları aynı kimyasal çevreye sahip olduklarından 10 ppm üzerinde tek pik verir. Amphi- izomerlerde OH gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan, sin-

izomerlerde ise komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki pik gözlenir. N-H protonu ise 8-9 ppm aralığında tek pik olarak gözlenir.

Anilin ve türevlerinin klorogliksim, klorometilgliksim ve klorofenilgliksim ile etkileştirilmesi ile elde edilen asimetrik vic-dioksimlerde oksim protonları farklı kimyasal çevreye sahip olduğundan, O-H protonları için  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında 9-13 ppm aralığında iki pik görülür. Amit oksim O-H protonu, amit oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin etkisi ile yüksek alanda, diğer oksim protonu ise düşük alanda rezonansa gelir. N-H protonu ise 8-9 ppm aralığında gözlenir (Macit, 1996).

#### 1. 1. 1. 10. 4. $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

$\text{C}=\text{N-OH}$  grubu karbonuna ait  $^{13}\text{C-NMR}$  pikleri mono oksimler için 145–165 ppm arasında (Silverstein vd., 1981), aminogliksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertuş vd., 1987a). Gordon ve arkadaşları tarafından sentezlenen bazı anti-oksim ve oksim eterleri için  $^{13}\text{C-NMR}$  değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Bu bileşiklerde  $\text{C}=\text{N-OH}$  için  $^{13}\text{C-NMR}$  piklerinin 140–150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir (14).



**Tablo 1.** Oksim ve oksim eterlerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  değerleri (ppm) (Gordon vd., 1984).

R	R	C=NOH	C-1	C-2-6	C-3-5	C-4
H	...	145,54	130,71	128,00	129,25	130,33
Cl	...	144,24	131,67	129,19	129,11	143,92
OMe	54,93	145,28	123,77	132,26	113,38	160,13
CO <sub>2</sub> Me	51,89	144,52	134,42	129,23	130,16	134,42

### 1. 1. 1. 10. 5. Manyetik Duyarlılık

Manyetik duyarlılık ölçümleri ile hesaplanan manyetik moment büyüklükleri yardımıyla geçiş metallerinin oksim komplekslerinin elektronik konfigürasyonları, bağlanma mekanizmaları ve ligand alan parametreleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu teknik pek çok Ni(II) yüksek ve düşük spin komplekslerinin teşhisinde kullanılmıştır. Manyetik suseptibilite ölçümü ile hesaplanan manyetik moment değerleri yardımı ile halojen içeren 2-hidroksi-asetofenon oksim Co(II) kompleksinin 3-kloro türevinin yüksek ve düşük spin yapılarının tanımlandığı belirtilmiştir (Keeney ve Asare, 1984) . Metal-oksim komplekslerinin yapı analizinde manyetik suseptibilite ölçümünün kullanılmasına bir diğer ilginç örnek de Cu(II)-asiloin oksim sistemidir. Bu kompleks amorf yapısı ve organik çözücülerin büyük bir kısmında çözünmemesi nedeniyle X-ışını ve molekül ağırlığı tayin yöntemleriyle sağlıklı bir şekilde analiz edilememektedir.

Manyetik suseptibilite ölçümleri bu tür komplekslerin oda sıcaklığında 0,74-0,80 BM arasında manyetik moment değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. Bu sonuçlar, organik polimer komplekslerini katalizleyen bakır atomları arasında anti ferromanyetik etkileşimlere dikkati çekmektedir. Her oksijen atomunun iki bakır atomu arasında köprü olduğu ve komsu oksim ligandının metale tesiri ile koordinasyonun mümkün olduğu yapılar tespit edilmiştir. Pek çok geçiş metalinin oksim komplekslerinde ölçülen manyetik moment değerleri farklı yapılar arasında çok küçük değişimler göstermektedir. Örneğin; Cu(II) oksim kompleksleri için 1,7-1,8 BM arası manyetik moment değeri hem kare düzlem, hem de tetragonal simetrideki yapıyı karakterize etmektedir, çünkü 1,9-2,2 BM'luk manyetik moment değeri tetrahedral yapıyı işaret eder.

### 1. 1. 1. 10. 6. X-Işınları

Geçiş metallerinin oksim komplekslerinin yapı analizinde X-ışınları analizi yöntemi literatürde özellikle salisdoksim ligandları içeren komplekslere uygulanmıştır. Bağ uzunluklarının hesaplanması ile bu tür komplekslerin çoğunun trans- ve kare düzlem yapıda oldukları, kuvvetli molekül içi hidrojen köprüleri oluşturdukları anlaşılmıştır. Bununla beraber metal atomu, oksim azotu ve oksim



oksijeninin fenil gruplarının yer aldığı iki paralel düzlem arasında koltuk şeklinde olduğu ve oluşan tüm komplekslerde uzaklığının  $0,05-0,13^{\circ}\text{A}$  olduğu rapor edilmektedir (Keeney ve Asare, 1984). Kovalent yarıçap ve elektronegatiflik değerlerini göz önüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları (C=N) için  $1,27 \text{ \AA}$ , (N-O) için ise  $1,44 \text{ \AA}$  dır. Oksimlerde (C=N) bağı için ölçülebilen değerler genellikle  $+0,02 \text{ \AA}$  luk bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterir.

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

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

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. X-ışınları analizi ile iki oksijen atomu arasındaki uzaklık  $224 \text{ pm}$  olarak ölçülmüştür. Bu tür komplekslerde C=N ve N-O bağ uzunlukları sırasıyla,  $130 \text{ m}$  ve  $134 \text{ pm}$  olarak bulunmuştur. Bu değerler serbest oksim ligandlarıyla karşılaştırıldığında, N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonucu oldukça kısaldığı, C=N bağ uzunluğunun ise pek fazla değişmediği görülmüştür.

### **1.1.2. Schiff Bazları (İminler)**

#### **1.1.2.1. Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgi**

Genel formülü  $\text{R-C=N-R}_1$  olan schiff bazları (iminler) ilk olarak 1860 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından, primer aminlerin aldehit ve ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. Schiff bazlarının koordinasyon kimyasında

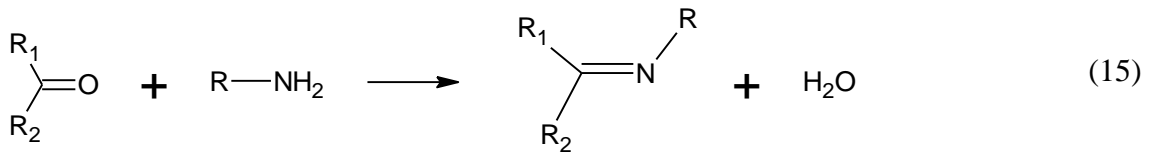
ligand olarak kullanılması ise ancak 1930 yılında Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir. schiff bazlarının ilk defa ligand olarak kullanılması Analitik Kimya ve Koordinasyon Kimyası açısından önemli bir olaydır. Çünkü o zamana kadar sadece NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> ve CN- gibi küçük molekülü maddeler ligand olarak kullanılmaktaydı (Gündüz, 1998).

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip Schiff bazları oluştururken, bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan schiff bazı elde edebilmek için; katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir.

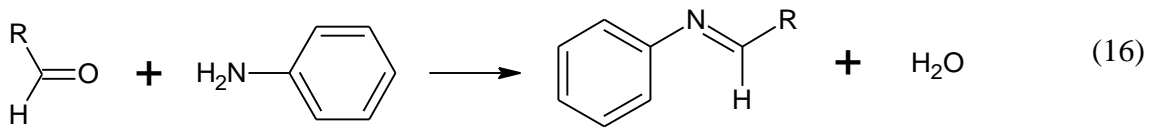
### 1.1.2.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; Salisilaldehit, β-diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehid, piridin-2-aldehid, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminoprinler, alkil aminler ve amino asitlerdir. Schiff bazların sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Aşağıda bir kısım amin bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarına örnekler verilmiştir:

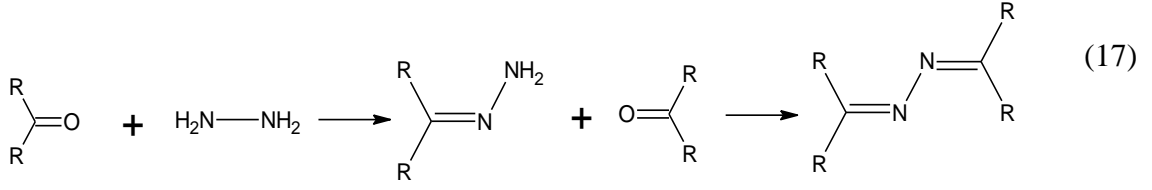
*Primer Bir Aminde Meydana Gelen İminler (15):*



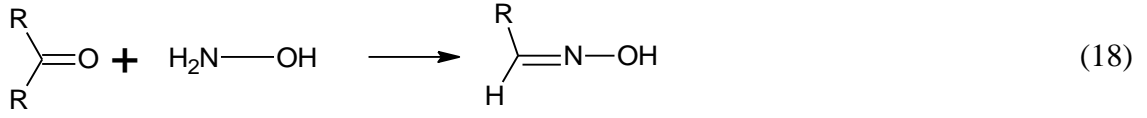
*Anilinden Meydana Gelen Aniller (16):*



*Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler (17):*



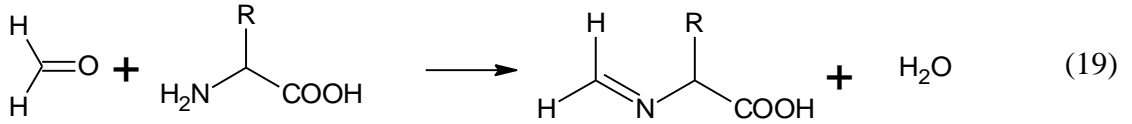
*Hidroksil Amininden Meydana Gelen Oksimler(oksi-iminler) (18):*



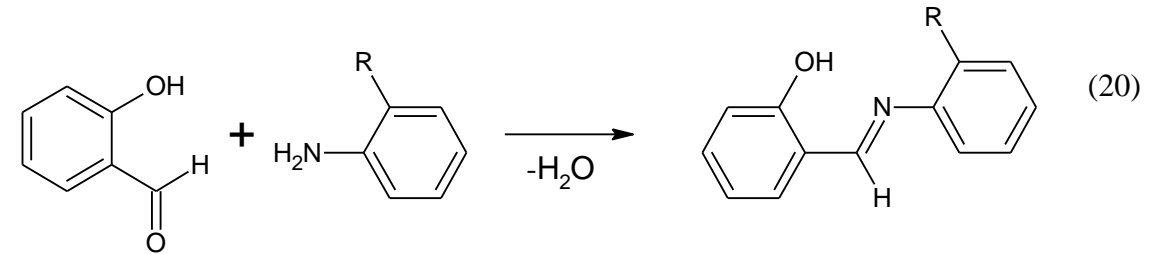
Bu oksimler, aldehitden meydana gelmişlerse aldoksim, ketondan türemişler ise ketoksim adını alırlar.

*Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler:*

Schiff bazları, aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da meydana gelirler (19).



*Süstitüe Aromatik Aminlerden Türeyenler:*



R süstitüenti –OH içeren gruplardan halojenlere, –COOH grubundan azot içeren gruplara kadar geniş bir spektrumda değişebilmektedir. Ayrıca birden fazla süstitüent içeren aromatik aminler de çokça kullanılmaktadır (20).

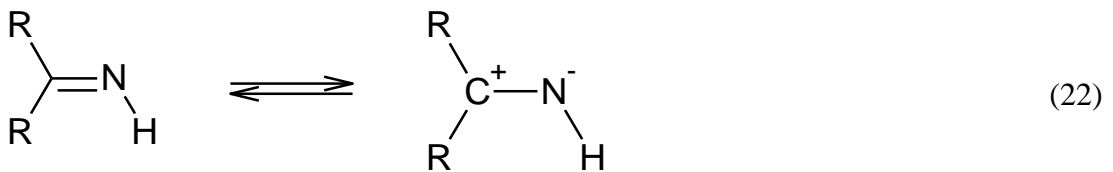
*Diaminlerden Türeyenler:*



Bu bölümde en popüler Schiff bazlarından biri olan salen yer alır. Etilendiaminden türeyen salen'in alifatik poliaminlerden türeyen birçok homolog bileşii sentezlenmiştir (21).

### 1.1.2.3. Schiff Bazlarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

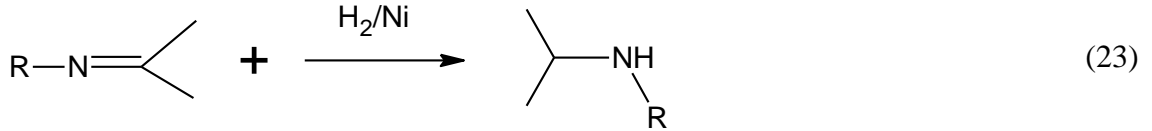
C=N çift bağı etrafındaki dönmenin C=C çift bağındakine göre kolay olması stereoisomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır (22).



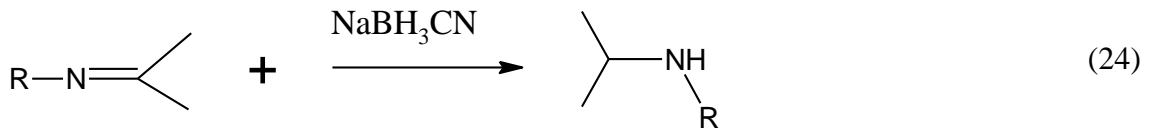
Fakat Schiff bazlarının stereoisomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağı karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması, azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böylece stereoisomerler izole edilebilirler (Turan, 2003).

#### 1.1.2.4. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

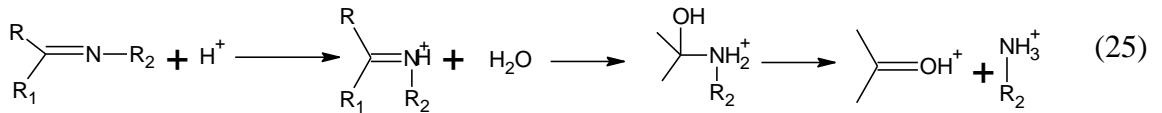
a) İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur (23).



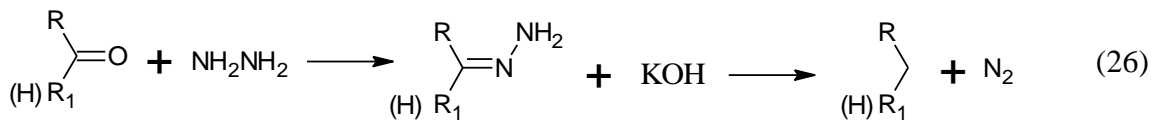
b) İmin bileşiklerine metalhidrür olan sodyumsiyano borhidrür( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) katılınca imin indirgenir ve sekonder amin oluşur (24).



c) Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinden karbonil grubu ve amonyum oluşur (25).

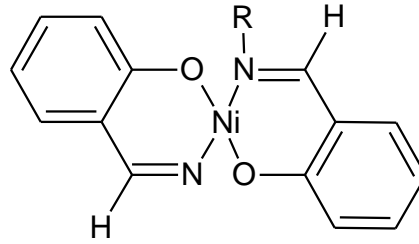


d) Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılır. Reaksiyon sonucunda alkan ve azot gazı oluşur (26).



### 1.1.2.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

-C=N- bağının en karakteristik özelliklerinden biri metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu bağın diğer bir özelliğide, eşleşmemiş bir elektron taşıyan bir metal iyonuyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmasıdır. Fakat azot atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronlar kararlı bir yapının oluşması için yeterli değildir. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beşli veya altılı şelat halkası meydana getirsin (Köksal, 1999). Bunlara en iyi örnek Salisilaldoksim kompleksleridir. Bu kompleksler suda çok az çözünür (Şekil 16).



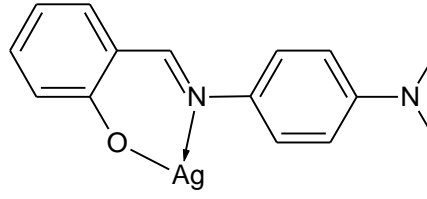
Şekil 16. Salisilaldoksim kompleksi

#### 1.1.2.4.1. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazı metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

##### a) N-O Tipi Schiff Bazları

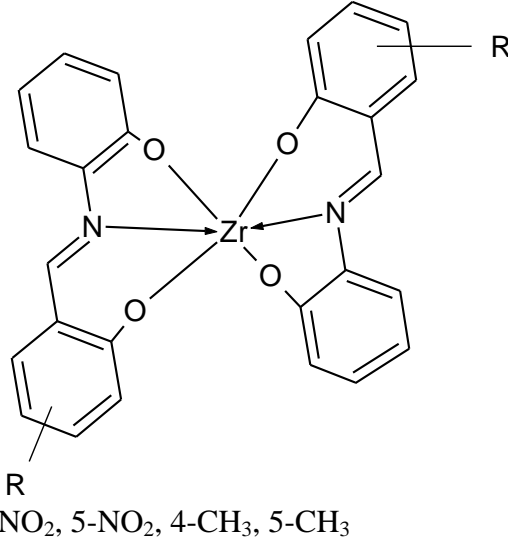
Salisialdehit ile p-N,N'-dimetilanilinün oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve Ag<sup>+</sup> iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Şekil 17).



**Şekil 17.** N-O tipi schiff bazı

### b) O-N-O Tipi Schiff Bazları

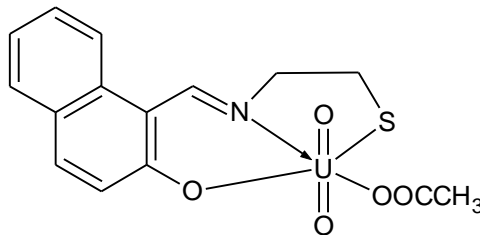
o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Nath ve Yadav, 1995) (Şekil 18).



**Şekil 18.** O-N-O tipi schiff bazı

### c) O-N-S Tipi Schiff Bazları

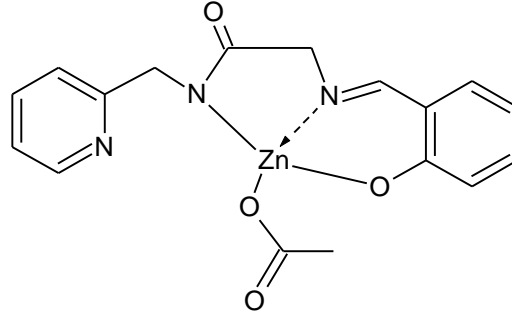
2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli ve bazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Syamal ve Singhal, 1981) (Şekil 19).



**Şekil 19.** O-N-S tipi schiff bazı

#### d) N-N-O Tipi Schiff Bazları

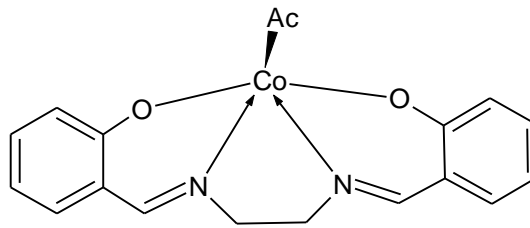
N-(glisil)- $\alpha$ -pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- $\alpha$ -pikolil bileşiğinin bir  $Zn^{2+}$  tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Yüksel ve Bekaroğlu, 1982) (Şekil 20).



Şekil 20. N-N-O tipi schiff bazı

#### e) O-N-N-O Tipi Schiff Bazları

Süstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salendir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondenzasyon ürünü olan salen, Co(II) ile asetohidrato-N,N' etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de Şekil 21'de gösterildiği gibi kompleksler oluşturabilir.

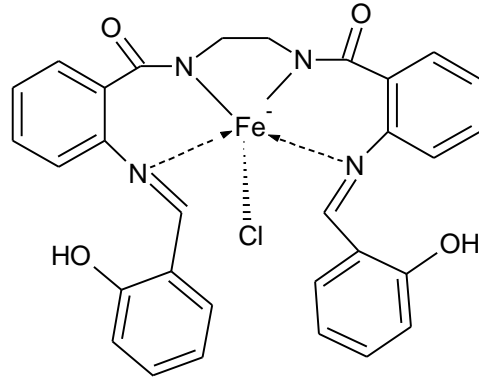


Şekil 21. O-N-N-O tipi schiff bazı

#### f) N-N-N-N Tipi Schiff Bazları

Bu gruba N,N'bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Şekil 22'de gösterildiği gibi Fe(II) kompleksi örnek olarak verilebilir.

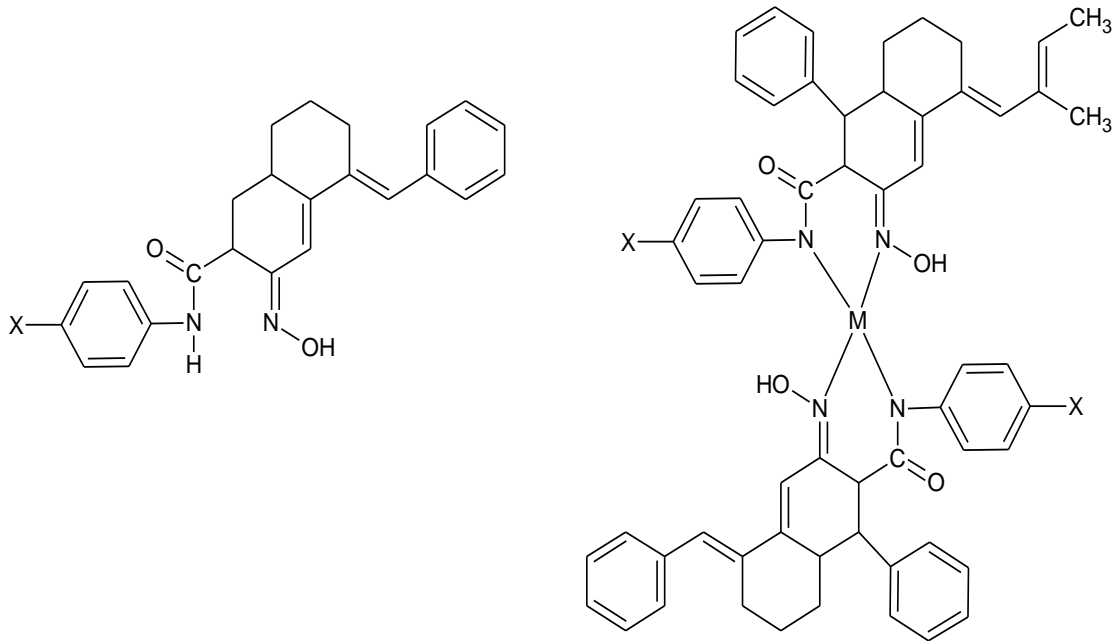




Şekil 22. N-N-N-N tipi schiff bazları

## 1.2. Literatür Özeti

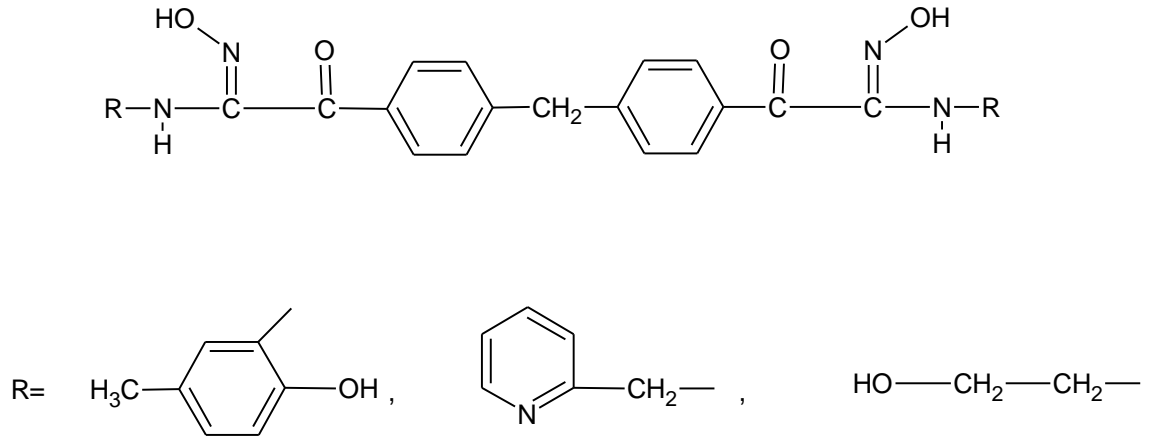
Sevagapandian ve arkadaşları (Sevagapandian vd., 2000), yapısı Şekil 23'de verilen karbonil oksim ligandını sentezlemişlerdir. Karboniloksim ligandlarının zayıf ligantlar oldukları ve karbonil grubuna komşu amid grubu bulunduruyorsa metale amid azotu ve oksim azotu üzerinden bağlandığını belirtmişlerdir.



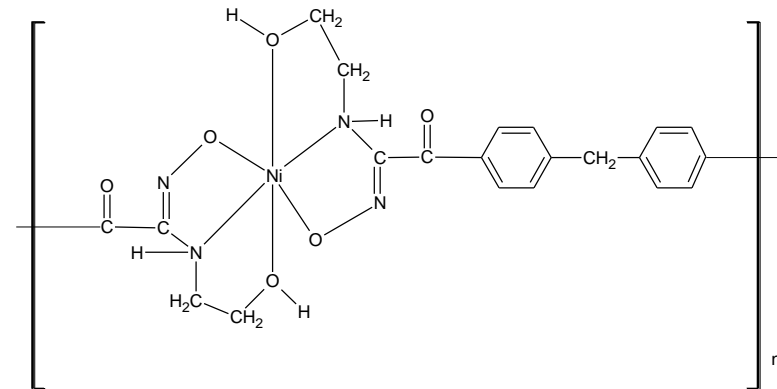
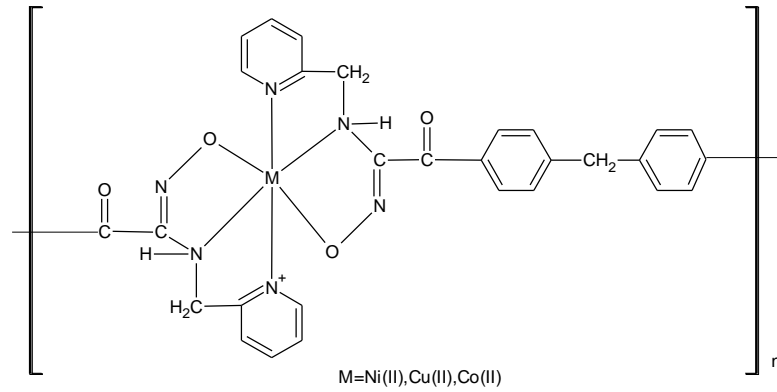
Şekil 23. Amid grubu içeren karbonil oksim ligandları ve metal kompleksleri

Karipçin ve arkadaşları (Karipçin vd., 2002), karbonil grubunun yanında oksim grubuna komşu amid grubunda bulunduran karbonil ligantlarında metale bağlanmanın oksim oksijeni ve amid azotu üzerinden gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Bu ligantların

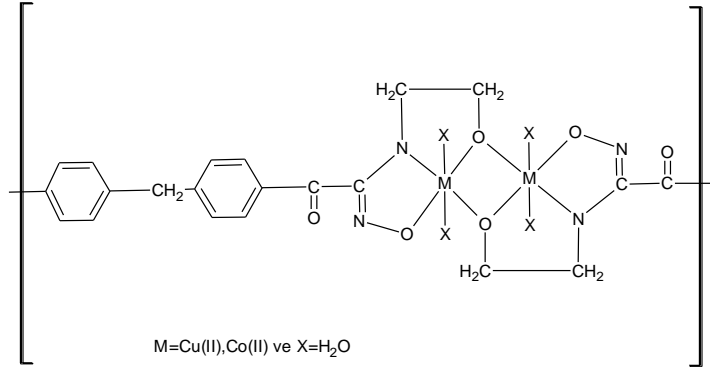
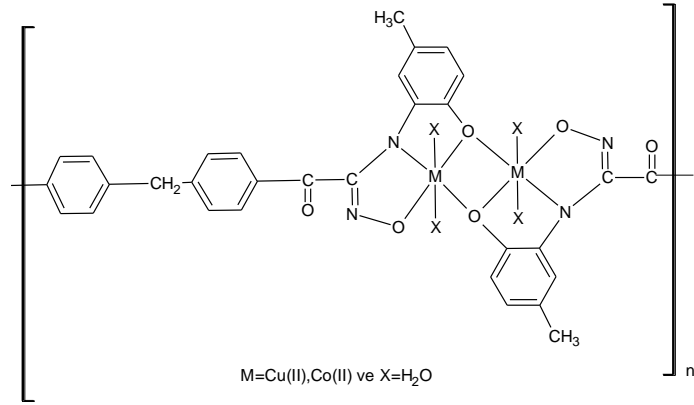
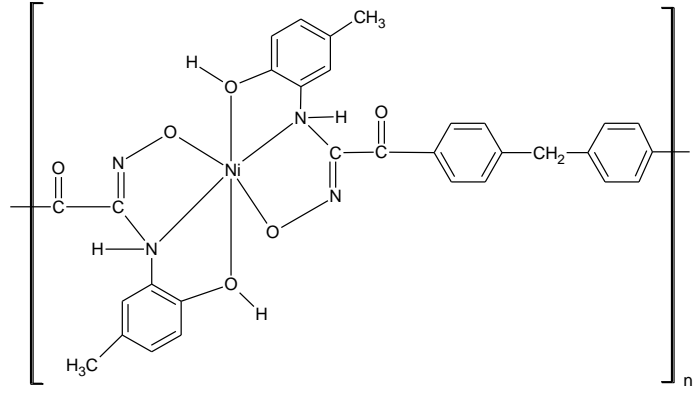
yapıları Şekil 24' de, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile oluşturdukları kompleksler için önerilen yapılar Şekil 25' de gösterilmiştir.



Şekil 24. Oksim grubuna komşu amid grubu içeren karbonil oksim ligandları



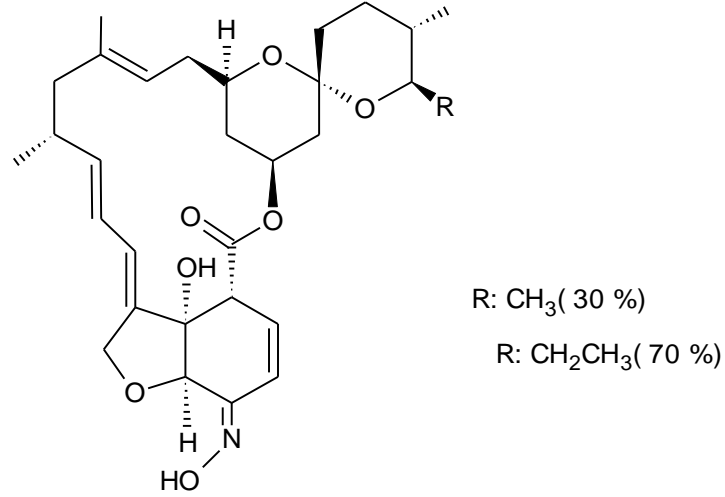
Şekil 25 . Oksim grubunda komşu amid grubu bulunduran karbonil oksim kompleksleri



**Şekil 25 (devam).** Oksim grubunda komşu amid grubu bulunduran karbonil oksim kompleksleri

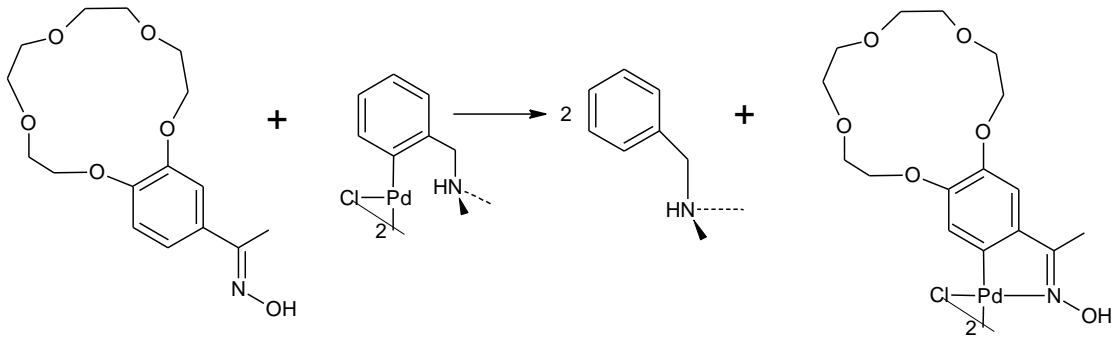
Karipçin ve arkadaşları (Karipçin vd., 2002), Şekil 24’de yapıları gösterilen karbonil oksim ligandlarının Şekil 25’de gösterilen komplekslerinde oksim grubuna komşu amid grubunun kompleksleşmeye katılırken karbonil grubunun koordinasyona katılmadığını ve metale bağlanmanın oksim azotu ile amit azotu üzerinden gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Bu durumu IR spektrumlarında karbonil grubuna ait titreşim frekansının serbest liganta göre komplekslerde yüksek frekansa kayması veya değişmemesiyle açıklamaktadırlar.

Brad ve arkadaşları (Hayes, vd., 2015), Avrupadaki 2339 köpekten 238 tanesinde Nematod (asalak bağırsak kurtları) barındırdığını ileri sürmüşlerdir ve nematodlardan kurtulmak amacıyla Trifexis adlı ilacı geliştirmişlerdir (Şekil 26).

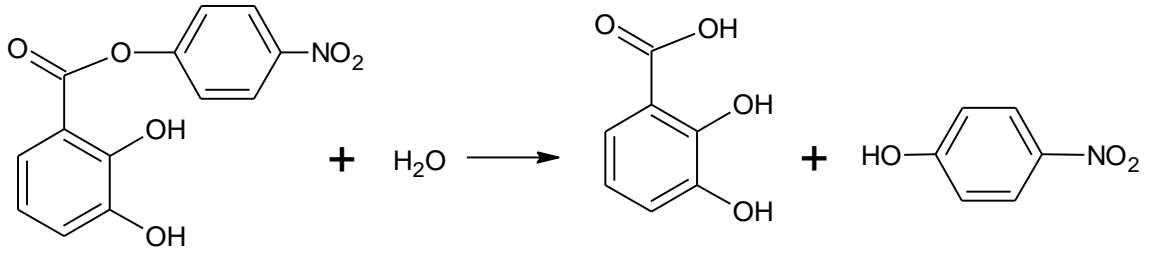


Şekil 26. Trifexis'in kimyasal yapısı

Bezoudnova ve arkadaşları (Bezoudnova and Ryabov 2001) sentezledikleri oksim türevi Pd(II) kompleksinin 4-nitrofenil 2,3 dihidroksibenzoat bileşiğinin hidrolizine olan kataliz etkisini incelemişlerdir ve sentezlenen kompleksin hidroliz hızını 120 kat artırdığını bulmuşlardır (Şekil 27-28).

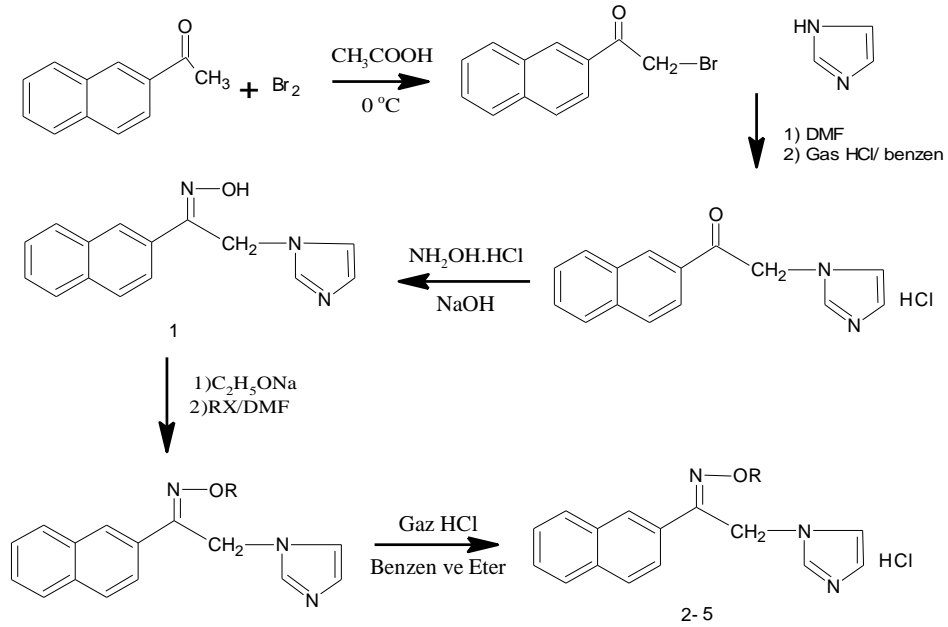


Şekil 27. Pd(II) kompleksinin 4-nitrofenil 2,3 dihidroksibenzoat bileşiğinin hidrolizi



**Şekil 28.** 4-nitrofenil 2,3 dihidroksibenzoat bileşiğinin hidrolizi

Karakurt ve arkadaşları, (Karakurt, vd., 2001.) antikonvülsan ve antimikrobiyal aktivite göstermesi beklenen 12 yeni oksim eter türevi bileşik sentezlemişlerdir. Antikonvulsant etkiye sahip nafimidon ile hidroksil amin hidroklorürün tepkimesinden oksim türevi bileşik elde edilmiş, daha sonra çeşitli alkilhalojenürler ile oksimin o-alkilasyonundan oksim eterler elde edilmiştir. Nörolojik bozukluklar NIH ASP uygun rotorod toksisite testi ile, antikonvülsan aktivitesi maksimal elektroşok (MES) ve deri altı Metrazol (SCM) nöbet testleri ile tespit edilmiştir. O-alkil substitüe bileşikler (2-5) o-arilalkil substitüe bileşiklere göre biyolojik açıdan daha aktif oldukları bulunmuştur (Şekil 29).



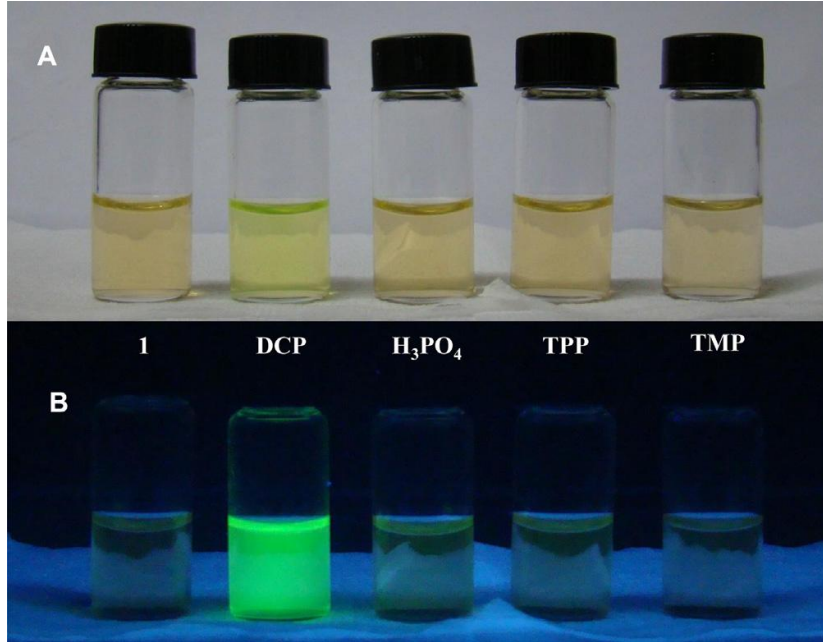
**Şekil 29.** Nafimidone oksim ve alkil halojenür ile oksim O-alkilasyonuyla oksim eterlerinin sentezi. R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

SARİN, SOMAN, TABUN, DCP gibi organofosfor bileşikleri kimyasal sinir ajanları olarak kullanılmaktadır. Bu organofosfor bileşikleri vücuda girdiğinde toksik etki gösterir ve enzimleri bloke ederek bir iki dakika içinde asetilkolin esteraz enzimini





Şekil 33. 3 numaralı bileşiğin floresans etkisi (a) 1 nolu bileşik (b) 3 nolu bileşik



Şekil 34. (A) görünür ve (B) floresans (365 nm Lex) 1 (10 mM) ve görüntüler HEPES tamponunda fosfatların 1000 eşdeğer (0.10 M, pH 7.4) bulunması.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

**Tablo 2.** Çalışmada kullanılan cihazlar ve özellikleri

Cihaz	Özellik
Erime noktası tayin cihazı	Stuart SMP30
IR spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100
UV/vis spektrofotometresi	Perkin Elmer Lambda 35
NMR spektrofotometresi	Agilent Technologies 400/54 400 MHz
Kütle spektrometresi	Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max H-ESI MS/MS Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS, GYTE
Manyetik duyarlılık	Sherwood MKI
X-ışınları difraktometresi	Bruker, Ondokuz Mayıs Üniversitesi

### 2.2. Kimyasallar

2-Hidroksi-1-naftaldehit, çinko(II) perklorat (Sigma Aldrich), ; 2,3-Bütadion monooksim (Alfa Aesar), ; bakır(II) klorür, nikel(II) klorür, bakır(II) perklorat, hidrazin hidrat, mutlak etanol, kloroform, DMF, D<sub>2</sub>O, DMSO-d<sub>6</sub>, dietileter, petrol eteri Merck firmasından temin edildi. (2*E*,3*E*)-3-hidraziniliden-*N*-hidroksibütan-2-imin literatüre uygun olarak sentezlendi (Mostafa vd., 1983).

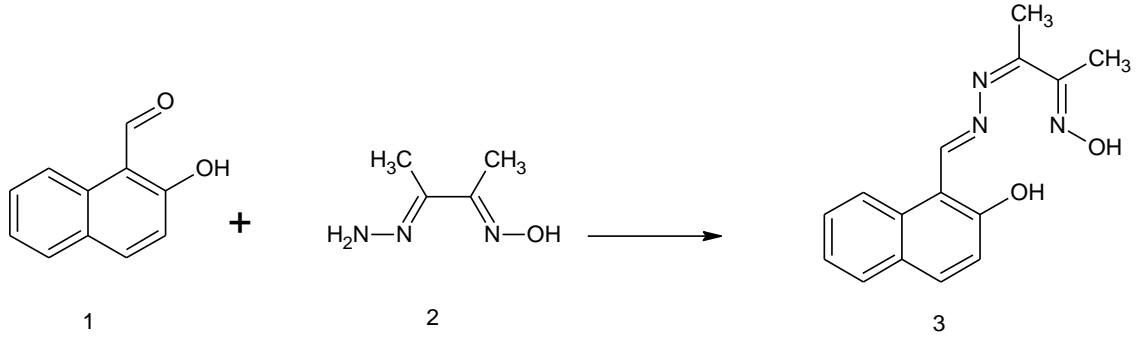
### 2.3. Deneyler

#### 2.3.1. 1-((*Z*)-{(2*E*)-((3*E*)-3-(hidroksiimino)bütan-2iliden)hidraziniliden}metil) naftalen-2-ol, H<sub>2</sub>L (3)'ün Sentezi

Oksimhidrazon (0,2468 g; 2.14 mmol) 40 mL mutlak etanolde çözüldü ve üzerine 40 mL mutlak etanolde çözünmüş 2-hidroksi -1-naftaldehit (0,369 g; 2.14 mmol)



çözeltisi ilave edildi. Geri soğutucu altında 40 °C deki yağ banyosunda reaksiyon başlatıldı. 1 saat içinde sarı renkli ürün çöktü. Ürün etilalkol ve petrol eterinde yıkandı. Etüvde 50 °C de kurutuldu.

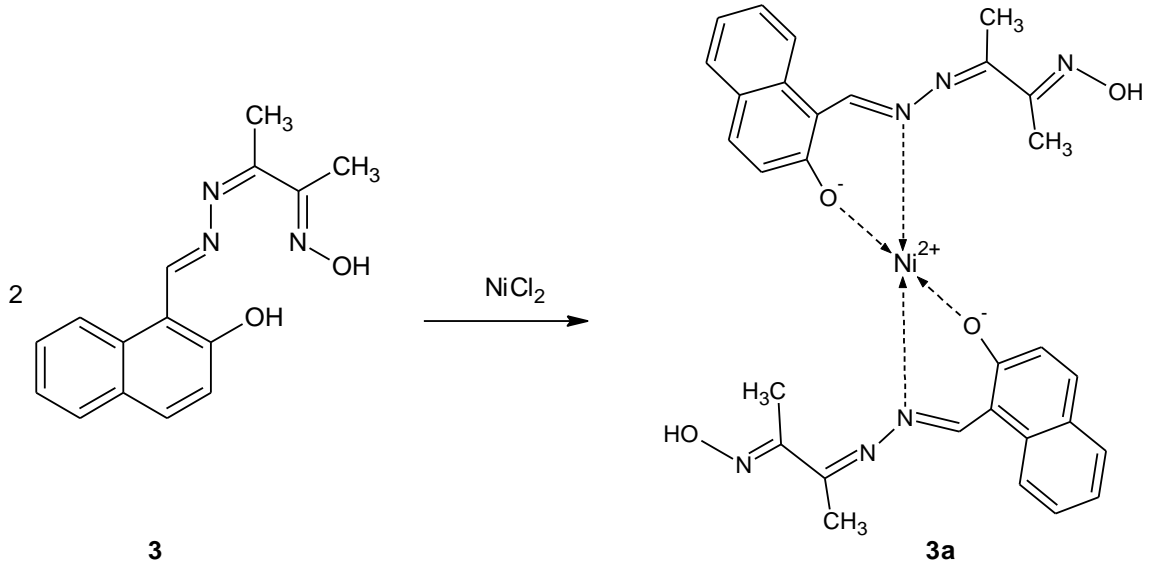


**Şekil 35.** 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2iliden)hidraziniliden}metil) naftalen-2-ol, H<sub>2</sub>L (3)'ün Sentezi

### 2.3.2. 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2iliden)hidraziniliden}metil) naftalen-2-ol, H<sub>2</sub>L (3)'ün Metal Komplekslerinin Sentezi

#### 2.3.2.1. (Ni(HL)<sub>2</sub>), (3a) Kompleksinin Sentezi

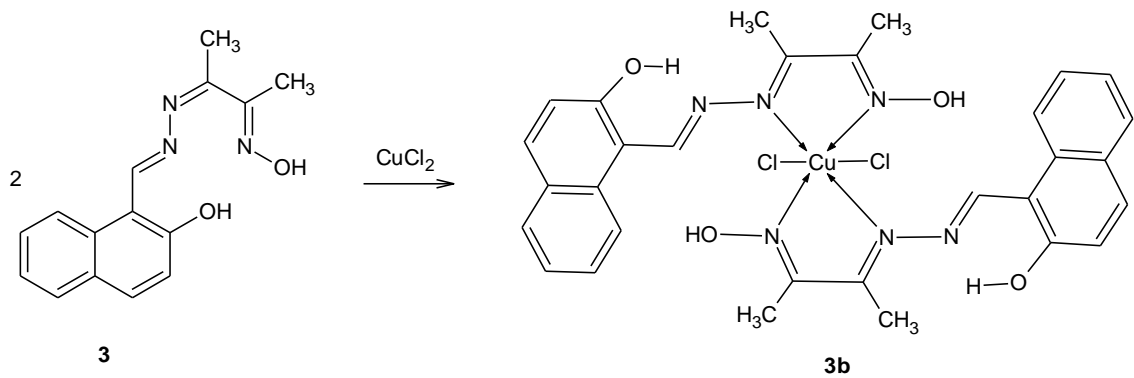
H<sub>2</sub>L (3) ligandı (0.1 g; 0.37 mmol) 40 mL kloroformda, NiCl<sub>2</sub> (0.0481g; 0.37 mmol) az miktarda mutlak alkolde çözüldü ve bu iki çözelti birbirine karıştırıldı. Reaksiyon 0°C de soğutmalı banyoda vakum altında azot gazı ortamında gerçekleştirildi. Daha sonra koyu sarı renkli çözelti süzülüp süzüntüsü bekletildi ve kristallenme meydana geldi.



**Şekil 36.** (Ni(HL)<sub>2</sub>), (3a) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

### 2.3.2.2. (Cu(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (3b) Kompleksinin Sentezi

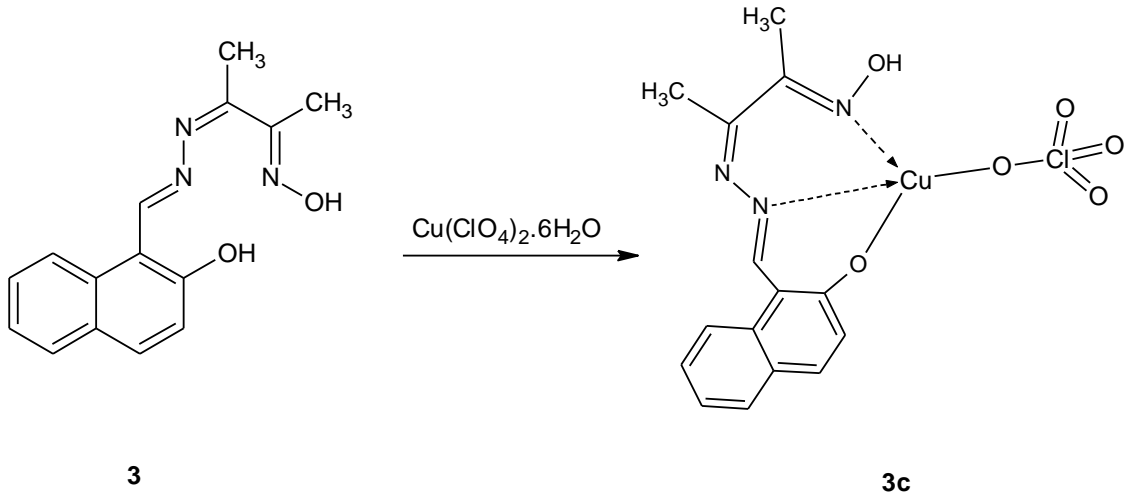
H<sub>2</sub>L (3) ligandı (0.202 g; 0.75 mmol) 40 mL kloroformda içinde, CuCl<sub>2</sub> (0.1009 g; 0.75 mmol) az miktarda mutlak etanol ile çözüldü ve bu iki çözelti birbirine karıştırıldı. Reaksiyon 0°C de soğutmalı banyoda vakum altında azot gazı ortamında gerçekleştirildi. Kısa sürede reaksiyonun rengi yeşile döndü ve koyu kahve renkli ürün ortamda çöktü.



**Şekil 37.** (Cu(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (3b) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

### 2.3.2.3. (Cu(HL)ClO<sub>4</sub>), (3c) Kompleksinin Sentezi

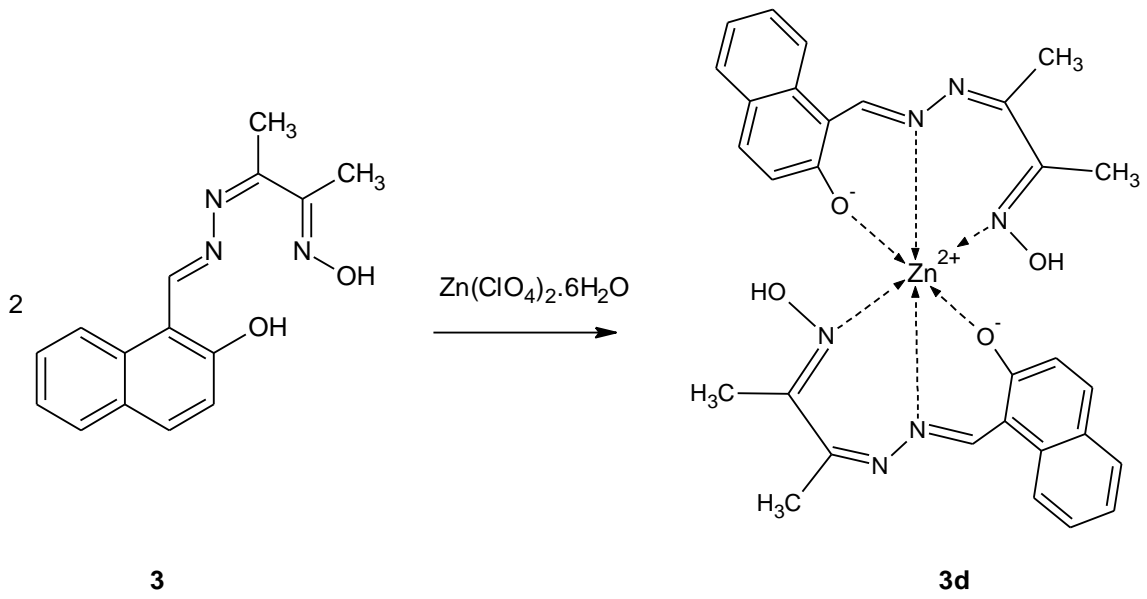
H<sub>2</sub>L (3) ligandı (0.220 g; 0.81 mmol) 40 mL mutlak etanolde, Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.3g; 0.81 mmol) az miktarda mutlak etanol ile çözüldü ve bu iki çözelti birbirine karıştırıldı. Reaksiyon 0°C de soğutmalı banyoda vakum altında azot gazı ortamında gerçekleştirildi. Kahverenkli ürün reaksiyon ortamında çöktü.



Şekil 38. (Cu(HL)ClO<sub>4</sub>), (3c) Kompleksinin Sentezi

### 2.3.2.4. (Zn(HL)<sub>2</sub>), (3d) Kompleksinin Sentezi

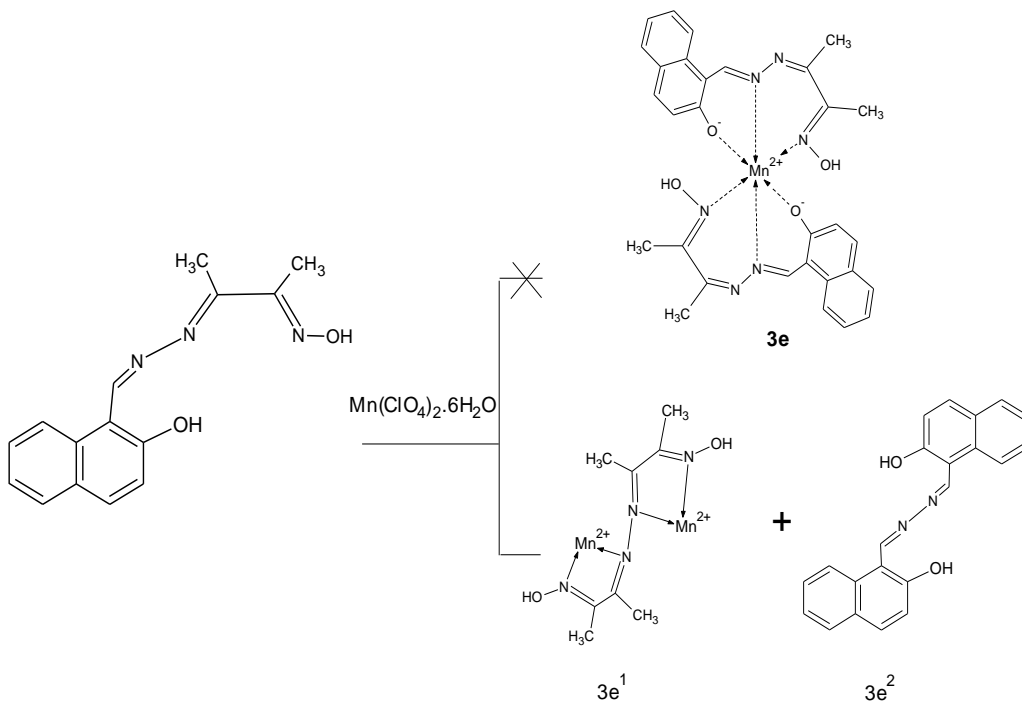
H<sub>2</sub>L (3) ligandı (0.211 g; 0.78mmol) 40 mL mutlak etanolde, Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.29 g; 0.78 mmol) az miktarda mutlak etanol ile çözüldü ve bu iki çözelti birbirine karıştırıldı. Reaksiyon 0°C de soğutmalı banyoda vakum altında azot gazı ortamında gerçekleştirildi. Koyu sarı renkli ürün reaksiyon ortamında çöktü.



**Şekil 39.**  $(Zn(HL)_2)$ , (*3d*) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

### 2.3.2.5. $(Mn(HL)_2)$ , (*3e*) Kompleksinin Sentezi

$H_2L$  (*3*) ligandı (0.211 g; 0.78mmol) 40 mL mutlak etanolde,  $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (0.28 g; 0.77 mmol) az miktarda mutlak etanol ile çözüldü ve bu iki çözelti birbirine karıştırıldı. Sarı renkli ürün reaksiyon ortamında çöktü. Reaksiyon sonunda istenilen kompleks elde edilemedi ve  $3e^2$  yapısı karakterize edildi.



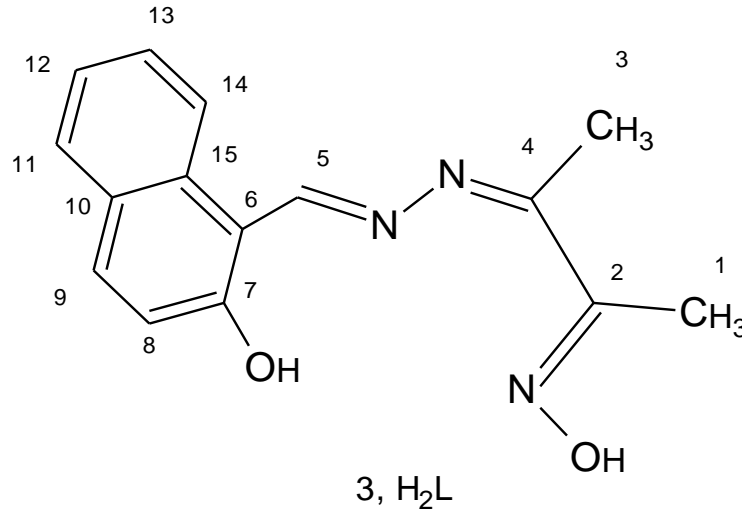
**Şekil 40.** Simetrik olmayan Mn(II) komplekslerinin dönüşüm reaksiyonu

### 2.3.2.6. Katekolaz Aktivitesi Tayini

3,5-Di-tert-butil katekol (3,5-DTBC)'ün uygun kinona katalitik oksidasyonu, katalizör olarak metal kompleksinin O<sub>2</sub>-doygun metanol çözeltisi kullanılarak çalışılmıştır. 3,5-Di-tert-butil kinon (3,5-DTBQ) oluşumu, metanol içerisinde 401 nm'de gözlenen absorbanstaki karakteristik artışın gözlenmesi ile takip edilmiştir. Tipik bir deneyde; 50 µL 6.84x10<sup>-4</sup> M kompleks çözeltisi, içerisinde 3,5-DTBC'in 700 µL of O<sub>2</sub>-doygun metanol çözeltisi (derişimi 2.59x10<sup>-4</sup>-3.11x10<sup>-3</sup> M arasında değişen ) bulunan 1cm'lik kuartz UV küvetine konulur, üzerine 50 µL TRIS pH 8.0 tampon çözeltisi (50 mM) 22°C oda sıcaklığında konur. Metanol içerisindeki 3,5-DTBQ için reaksiyon hızı biriminin A/s'den M/s'ye dönüşümü ε= 1900 alınarak yapıldı (Camargo vd., 2013). Kinetik çalışmalar Michaelis-Menten yaklaşımı kullanılarak yapıldı ve kinetik parametreler Lineweaver-Burk eğrisi (substrat derişiminin tersine karşı reaksiyon hızınının tersinin değişimini veren)'den değerlendirildi.

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2-iliden)hidraziniliden}metil)naftalen-2-ol ligandı, H<sub>2</sub>L (3) ve onun Cu(II), Ni(II), Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle spektroskopisi (TOF ve ESI), molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık verileri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin NMR, spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları ATR ve tekniği kullanılarak alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerden ligandın kütle spektrumları ESI (electron spray ionization) tekniği, komplekslerin kütle spektrumları MALDİ TOF (time of flight) tekniği kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen ligant ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan analitik veriler Tablo 3-10' de verilmiştir.



**Şekil 41.** 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2 iliden)hidraziniliden}metil)naftalen-2-ol ligandı, H<sub>2</sub>L (3)'ün numaralandırılmış yapısı.

**Tablo 3.** Hidrazon ve simetrik olmayan azin-oksim ligandının DMSO-d6 çözücüsündeki NMR verileri (ppm)

<sup>1</sup> H NMR, (2)	<sup>1</sup> H NMR, H <sub>2</sub> L (3)	<sup>13</sup> C NMR, (2)	<sup>13</sup> C NMR, H <sub>2</sub> L (3)		
10,81 s. (C=N-OH)	13,234 s. (C=N-OH, 1H)	C-4	155,44	C-1	9,931
6,48 s. (-NH <sub>2</sub> )	11,998 s. (fenolik OH, 1H)				
1,87 s. (-CH <sub>3</sub> )	9,596 s. (-HC=N, 1H)				
1,80 s. (-CH <sub>3</sub> )	8,534, 8,513 d. (Ar, 1H, J=8,4Hz)	C-2	141,97	C-2	155,255
	8,020, 7,996 d. (Ar, 1H, J=9,6 Hz)				
	7,897, 7,877 d. (Ar, 1H, J=8,0 Hz)	C-3	9,68	C-3	13,588
	7,587, 7,566, 7,548 t. (Ar, 1H, J <sub>ort</sub> =7,8 Hz)	C-1	9,55	C-4	164,373
	7,425, 7,407, 7,388 t. (Ar, 1H, J <sub>ort</sub> =7,4)			C-5	160,136
	7,247, 7,225 d. (Ar, 1H, J=8,8 Hz)			C-6	109,020
	2,26 s (-CH <sub>3</sub> , 3H)			C-7	161,138
				C-8	124,258
	2,10 s (-CH <sub>3</sub> , 3H)			C-9	135,294
				C-10	128,201
				C-11	129,389
				C-12	121,846
				C-13	128,573
				C-14	119,248
				C-15	132,646

**Tablo 4.** Simetrik olmayan azin-oksim ligandının Zn(II) kompleksi (3d)'nin ve Ni(II) kompleksinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki <sup>1</sup>H NMR verileri (ppm).

<sup>1</sup> H NMR, (Ni(HL) <sub>2</sub> ), (3a)	<sup>1</sup> H NMR, (Zn(HL) <sub>2</sub> ), (3d)
12,847 s. (C=N-OH, 2H)	12,85 s. (C=N-OH, 2H)
9,95 s. (-HC=N, 2H)	9,967 s. (-HC=N, 2H)
8,620, 8,599 d. (Ar, 2H, J=8,4Hz)	8,637, 8,615 d. (Ar, 2H, J=8,8Hz)
8,018, 7,998 d. (Ar, 2H, J=8,0 Hz)	8,032, 8,009 d. (Ar, 2H, J=9,2 Hz)
7,899, 7,881 d. (Ar, 2H, J=7,2 Hz)	7,914, 7,893 d. (Ar, 2H, J=8,4 Hz)
7,615, 7,595, 7,575 t. (Ar, 2H, J=8,0 Hz)	7,624, 7,607, 7,588 t. (Ar, 2H, J <sub>ort</sub> =7,2 Hz)
7,4435, 7,416, 7,398 t. (Ar, 2H, J <sub>ort</sub> =7,4 Hz)	7,447, 7,429, 7,711 t. (Ar, 2H, J=7,2 Hz)
7,268, 7,245 d. (Ar, 2H, J=9,2 Hz)	7,278, 7,256 d. (Ar, 2H, J=8,8 Hz)
2,26 s. (CH <sub>3</sub> , 3H)	~3,2 s. (CH <sub>3</sub> , 3H)
2,101 s. (CH <sub>3</sub> , 3H)	Belirlenemedi* s. (CH <sub>3</sub> , 3H)

\*Çözücünün su piki altında kalmıştır.



**Tablo 5.** 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hydroxyimino)butan-2-ylidene)hydrazinylidene}methyl)naphthalen-2-ol, H<sub>2</sub>L (3) için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

N(3) - N(2)	1,398(4)	C(7)-C(8)-C(9)	121,3(4)
N(3) - C(5)	1,285(4)	C(12)-C(11)-C(10)	121,4(5)
N(2) - C(3)	1,291(4)	C(15)-C(14)-C(13)	119,1(4)
C(5) - C(6)	1,437(5)	C(12)-C(13)-C(14)	122,9(4)
N(1) - C(2)	1,286(4)	C(11)-C(10)-C(9)	119,4(5)
C(3) - C(2)	1,467(5)	C(8)-C(9)-C(10)	121,6(5)
C(3) - C(4)	1,496(5)	C(5) - N(3) - N(2) - C(3)	-179,8
C(6) - C(7)	1,444(5)	N(2) - N(3) - C(5) - C(6)	179,8
C(6) - C(15)	1,384(5)	N(3) - N(2) - C(3) - C(2)	179,9
C(2) - C(1)	1,482(5)	N(3) - N(2) - C(3) - C(4)	0,3
C(7) - C(12)	1,419(5)	N(3) - C(5) - C(6) - C(7)	-176,7
C(7) - C(8)	1,401(5)	N(3) - C(5) - C(6) - C(15)	3,7
O(2) - C(15)	1,354(5)	N(2) - C(3) - C(2) - N(1)	-178,7
C(12) - C(11)	1,411(7)	N(2) - C(3) - C(2) - C(1)	1,7
C(12) - C(13)	1,398(7)	C(4) - C(3) - C(2) - N(1)	0,9
C(15) - C(14)	1,418(5)	C(4) - C(3) - C(2) - C(1)	-178,7
C(8) - C(9)	1,361(6)	C(5) - C(6) - C(7) - C(12)	-178,1
C(11) - C(10)	1,360(8)	C(5) - C(6) - C(7) - C(8)	2,5
C(14) - C(13)	1,352(7)	C(5) - C(6) - C(15) - O(2)	-1,3
C(10) - C(9)	1,367(8)	C(5) - C(6) - C(15) - C(14)	177,8
N(2)-N(3)-C(5)	112,3(3)	C(7) - C(6) - C(15) - O(2)	179,1
N(3)-N(2)-C(3)	114,6(3)	C(15) - C(6) - C(7) - C(12)	1,5
N(3)-C(5)-C(6)	122,9(3)	C(15) - C(6) - C(7) - C(8)	-177,9
N(2)-C(3)-C(2)	114,7(3)	C(7) - C(6) - C(15) - C(14)	-1,8
N(2)-C(3)-C(4)	125,6(3)	C(6) - C(7) - C(12) - C(11)	-179,8
C(2)-C(3)-C(4)	119,7(3)	C(6) - C(7) - C(12) - C(13)	0,1
C(5)-C(6)-C(7)	121,0(3)	C(6) - C(7) - C(8) - C(9)	-180,0
C(5)-C(6)-C(15)	119,9(3)	C(8) - C(7) - C(12) - C(11)	-0,4
C(7)-C(6)-C(15)	119,1(3)	C(8) - C(7) - C(12) - C(13)	179,5
N(1)-C(2)-C(3)	115,4(3)	C(12) - C(7) - C(8) - C(9)	0,6
N(1)-C(2)-C(1)	123,4(3)	C(7) - C(12) - C(11) - C(10)	-1,0
C(3)-C(2)-C(1)	121,2(3)	C(7) - C(12) - C(13) - C(14)	-1,4
C(6)-C(7)-C(12)	118,8(4)	C(11) - C(12) - C(13) - C(14)	178,5
C(6)-C(7)-C(8)	123,7(3)	C(13) - C(12) - C(11) - C(10)	179,1
C(12)-C(7)-C(8)	117,5(4)	C(6) - C(15) - C(14) - C(13)	0,6
C(7)-C(12)-C(11)	118,8(4)	O(2) - C(15) - C(14) - C(13)	179,7
C(7)-C(12)-C(13)	118,9(4)	C(7) - C(8) - C(9) - C(10)	0,5
C(11)-C(12)-C(13)	122,3(4)	C(12) - C(11) - C(10) - C(9)	2,1
C(6)-C(15)-O(2)	122,5(4)	C(15) - C(14) - C(13) - C(12)	1,1
C(6)-C(15)-C(14)	121,2(4)	C(11) - C(10) - C(9) - C(8)	-1,9
O(2)-C(15)-C(14)	116,3(4)		

**Tablo 6.** Hidrojen bağları

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O2-H2...N3	0,84	1,88	3(5)	146
O1-H1...N1 <sup>i</sup>	0,85	2,16	3(5)	147

Simetri kodları: (i)  $-x, -1-y, -z$ .

**Tablo 7.** 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2-iliden)hidraziniliden}metil)naftalen-2-ol, H<sub>2</sub>L (3)' e ait kristalografik veriler

Basit formül	C15 H15 N3 O2
Molekül ağırlığı (g/mol)	269,30
Sıcaklık (°K)	293(2)
Dalga boyu (Å)	0,71073
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,4806x0,1339x0,1081
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P21/n
Birim hücre boyutları	
a(Å)	11(2)
b(Å)	5(9)
c(Å)	28(4)
α(°)	90
β(°)	94(17)
γ(°)	90
V(Å <sup>3</sup> )	1397(2700)
Z	4
Yoğunluk (calcd)(gcm <sup>-3</sup> )	1,281
Absorpsiyon katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0,088
F(000)	568
θ aralığı (°)	θ=3,843-26,365
İndis aralıkları	-7 ≤ h ≤ 13 -5 ≤ k ≤ 5 -35 ≤ l ≤ 33
Toplanan yansıma	2824
Bağımsız yansıma	1288
R <sub>int</sub>	0,1039
R, final (I>2θ(I))	R <sub>1</sub> =0,0721 wR <sub>2</sub> =0,1672
R (bütün veriler)	R <sub>1</sub> =0,1677 wR <sub>2</sub> =0,2092
F <sup>2</sup> 'e uyum iyiliği	0,928
Pik ve çukur arasındaki en büyük fark (eÅ <sup>-3</sup> )	0,281 and -0,240

**Tablo 8.** Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin elektronik geçişleri

Bileşik	$\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\sim M^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Geçiş	Geometri	
$\text{H}_2\text{L}(3)$	325 (16061)	$\pi \rightarrow \pi^*$	-	
	379 (16856)	$n \rightarrow \pi^*$		
$(\text{Ni}(\text{HL})_2)$ , (3a)	327(14449)	$\pi \rightarrow \pi^*$	Karedüzlem	
	410(20912)	LMCT		
$(\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2)$ , (3b)	321(20199)	$\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral	
	369(18945)	$n \rightarrow \pi^*$		
	388(18631)	$n \rightarrow \pi^*$		
	452 (721)	d-d, LMCT		
$(\text{Cu}(\text{HL})\text{ClO}_4)$ , (3c)	332(17328)	$\pi \rightarrow \pi^*$ , $n \rightarrow \pi^*$	Karedüzlem	
	463(13306)	LMCT, d-d		
$(\text{Zn}(\text{HL})_2)$ , (3d)	331(22071)	$\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral	
	407 (21850)	$n \rightarrow \pi^*$		
	427 (22095)	LMCT		

**Tablo 9.** Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel özellikleri

Bileşik	Renk	% Verim	Bozunma sıcaklığı (°C)	(M) <sup>+</sup>	$\mu_{\text{eff}}$	$\Delta f$
H <sub>2</sub> L C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Sarı	62	196,5	270 <sup>a</sup>	-	-
(Ni(HL) <sub>2</sub> ), 3a C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Ni	Sarı-turuncu	51	238,4	596 <sup>a</sup>	Dia.	7
(Cu(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), 3b C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	Kahverengi	48	158,6	674 <sup>a</sup>	262	24
(Cu(HL)ClO <sub>4</sub> ), 3c C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ClCu	Koyu kahverengi	62	230,8	331 <sup>b</sup>	1,76	27
(Zn(HL) <sub>2</sub> ), 3d C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn	Açık sarı	34	263,7	602 <sup>a</sup>	Dia.	0

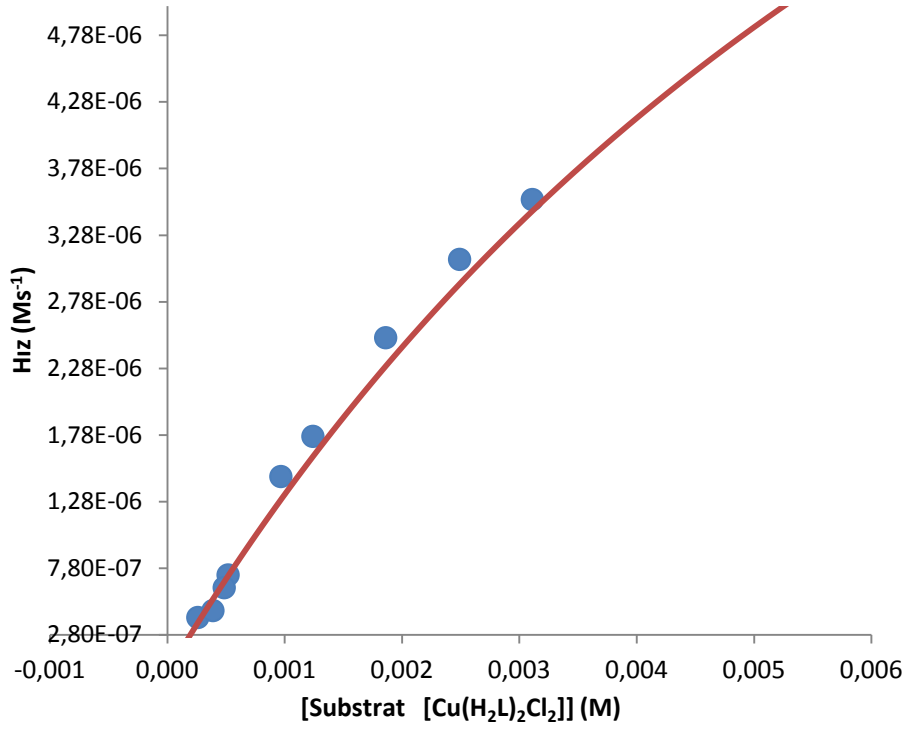
a : (M+H)<sup>+</sup>, b: (M-ClO<sub>4</sub>) Dia: Diamanyetik, Molar iletkenlik ölçümleri DMF çözücüsünde yaklaşık 10<sup>-3</sup> M konsantrasyondaki çözeltilerde kaydedilmiştir. Değerler ( $\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ ) birimindedir.

**Tablo 10.** Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm<sup>-1</sup>)

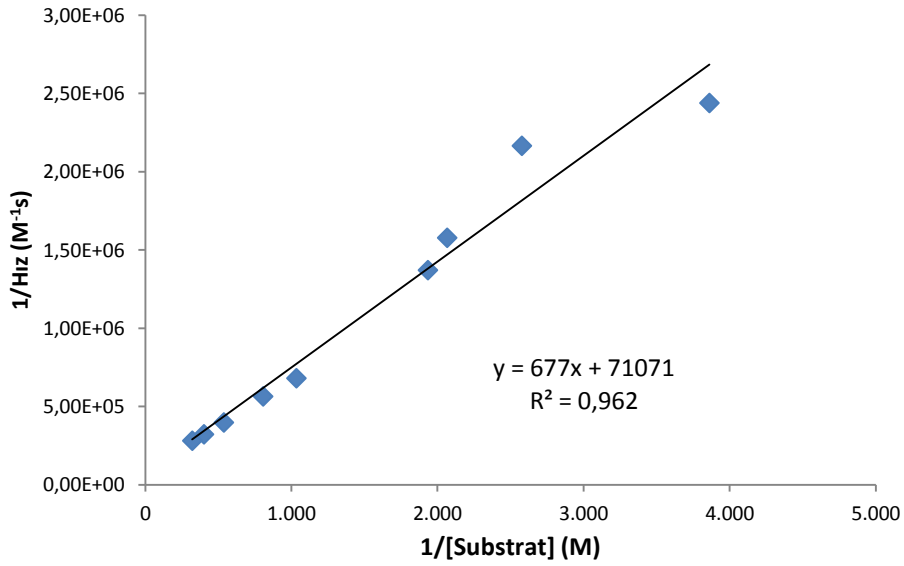
Bileşik	$\nu(\text{C=N-OH})$	$\nu(-\text{NH}_2); \delta(\text{N-H})$	Fenolik OH	$\nu(\text{CH=N})^*$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{ClO}_4)$
2, hidrazon	3198	3350 3321 1613	-	1640 1574	-	-	972	-
H2L, 3	3208	-	3281	1621 1602	1602 1541 1470	1188	976	-
(Ni(HL) <sub>2</sub> ), 3a	**	-	-	1618	1578 1510	1182	954	-
(Cu(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), 3b	3237	-	3237	1622 1547	1597 1575	1180	982	-
(Cu(HL)ClO <sub>4</sub> ), 3c	3161	-	-	1656 1615 1524	1598 1560	1203	987	1076
(Zn(HL) <sub>2</sub> ), 3d	-	-	-	1620 1602	1577 1509	1178	957	-

\* ; (C=C)<sub>aromatik</sub> titreşimi bölgesinde bulunduğu için (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan sinyali tam olarak tanımlayabilmek mümkün olmamaktadır ve atamalar öneri niteliğindedir.

\*\* Hidrojen bağı nedeniyle çok yaygın gelmektedir.



Şekil 42.  $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2)$ , (3b) bileşiğinin metanol çözücüsündeki katekolaz aktivitesi için türetilen Hız/(3,5-DTBC) eğrisi.



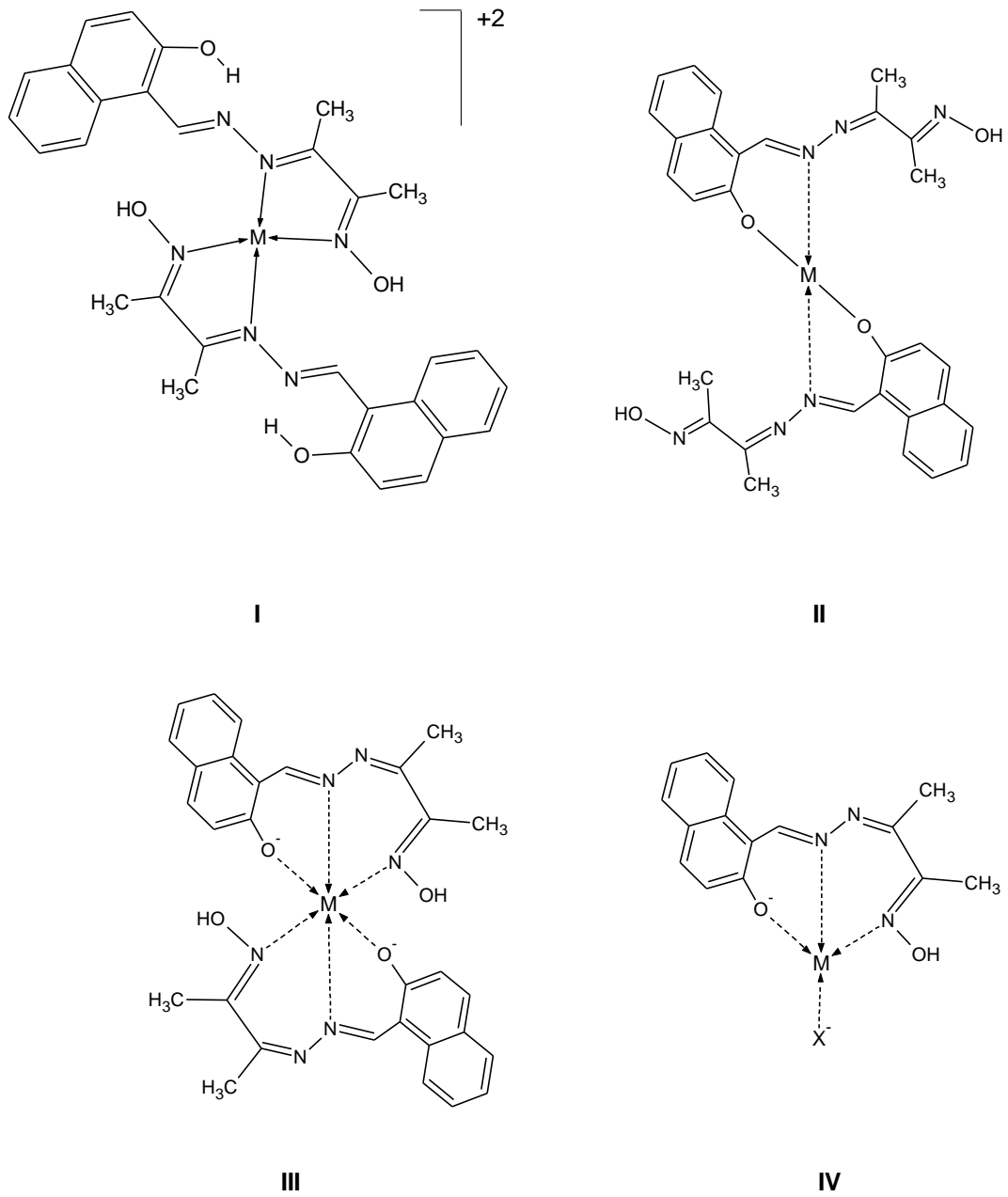
Şekil 43.  $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2)$ , (3b) bileşiği için türetilen Lineweaver-Burk eğrisi

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

1-((*Z*)-{(2*E*)-((3*E*)-3-(hidroksiimino)bütan-2-iliden)hidraziniliden}metil)naftalen-2-ol, H<sub>2</sub>L (3) ligandı; (2*E*,3*E*)-3-hydrazinylidene-*N*-hydroxybutan-2-imine, (2)'in 2-hidroksi-1-naftaldehit ile kondenzasyonundan elde edilmiştir (Şekil 35). Elde edilen oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı kullanılarak Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri hazırlandı. Kompleksleşmede simetrik olmayan yapı simetrik türlere dönüştüğünden Mn(II) kompleksinin hazırlanmasına yönelik çabalar başarısızlık ile sonuçlandı (Şekil 40) (Emirik vd., 2015). Elde edilen bileşiklerin analitik ve fiziksel verileri Tablo 9 da verilmiştir. Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı (3) ve kompleksler DMF, DMSO gibi polar organik çözücülerde çözünmektedir.

Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H<sub>2</sub>L (3) ve komplekslerinin yapıları <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR, UV-vis, IR and kütle spektrumu, manyetik alınganlık ve iletkenlik verileri ile aydınlatılmıştır. Metal komplekslerinin oluşması muhtemel geometrileri aşağıda verilmiştir. Kullanılan çözücünün etkisi, şelat etkisi, iyonun yükü ve büyüklüğü, kararlılık gibi çeşitli etkenler meydana gelecek geometrinin seçilmesinde etkili olacaktır.





**Şekil 44.** Kompleksleşme ile elde edilecek muhtemel yapılar.

#### 4.1. IR Spektrumları ve Bağlanma Modları

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları ATR tekniği kullanılarak alınmıştır. Başlangıç maddesi olarak sentezlenen (2E,3E)-3-hidraziniliden-N-hidroksibütan-2-imin, (2)'nin IR spektrumunda  $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlenen dublet amin fonksiyonel grubuna ait asimetrik ve simetrik N-H gerilmelerine,  $1613 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik N-H eğilmesine atfedilmiştir.  $1640$  ve  $1574 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler imin gerilmelerine atfedilmiştir (Ek Şekil 1) (Serbest vd., 2009).

Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H<sub>2</sub>L (3)'nin IR spektrumunda amin fonksiyonel grubuna ait gerilmelerin yok olması 2-hidroksi-1-naftaldehitin kondenzasyonunu doğrulamaktadır. 3285 ve 3208 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler sırası ile oksim ve fenolik O-H ların gerilmelerine atfedilmiştir. Çok yakın çıkmaları nedeniyle kesin bir atama yapılamamakla birlikte 1621, 1602, 1541 ve 1470 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler imin (C=N) ve aromatik karbon çifte bağlarının (C=C) gerilmelerine atfedilmiştir. 1188 ve 976 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler sırası ile C-O ve N-O gerilmelerine atfedilmiştir (Ek Şekil 2 ) (Serbest vd., 2010).

Ni(II) kompleksinin (3a) IR spektrumunda X-H bölgesinde çok belirgin bir pik gözlenmemiştir. Bu durum Ni(II) kompleksi için önerilen 1:2 metal/ligand oranını desteklemektedir. Bu bölgedeki yayvanlık, oksim protonlarının moleküllerarası hidrojen bağı yaptığına işaret etmektedir. 1618, 1578 ve 1510 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler imin (C=N) ve aromatik karbon çifte bağlarının (C=C) gerilmelerine atfedilmiştir. 1182 ve 954 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler sırası ile C-O ve N-O gerilmelerine atfedilmiştir (Ek Şekil 3) (Serbest vd., 2010).

CuCl<sub>2</sub> ve Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzları kullanılarak farklı yapıda iki mononükleer Cu(II) kompleksi hazırlanmıştır (3b ve 3c). 3b'nin IR spektrumunda 3237 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen geniş pik oksim ve fenolik O-H gerilmesine atfedilmiştir. İmin gerilme bölgesindeki belirgin bir farklılaşma Cu(II)'nin liganda imin azotları üzerinden koordinasyonunu desteklemektedir.

1182 ve 954 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler sırası ile C-O ve N-O gerilmelerine atfedilmiştir (Ek şekil 4). 3c'nin IR spektrumunda 3161 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik oksim grubunun O-H gerilmesine atfedilmiştir. Fenolik O-H gerilmesine atfedilebilecek herhangi bir sinyalin gözlenmemesi, 1656 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen ve imin gerilmesine atfedilen bir sinyalin gözlenmesi ve imin bölgesindeki belirgin bir farklılaşma Cu(II)'nin liganda fenolik oksijen ve imin azotları üzerinden koordinasyonunu desteklemektedir. 1076 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen şiddetli ve karakteristik pik yapıda koordine olarak bulunan perklorat grubunun varlığını doğrulamaktadır. Böylece perklorat tuzundan hazırlanan kompleks 1:1 metal/ligand oranına sahip iken anhidro CuCl<sub>2</sub>

tuzundan hazırlanan kompleks 1:2 metal/ligand oranına sahip olduğu anlaşılmaktadır (Ek şekil 5).

Zn(II) kompleksinin (3d) IR spektrumunda da X-H bölgesinde çok belirgin bir pik ve 1080  $\text{cm}^{-1}$ 'lerde perklorat iyonlarına atfedilebilecek herhangi bir pik gözlenememiştir. Bu durum Zn(II) kompleksi için önerilen 1:2 metal/ligand oranını desteklemektedir. X-H bölgesindeki yayvanlık, oksim protonlarının moleküllerarası hidrojen bağı yaptığına işaret etmektedir. 1620, 1602, 1577 ve 1509  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler imin (C=N) ve aromatik karbon çifte bağlarının (C=C) gerilmelerine atfedilmiştir. 1178 ve 957  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler sırası ile C-O ve N-O gerilmelerine atfedilmiştir. (Ek şekil 6).

#### 4.2. NMR Spektrumları

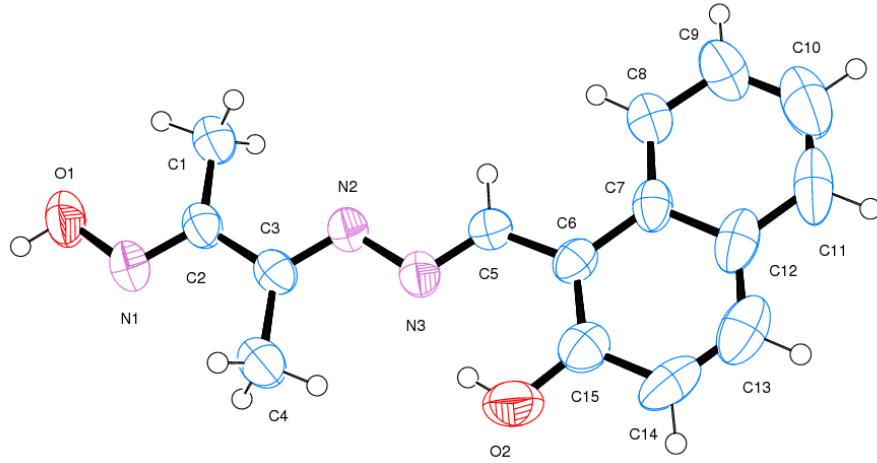
Başlangıç bileşiği olarak sentezlenen hidrazon (2) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında oksim protonuna ait singlet  $\delta$  10.81 ppm'de, amin protonlarına ait singlet  $\delta$  6.48 ppm'de, iki farklı metil grubuna ait protonlar  $\delta$  1.87 ve 1.80 ppm'de singletler olarak gözlenmiştir (Ek Şekil 7). Simetrik olmayan azin oksim ligandının proton NMR spektrumunda  $\delta$  13.234 ve 11.998 ppm'de gözlenen ve bir protona karşılık gelen singletler oksim ve fenolik OH protonlarına atfedilmiştir.  $\delta$  8.534, 8.513 ppm'de dublet,  $\delta$  8.020, 7.996 ppm'de dublet,  $\delta$  7.897, 7.877 ppm'de dublet,  $\delta$  7.587, 7.566, 7.548 ppm'de triplet,  $\delta$  7.425, 7.407, 7.388 ppm'de triplet,  $\delta$  7.247, 7.225 ppm'de dublet olmak üzere her biri bir protona karşılık gelen farklı çevreye sahip altı adet aromatik proton sinyali gözlenmiştir.  $\delta$  2.26 ve 2.10 ppm'de gözlenen ve üçer protona karşılık gelen singletler metil protonlarının varlığına işaret etmektedir.

Başlangıç bileşikleri olan aldehit ve hidrazonların aldehit ve amin grubuna ait sinyallerin kaybolması ve ortaya çıkan yeni sinyaller 2-hidroksi-1-naftaldehit'in (2E,3E)-3-hidraziniliden-N-hidroksibütan-2-imin (2)'ye kondenzasyonunu doğrulamaktadır (Tablo 3). Sentezlenen 1-((Z)-{(2E)-((3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2-iliden)hidraziniliden}metil)naftalen-2-ol, H<sub>2</sub>L (3) ligandının detaylı yapısı 15 farklı karbon sinyalinin gözlendiği ve yapı ile uyumlu olan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verileri ile de doğrulanmıştır (Tablo 3, Ek Şekil 9-10).

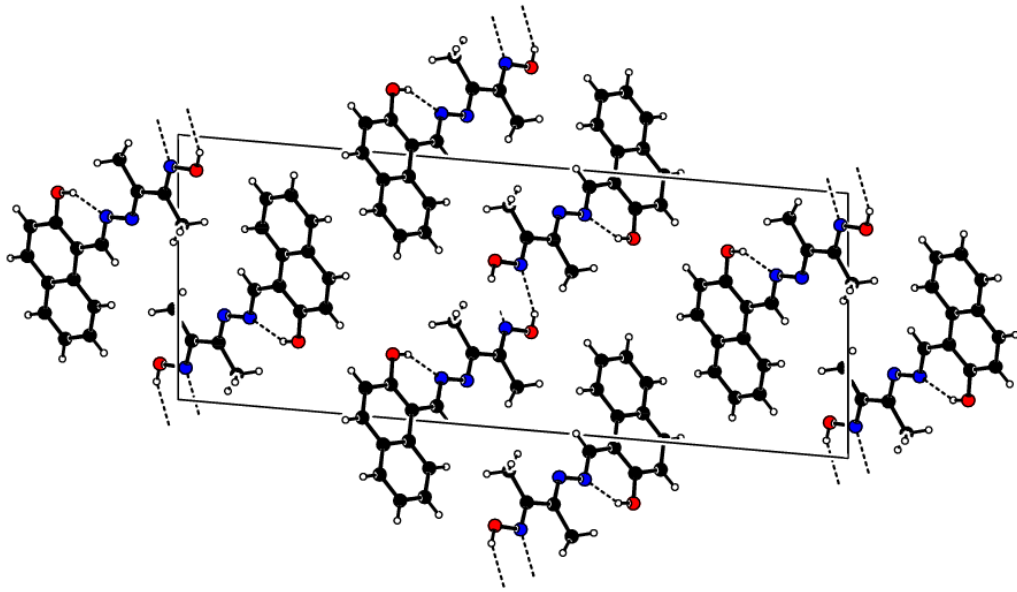
Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri (3a, 3d)'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu DMSO- $d_6$  çözücüsünde kaydedilmiştir. Elde edilen spektrum karşılık gelen azin-oksim ligandı ile karşılaştırılmıştır (Ek Şekil 11-12). 11,998 ppm'de gözlenen fenolik protona ait singletin kaybolması Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının liganda fenolik oksijen üzerinden koordinasyonunu kanıtlar. Naftalene bağlı bulunan imin protonuna ait 9,596 ppm' de gözlenen singletin 9,952 ve 9,967 ppm'e kayması Ni(II) ve Zn(II) nin koordinasyonunu göstermektedir. Ni(II) kompleksinde metil protonlarında kimyasal kayma değerlerinde önemli bir kayma görülmez iken Zn(II) kompleksinde dötoro DMSO çözücüsünün su pikinin altına kadar kaymaktadır. Bu durum Zn(II) iyonunun oksim grubunun imin azotuna koordinasyonu desteklemektedir (Tablo 4).  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının elde edilmesi uzun süre gerektirmesi ve Zn(II) kompleksinin çözünürlüğünün azalmasından dolayı meydana gelen çökme nedeniyle karbon sinyalleri elde edilememektedir.

#### 4.3. X-Işınları Kristalografisi Çalışmaları

Monoklinik yapıda kristallenen oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H<sub>2</sub>L (3)'nin tek kristal çalışmaları sonucu elde edilen ortep görüntüsü atom numaralı olarak aşağıda verilmiştir. Yapılan kristal çözümlenme çalışmaları O-N bağ uzunluğu (O1-N1=1,4000(11)Å) literatürdeki veriler(1,4084(16)Å (96); 1,4034(10)Å (97) ve 1,4004(9)Å (98)) ile uyum sağlamaktadır. Diğer bütün bağlar, bağ açıları ve yapısal parametreler benzer grupları içeren bileşikler için verilen değerler ile uyumludur (Bulhosa vd., 2012; Abduelftah vd., 2012; Rivera vd., 2015; Odabaşoğlu vd., 2004; Zhu ve You, 2005; Bougueria vd., 2014; Li, 2011; Broker ve Tiekink, 2011). Monomerik moleküller hidrojen bağı (O-H...N) ile birbirine bağlanmaktadır(Şekil 47). Kristal yapı molekül içi O-H...N hidrojen bağı da içermektedir. Bütün detaylar Tablo 5, 6, 7 ve Şekil 46'de verilmiştir.



Şekil 45. Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H<sub>2</sub>L (3)'nin ortep görüntüsü.



Şekil 46. Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H<sub>2</sub>L (3)'nin birim hücre içeriği.

#### 4.4. Elektronik Spektrumlar ve Manyetik Momentler

Ligand ve komplekslerin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde alınmıştır. 3b kompleksi hariç elde edilen spektrumlarda iki farklı bölge tespit edilmiştir. H<sub>2</sub>L ligandı (3) 'nin spektrumunda 379 ve 325 nm'de orta derecede şiddetli soğurma bantları gözlenmiştir. Daha düşük enerji seviyelerinde gözlenen geçişler azometin grubunun n- $\pi^*$  geçişlerine yorumlanmıştır. Daha yüksek enerji seviyelerindeki bantlar  $\pi$ - $\pi^*$  geçişleridir. Ligandın  $\pi$ - $\pi^*$  geçişine atfedilen band kompleks oluşumu ile çok az kaymaya uğrar iken diğer band önemli ölçüde yüksek dalga boyuna kaymaya uğramaktadır. 3a ve 3c komplekslerinde; yüksek enerjili ligand alan bantları ile

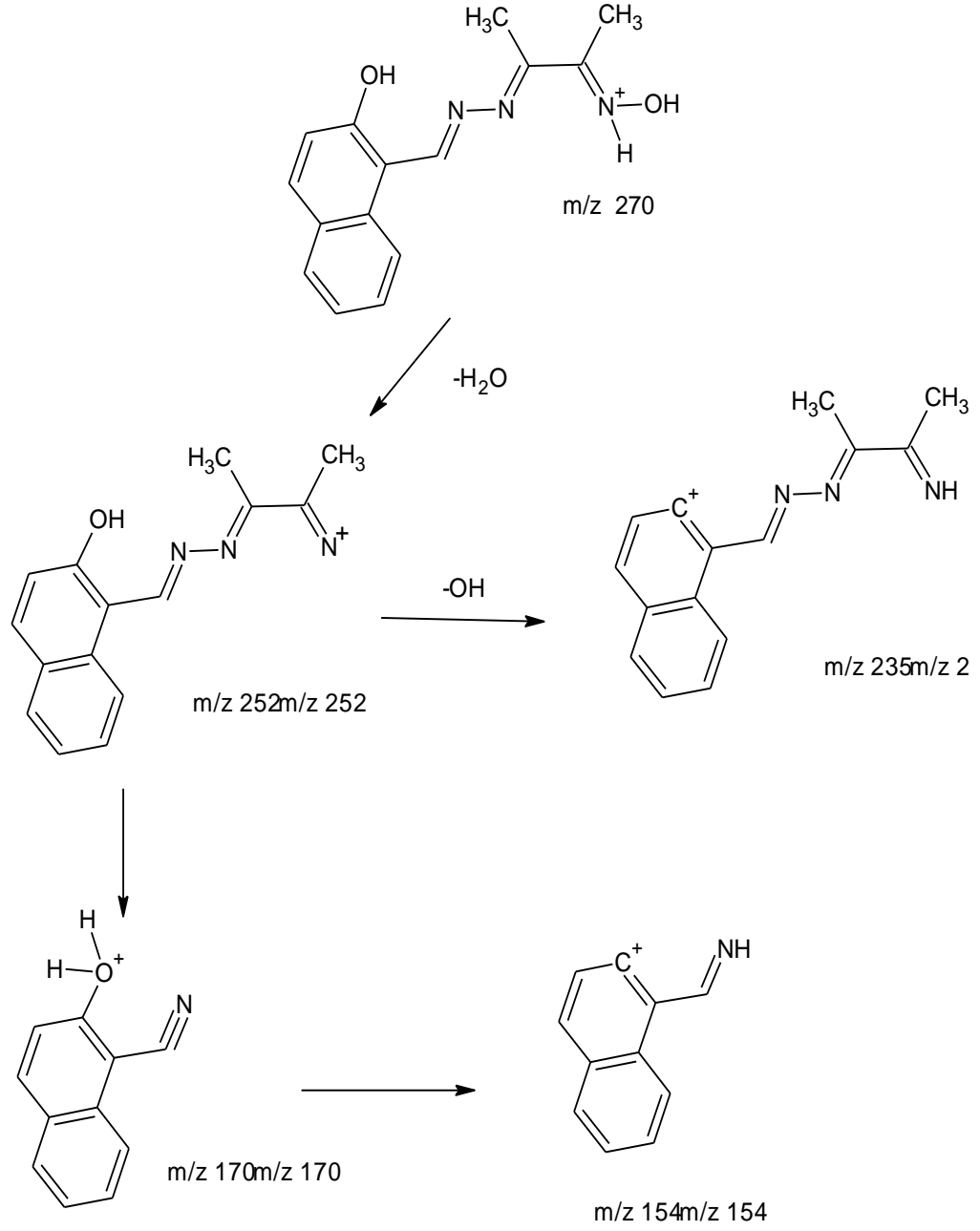
ligandan metale yük transfer geçişlerinin muhtemel birleşmesi ile oluşan absorbanslar önerilen karedüzlem geometri ile uyumludur. *3a* kompleksinin diyamanyetik olması *3c* kompleksinin Cu(II) iyonu başına hesap edilen manyetik moment değeri (1,76 B.M.) geometri ile uyumludur. (Sundaravel vd., 2009). *3b* kompleksinin Cu(II) iyonu başına hesap edilen manyetik moment değeri (2,62 B.M.) ve 452 nm'de omuz şeklinde gözlenen absorbans kompleksin oktahedral yapısı ile uyumludur (Singh vd., 2008).  $d^{10}$  yapısındaki Zn(II) iyonu içeren *3d* kompleksinden herhangi bir d-d geçişi beklenmemektedir (Ek Şekil 13).

#### 4.5. Molar İletkenlik

Molar iletkenlik verileri ( $\Lambda_m$ ) 25°C de komplekslerin  $10^{-3}$  M DMF çözeltileri kullanılarak ölçülmüştür. Kompleksler (*3a-d*) için  $0-27 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  aralığında okunan düşük iletkenlikler komplekslerin elektrolit olmayan doğasını göstermektedir (Geary, 1971) ve önerilen yapıları desteklemektedir.

#### 4.6. Kütle Spektrumları

Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandının kütle spektrumları ESI tekniği ile alınmıştır ve  $m/z$  270 (M+H)<sup>+</sup> temel pik olarak gözlenmiştir ( Ek Şekil 14). Moleküler iyon piki ikinci kez iyonlaştırılarak fargment analizi yapılmıştır ve şematik fragmentasyon aşağıda gösterilmiştir (Ek Şekil 15).

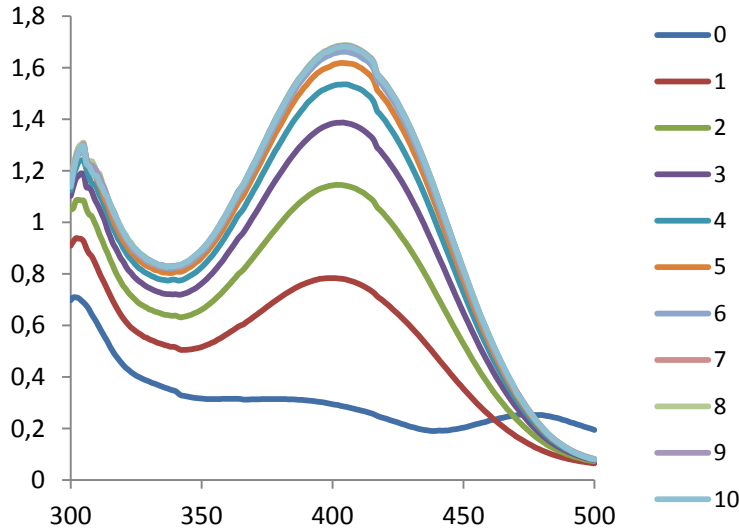


**Şekil 47.** Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H<sub>2</sub>L (3)'nin fragmentleşme şeması.

Metal komplekslerinin kütle spektrumları MALDI TOF tekniği ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde alınmıştır. Spektrumların analizi (Ni(HL)<sub>2</sub>), 3a kompleksi için m/z 596.9 (M+H)<sup>+</sup>(Ek Şekil 16), (Cu(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 3b kompleksi için m/z 674.04 (M+H)<sup>+</sup>(Ek Şekil 17), (Cu(HL)ClO<sub>4</sub>), 3c kompleksi için m/z 331.3 (M- ClO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>(Ek Şekil 18), (Zn(HL)<sub>2</sub>), 3a kompleksi için m/z 602.9 (M+H)<sup>+</sup>(Ek Şekil 19) gözlenmiş ve gözlenen pikler önerilen yapıları destekler niteliktedir.

#### 4.7. Katekolaz Aktivitesi

Elde edilen metal komplekslerinin katalitik etkisi ile 3,5-Ditert-butilkatekol (3,5-DTBC)'ün katalitik oksidasyonu çalışılmıştır ve elde edilen komplekslerden sadece  $(Cu(H_2L)_2Cl_2)$ , *3b* kompleksinde bir aktivite gözlenmiştir. Oksijensiz ortamda 3,5-DTBC'ün kinona oksidasyonu reaksiyonunda ürün oluşumu çok sınırlı olmaktadır. Bu nedenle reaksiyondan önce kullanılan çözücü  $O_2$  ile doyurulmuştur. Yapılan çalışmalar reaksiyon hızında önemli bir artışa neden olduğu belirtildiğinden TRIS pH 8 tamponunun ilavesi ile yapılmıştır (Neves vd., 2001). Kinetik deneyler elde edilen metal kompleksleri ve substrat (3,5-DTBC) varlığında metanol ortamında spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Katalitik aktivite 20 dk süre ile 20 saniye ara ile oda sıcaklığında 401 nm de oluşacak yeni pikin absorbansının ölçümüne dayalı olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 48.** *3b* bileşiğinin katalitik aktivitesi sonucunda 401 nm'deki kinon pikinin zamana bağlı değişimi.

Elde edilen datalar Michaelis-Menten modeli ile analiz edilmiş ve sadece  $(Cu(H_2L)_2Cl_2)$ , *3b* kompleksi için aktivite bulunmuş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır (Şekil 42-43).  $(Cu(H_2L)_2Cl_2)$ , *3b* kompleksi için;  $V_{max} = 1.40 \times 10^{-5}$ ,  $K_M = 9.53 \times 10^{-3}$  ve devir sayısı (turnover number)  $1.19 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$  olarak bulundu. Gözlenen devir sayısı Camargo ve arkadaşlarının salisilaldehit türevi Schiff bazı ligandının mononükleer Cu(II) kompleksi için bulduğu  $58.68 \text{ h}^{-1}$  değerinden (Camargo vd., 2013)



çok daha iyi bir değerdir. Ancak, Yang ve arkadaşlarının indirgenmiş Schiif bazı bakır(II) kompleksi için bulunduğu (Yang vd., 2004),  $3.8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$  değerinden daha düşüktür. Katekol oksidazon devir sayısı  $8254.8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ 'dir (Sadhukhan vd., 2011) ve bu çalışmada  $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2)$ , *3b* kompleksi için elde edilen devir sayısı enzimin değerinden çok daha düşüktür.

## 5. ÖNERİLER

Çalışmada oksim birimi taşıyan hidrazon ve o-hidroksi aldehit türevi başlangıç maddeleri kullanılarak literatürde kayıtlı olmayan yeni bir ligand ve kompleksleri olmak üzere 5 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle spektroskopisi (TOF ve ESI), molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık verileri ile karakterize edilmiştir.

Eser miktardaki bakır mevcudiyetinin bitkilerde çürümeye neden olması biyokimyasal çalışmalar açısından önem arz eder. Atık su, çay ve tortu gibi örneklerde bulunan eser miktardaki özellikle bakırın kolorimetrik olarak belirlenmesi çok önemlidir. Ancak kolorimetrik yöntemlerle çok az çalışma gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ligand bakır ve nikel ile renkli bileşik oluşturduğuna göre bu ligandlar bu metal iyonlarının tayininde kullanılabilir.

Sentezlenen ligandın geçiş metalleri ile kompleks oluşturduğu gerçeğinden hareketle, bu ligand sulardaki ağır metallerin giderilmesinde kullanılabilir.

Metaloenzimler ve metaloproteinlerin aktif konumlarını ve fonksiyonlarını taklit edebilecek, DNA ile spesifik olarak etkileşerek anti-kanser ajanların geliştirilmesine katkı sağlayacak ligandlar ve komplekslerinin hazırlanması farmakoloji ve tıpta kullanım alanı bulma potansiyeline sahiptir. Elde edilen bu bileşiklerin bu alanlarda kullanım potansiyellerinin araştırılması yeni ilaçların dizaynı için gereksinimlerin ortaya konabilmesi açısından çok önemlidir. Özellikle kanser tedavisinde kullanımlarının araştırılması açısından, kompleks-DNA etkileşimleri geniş bir araştırma konusudur. Doğal ve yapay ligandların bakır komplekslerinin DNA etkileşimleri özellikle araştırılmaktadır. Bu çalışmada karakterize edilen bakır kompleksinin bakır içeren çeşitli metaloproteinlere model olabileceği düşünülmektedir. Ancak bu bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin ortaya konulması geniş ve ayrıntılı bir çalışma konusudur.

Elde edilen yeni bileşiklerin belirli özelliklerinin incelenmesi ile belirli alanlarda kullanım potansiyeline sahip oldukları ortaya konulabilir. Böylece bu tür yeni

bileşiklerin, farmakoloji, tıp, elektronik, optik, kataliz gibi pek çok alanda kullanılabilceği ve ÷lke ekonomisi ve insanlığa fayda sağlayacağı dűş÷n÷lmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abduelftah, H.S., Ali, A.Q., Eltayeb, N.E., Teoh, S.G., and Fun, H.K., 2012.** (E)-2-((E)-3-(Hydroxyimino)butan-2-ylidene)-N-methylhydrazinecarbothioamide. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 68, 108-109.
- Abiraj, K. ve Gowda D.C., 2004.** Magnesium-Catalyzed Proficient Reduction of Oximes to Amines Using Ammonium Formate. *Synthetic Communications*, 34 (4), 599 -605.
- Akiba, K. ve Freisher, H., 1982.** The Role of the Solvent in Equilibrium and Kinetic Aspect of Metal Chelate Extractions. *Analytica Chimica Acta*, 136, 329-337.
- Bayır, Z. A., 1994.** Yeni vic-Dioksimlerin Sentezi ve Reaksiyonları. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 93 S.
- Bekaroğlu, Ö., 1990.** Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Dergisi Özel Sayısı*, 2 (1), 41-50.
- Bezsoudnova, E.Y., Ryabov, A.D., 2001.** Water-soluble cyclopalladated aryl oxime: a potent 'green' catalyst. *Journal of Organometallic Chemistry*, 622, 38-42
- Bougueria, H., Mili, A., Benosmane, A., Bouchoul, A. el kader., Bouaoud, S., 2014.** 1-((E)-2-(5-tert-Butyl-2-hydroxyphenyl)diazen-1-yl)naphthalen-2-ol. *Acta Crystallographica Section E*, 70, 225.
- Britzinger, H. ve Titzmann, R., 1952.** Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 85, (4), 344-345.
- Broker, G.A., Tiekink, E.R.T., 2011.** Bis(N-(2-hydroxyethyl)-Npropyldithio carbamato- $\kappa^2S,S'$ )bis(4-((pyridin-4-ylmethylidene)hydrazinylidene)methyl)pyridine- $\kappa^1N1$ ) cadmium. *Acta Crystallographica Section E*, 67, 320-321.
- Bulhosa, M.C.S., Gervini, V.C., Bresolin, L., Locatelli, A., and Oliveria, A.B. de., 2012.** N'-(3-(Hydroxyimino)butan-2-ylidene)-4-methylbenzene-sulfonohydrazide. *Acta Crystallographica Section E*, 68, 592.
- Camargo, T. P., Peralta, R. A., Moreira, R., Castellano E. E., Bortoluzzi, A. J., Neves, A., 2013.** New mononuclear copper(II) complex based on a salen derivative ligand with an unusual coordination and its catecholase activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 37, 34–38.
- Candeloro, S., Gredenic, D., Taylor, N., Thompson, B., Viswamitra, Hodgkin, D.C., 1969.** Structure of Ferroverdin. *Nature*, 224, 589-591.

- Canpolat, E. ve Kaya, M., 2005.** The synthesis, characterization and spectral studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with N,N-bis(2-[(2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]amino}butyl)N',N'dihydroxyethanediiimide. *Journal of Coordination Chemistry*, 10, 875–882.
- Chakravorty, A., 1974.** Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 13, 1–46.
- Constantinos, J.M., Stamatatos, T.C. ve Perlepes, S.P., 2005.** The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes. *Polyhedron*, 25, 134–194.
- Deveci, P., 2006.** Yeni Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin Elde Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 72s., 1-5.
- Dreos, R.,Tauzher, G., Trendafilova, D.H., Nardin, G. And Randaccio, L., 1996.** New Stable Dinuclear Organocobalt Complexes with a Tridentate Imino-Oxime Ligand. *Inorganic Chemistry*, 35, 2715-2716.
- Emam, M. E. M., Bekheit, M.M., Moussa, M. N. H., and El-Hendawy, A.-E. N. A., 1994.** A physicochemical study of schiff base metal complexes from  $\alpha$ -benzylmonoxime. *Transition Metal Chemistry*, 19, 117-118.
- Emirik, M., Karaoğlu, K., Serbest, K., Çoruh, U., Ezequiel M., Vazquez L., 2015.** “Two novel unsymmetrical ferrocene based azines and their complexing abilities towards Cu(II): Spectroscopy, crystal structure, electrochemistry and DFT calculations”. *Polyhedron*, 88, 182-189.
- Ertaş, M., Koray, R. ve Bekaroğlu, Ö., 1987a.** A Novel Dithioferrocenophone with a vic-Dioxime Moiety in the Bridging Chain. *Journal of Organometallic Chemistry*, 319, 197-199.
- Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., 1987b.** Synthesis of a Novel(10)Ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and Its Ni(II) Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 335, 1, 105-108.
- Ertaş, M., Koray, R. ve Bekaroglu, Ö., 1987c.** A Novel Dithioferrocenophone with a vic-Dioxime Moiety in the Bridging Chain. *Journal of Organometallic Chemistry*, 319, 197-199.
- Geary, W.J., 1971.** The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 7, 81-122.
- Gordon, M.S., Sojka, S. ve Krause, J.G., 1984.** Carbon-<sup>13</sup> NMR of Para Substituted Hydrazones, Phenylhydrazones, Oximes, and Oxime Methyl Ethers, Substituent Effects on the Iminyl Carbon. *Journal Organic Chemistry*, 49, 97.

- Gök, Y., Bekaroğlu, Ö., 1981.**“The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New  $\alpha$ -Dioximes“. Synthesis and Reactivity Inorganic, Metal Organic, and Nano- Metal Chemistry, 11, 621-631.
- Gök, Y., Serin, S., 1988.** Synthesis and Complex Formation of Structural Isomers 2,3-Bis(Hydroxyimino)-2,3-Dihydro-4r-1,4-Benzothiazine. Synthesis and Reactivity In Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 18(10), 975-988.
- Gök, Y. And Demirbaş, A., 1989.** The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo(e,k.)-2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4-diaza-7,10-dithia-2,3,8,9-tetrahydrocyclo-dodecine. Synthesis and Reactivity In Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 19,681-698.
- Grundman, C., Mini, V., Dean, M. J., Frommheld, H. D., 1965.** Dicyan-Di-N-Oxyde. Justus Liebigs Annalender Chemie, 987, 191-215.
- Gündüz T., 1998.** Koordinasyon Kimyası. Gazi Kitabevi, 3.baskı, ISBN: 975-7313-30-0, 323s., 229-248,
- Hall, C.D., Sachsinger, N. ve Steed, W.J., 1998.** Redox-active Schiff Base Ligands. Journal of Organometallic Chemistry, 561, 202-219.
- Hayes, B., Schnitzlera, B., Wisemana, S., Snyder, D.E.,2015.** Field evaluation of the efficacy and safety of a combination of spinosad and milbemycin oxime in the treatment and prevention of naturally acquired flea infestations and treatment of intestinal nematode infections in dogs in Europe. Veterinary Parasitology, 207, 99–106.
- Karaböcek, S., Karaböcek, N., 1998.** A New Binucleating Macrocyclic Incorporating Exocyclic Oxime Groups and its Polynuclear Complexes. Transition Metal Chemistry, 23, 29-32.
- Karakurt, A., Dalkara, S., Özalp, M., Özbey, S., Kendi, E., Stables, J. P., 2001.** Synthesis of some 1-(2-naphthyl)-2-(imidazole-1-yl)ethanone oxime and oxime ether derivatives and their anticonvulsant and antimicrobial activities. European Journal Medicinal Chemistry, 36, 421–433.
- Karipçin, F., Uçan, H. İ., Karataş, İ., 2002.** Binuclear And Mononuclear Cobalt(II), Nickel(II) and Copper (II) Complexes of 4,4'-Bis(Alkylaminoisonitrosoacetyl) Diphenyl-Methane Derivatives. Transition Metal Chemistry, 27, 813-817.
- Keeney, M.E. ve Asare, K.O., 1984.** Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. Coordination Chemistry Reviews, 59, 141-201.
- Koçak, M. ve Bekaroğlu, Ö., 1984.** Synthesis of Ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and Its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(III), Cadmium(II), and Uranyl(VI). Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 14, 689-701.

- Koçak, M. ve Bekaroğlu, Ö., 1985.** The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methyl pyridyl)aminoglyoxime. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 15 (4), 479-491.
- Komai, T., Yagi, R., Suziki – Sunagawa, H., Ishikawa, Y. ve Kasuya, A., 1997.** Inhibition of HIV-1 Protease by Oxim Derivatives. *Biochemical and Biophysical Research Communication*, 230, 557-561.
- Koraiem, A.I.M., Abd El-Aal R.M. ve Deen N.M.S., 2006.** The Use of N-Bridgehead Heterocyclic indolizinium Ylide in The Synthesis Of Aza-Cyanine Dyes. *Dyes and Pigments*, 68, 235-242.
- Köksal, H., 1999.** Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye, 105s.
- Kurtoğlu, M., 1999.** Noniyonik Grup içeren Yeni Oksim Bileşiklerinin Bu Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 85s.
- Lee, H., Kim, H-J., 2014.** Novel fluorescent probe for the selective detection of organophosphorous nerve agents through a cascade reaction from oxime to nitrile via isoxazole. *Tetrahedron*, 70, 2966-2970.
- Li, H., Rao, P.N.P., Habeeb, A.G. ve Knaus, E.E., 2002.** Design, Syntheses, and Evaluation of 2,3-Diphenylcycloprop-2-En-1-Ones and Oxime Derivatives as Potential Cyclooxygenase-2(COX-2) Inhibitors with Analgesic-Anti-inflammatory Activity. *Drug Development Research*, 57, 6-17.
- Li, T.-L., 2011.** (1 - (1H-Imidazo(4,5-f) (1,10) phenanthroline-2-yl) naphthalen-2-ol-κ<sup>2</sup>N<sup>7</sup>, N<sup>8</sup>) diiodidomercury (II). *Acta Crystallographica Section E*, 67, 1396.
- Macit, M., 1996.** Bazı Yeni Substitue Glioksim Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi ve N-(2.6-Dimetilfenil)Aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın Spektrofotometrik Tayini. Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 101 S.
- Meyer, R.J., Erich Pietsch, E.H. ve Kotowski, A., 1969.** *Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie Nickel, Teil C Lieferung*, 2, 57.
- Mostafa, M.M, Khattab, M.A., Ibrahim, K.M., 1983.** Metal complexes of schiff's base derived from salicylhydrazine and biacetylmonoxime. *Polyhedron*, 2, 583-585.
- Mostafa, M. M., Ibrahi, K.M., Moussa, M.N.H., 1984.** Bivalent metal complexes of p,methyl- and p-metoxycarbonylhydrazone oximes. *Transition Metal Chemistry*, 9, 243-246.

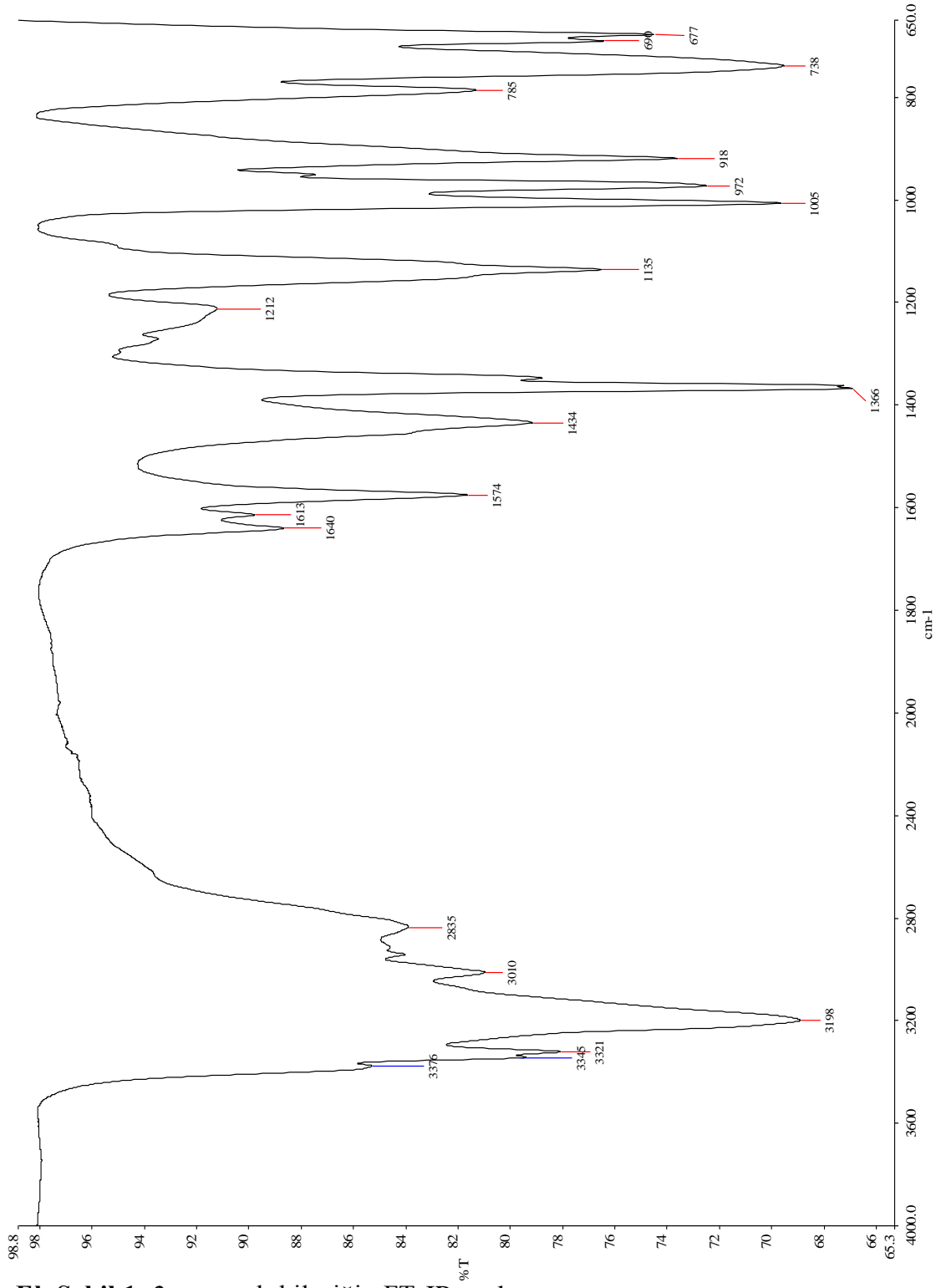
- Natarajan, C., Hussain, A. N., 1981.** Ni(II) & Cu(II) Complexes of Some Isonitrosoacetophenones. *Indian Journal of Chemistry*, 20, 307-309.
- Nath, M., Yadav, R., 1995.** Synthesis, Spectral And Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) And Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived From O- Aminobenzyl Alcohol. *Synthesis Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano- Metal Chemistry*, 25 (9), 1529-1547.
- Neves, A., Rossi, L.M., Bortoluzzi, A.J., Mangrich, A.S., Haase, W. R., 2001.** Werner, Synthesis, structure, physicochemical properties and catecholase-like activity of a new dicopper(II) complex. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 12 747-754.
- Odabasoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O., 2004.** 1-( N- (p-Hydroxyphenyl) aminomethylidene) naphthalen-2 (1H) - one propan-1-ol hemisolvate. *Acta Crystallographica Section E*, 60, 142-144.
- Özcan, E., 1985.** Yeni Vic-Dioksim Türevlerinin Sentezi ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) Klorür Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Konya, Türkiye, 46 S.
- Petukhov, P. A., Denisov, A. Y., Tkachev, A. V., 1997.** Hydroxylamino Oximes to Cyclic Amidoximes by the Action of Sodium Borohydride. *Tetrahedron*, 53, (7), 2527-2534.
- Radi, R.S. ve Qamhieh, A., 1988.** 5,5-Dimethyl-1,2,3-Cyclohexanetrion-1,2-Dioxime-3-Thiosemicarbazone as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nickel and Copper. *Spectroscopy Letters*, 21 (7), 541.
- Rivera, A., Rojas, J.J., Rios-Motta, J., Bolte, M., 2015.** Crystal structure of 1,1'-(imidazolidine-1,3-diylbis(methylene))bis(naphthalen)-2-ol. *Acta Crystallographica Section E*, 71, 258-260.
- Sadhukhan, D., Ray, A., Butcher, R.J., Gómez García, C.J., Dede, B., Mitra, S., 2011.** Magnetic and catalytic properties of a new copper(II)-Schiff base 2D coordination polymer formed by connected helical chains. *Inorganica Chimica Acta*, 376, 245-254.
- Serbest, K., Özen, A., Ünver Y., Er M., Değirmencioğlu, İ. and Sancak K., 2009.** "Spectroscopic and Theoretical Study of 1,2,4- Triazole-3-one Based Salicylaldimine Complexes and Evaluation of Superoxide-Scavenging Properties". *Journal of Molecular Structure*, 922, 1-10.
- Serbest, K., Karaoğlu, K., Erman, M., Er M., Değirmencioğlu, İ., 2010.** "Synthesis, characterization and properties of tetra((1-hydroxyimino-methylnaphthalen-2-yloxy)methyl)ethene and its homo-dinuclear metal complexes: A combined experimental and theoretical investigation". *Spectrochimica Acta Part A*, 77, 643-651.



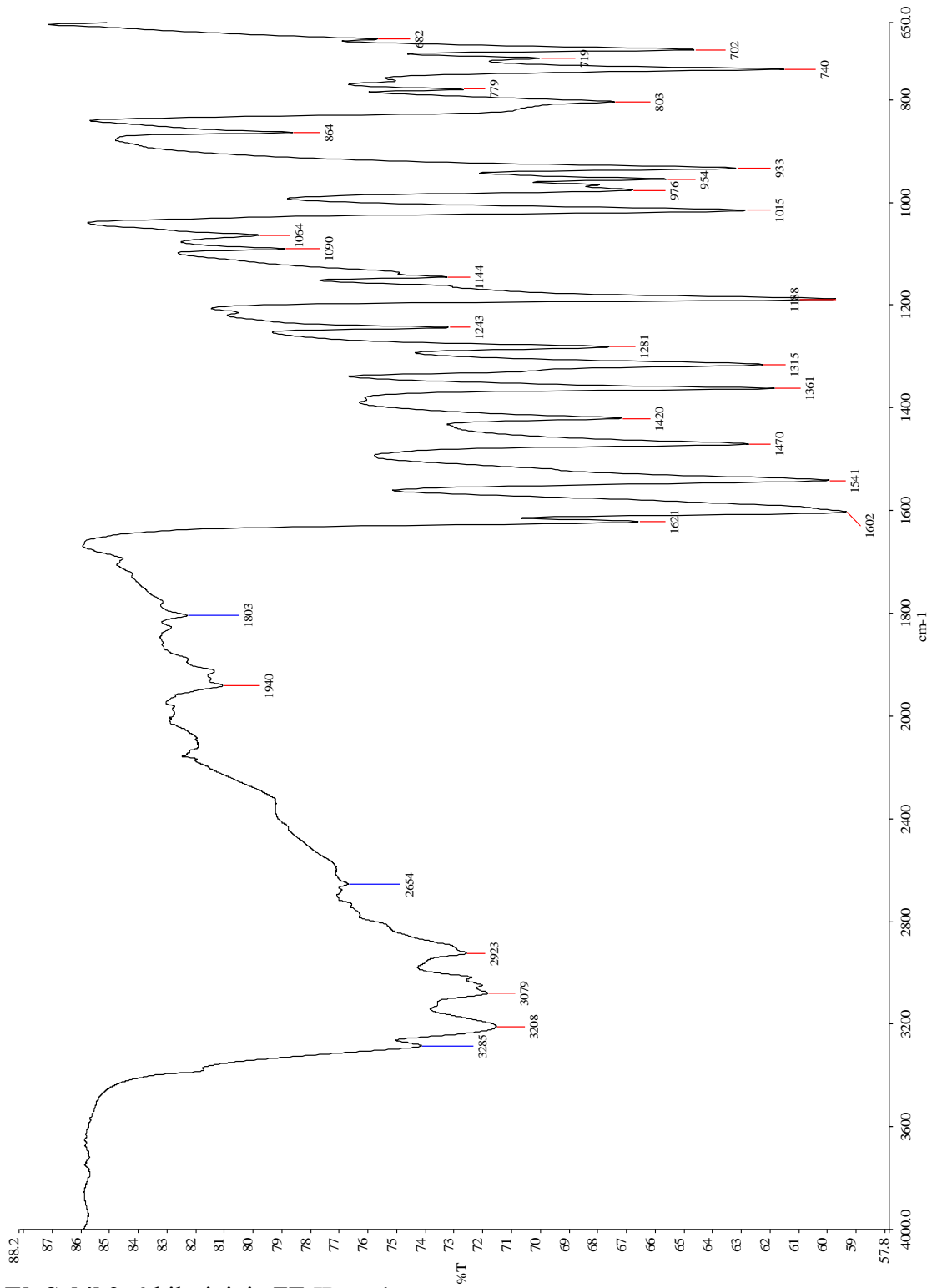
- Serin, S. ve Bekaroğlu. Ö., 1981.** “The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-thioxa-4,5-bis (hidroxyimino) imidozoline. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 496, 197-204.
- Sevagapandian, S., Rajagopal, G., Nehru, K. And Athappan, P.; 2000.** Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Oxovanadium(IV) Complexes of Substituted  $\beta$ -Hydroxyiminoanilides. *Transition Metal Chemistry*, 25, 388-393.
- Sevindir, H.C., Mirzaoğlu, R., 1994.** The Synthesis of New Bis(Amino-R-Glyoximes) and Polyamidoxime Their Polymeric Metal Complexes. *Macromoleculer Reports*, 31, 399-410.
- Silverstein, R.M., Bassier, G.C. ve Morrill, T.C., 1981.** Spectrometric Identification of Organic Compounds. Fourt Edition, ISBN: 978-0471393627, 382S., John Wiley,
- Singh, A. K., Kumari, S., Kumar, K.R., Sridhar, B., Rao, T.R., 2008.** Ligational aspects of the hydrazide-based Schiff-base, N-(4''-pyridylcarboxamido)-4-(4'-hexyloxybenzoato)salicylalimine towards some 3d metal ions and crystal structures of the Schiff-base and Zn(II) complex. *Polyhedron*, 27, 1937–1941.
- Srivastava, R. M., Brinn, I. M., Machura-Herrera, J.O., Faria, H. B., Carpenter, G. B., Andrade, D., Vekatesh, C. G., Morais, L. P. F., 1997.** Benzamidoximes: Structural, Conformational and Spectroscopic Studies. *Journal of Molecular Structure*, 406, 159-167.
- Sundaravel, K., Suresh, E., Palaniandavar, M., 2009.** Synthesis, structures, spectral and electrochemical properties of copper (II) complexes of sterically hindered Schiff base ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 362, 199–207.
- Syamal, A., Singhal, O.P., 1981.** Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes With Tridentate Sulfur Donor Ligands. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 43(11), 2821-2825.
- Şekerci, M., 1999.** Synthesis and Complexation of New Unsymmetrical 1,2-Dihydroxyimino-3,7-Diaza-8-Phenyloctane. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-metal Chemistry*, 29(3), 487-497.
- Tekeli, S., Kahya, E. ve Dosay, M., 2001.** *Bilim Tarihine Giriş*. Nobel Basımevi, 11. Baskı, ISBN: 9786051330822, 451s., 1-50.
- Turan, N., 2003.** 1,8-Diaminonaftalinden Elde Edilen Schiff Bazının Co(II), Ni(II), Cu(II), Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye, 34s., 1-20.
- Uçan, H. İ., Karataş, İ., İrez, G., Deveci, M.A And Mercimek, B., 1988.** The Synthesis of four new Schiff Bases and some of Their Transition Metal Complexes. *Synthesis Reactivity in Inorganic, Metal-Organic , and Nano- Metal Chemistry*, 28(3), 331-338.

- Ungnade, H.E., Fritz, G. ve Kissinger, L.W., 1963.** Structure and Physical Properties of Glyoximes. *Tetrahedron*, 19, 235-248.
- Unterhalt, B. ve Ghorı, M.Z., 1980.** Oximes as Artificial Sweeteners. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 170, 1, 34-35.
- Yakuphanođlu, F. ve Şekerci, M., 2005.** Determination of The Optical Constants of Co(II) Complex of Schiff Base Obtained from 1,8-Diaminonaphthalene Thin Film by Infrared Spectra. *Journal of Molecular Structure*, 751, 200-203.
- Yang, C.T., Vetrichelvan, M., Yang, X., Moubaraki, B., Murray, K.S., Vittal, J.J., 2004.** *Dalton Transactions*, (2004) 113-121.
- Yüksel, M., Bekaroğlu, Ö., 1982.** Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)- İ-Picolylamine and Its Schiff-Base. *Synthesis Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano- Metal Chemistry*, 12(7), 911-922.
- Zhang, X., Wang, Y. ve Xin, F., 2006.** Coke Deposition and Characterization on Titanium Silicalite-1 Catalyst in Cyclohexanone Ammoximation. *Applied Catalysis A:General*, 307, 222-230.
- Zhu, H.-L., You, Z.-L., 2005.** A perchlorate salt of 1-{ (2-(2-hydroxyethylamino) ethylimino) methyl} naphthalen-2-ol. *Acta Crystallographica Section E*, 61, 1271-1272.

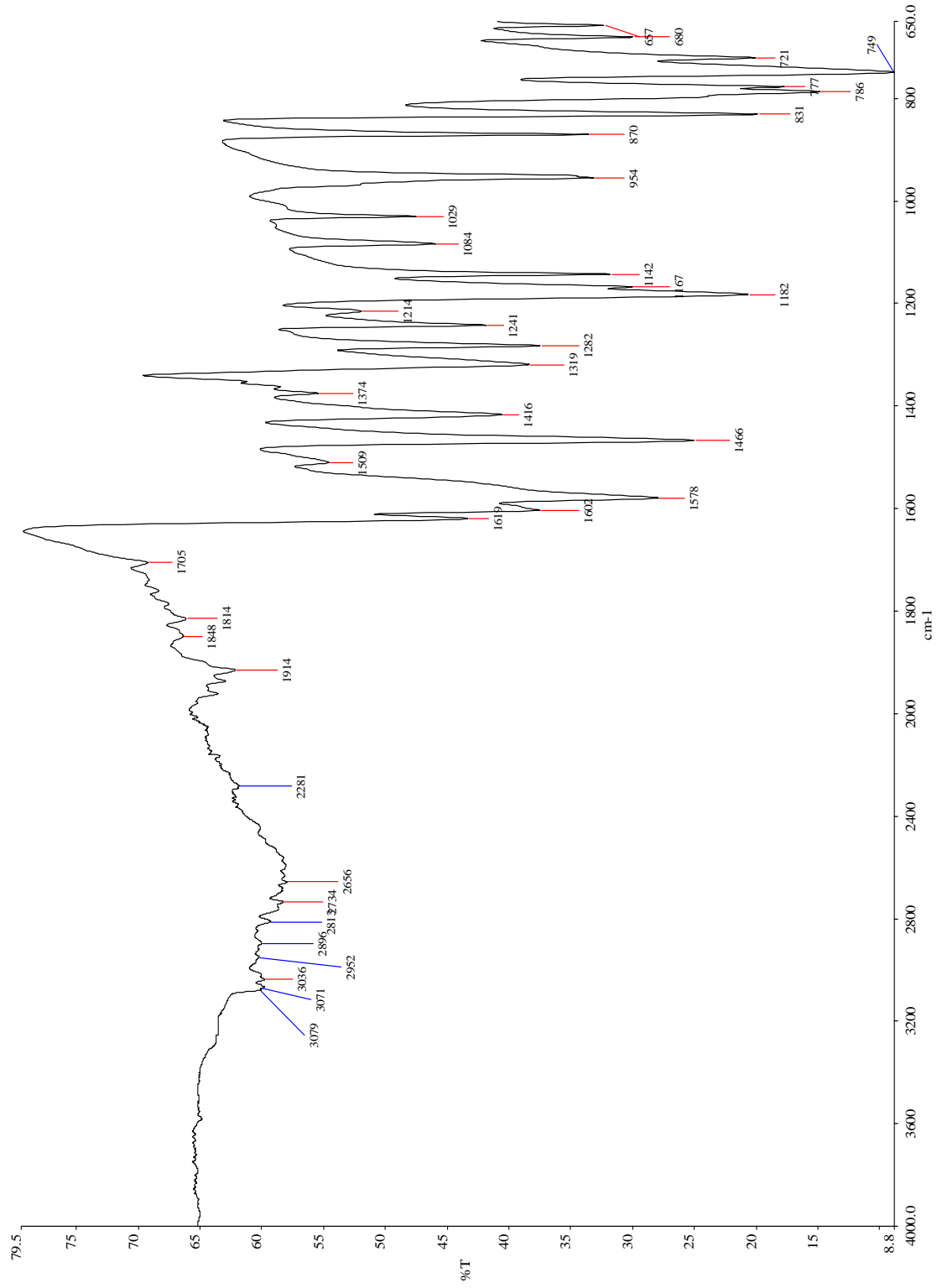
## EKLER



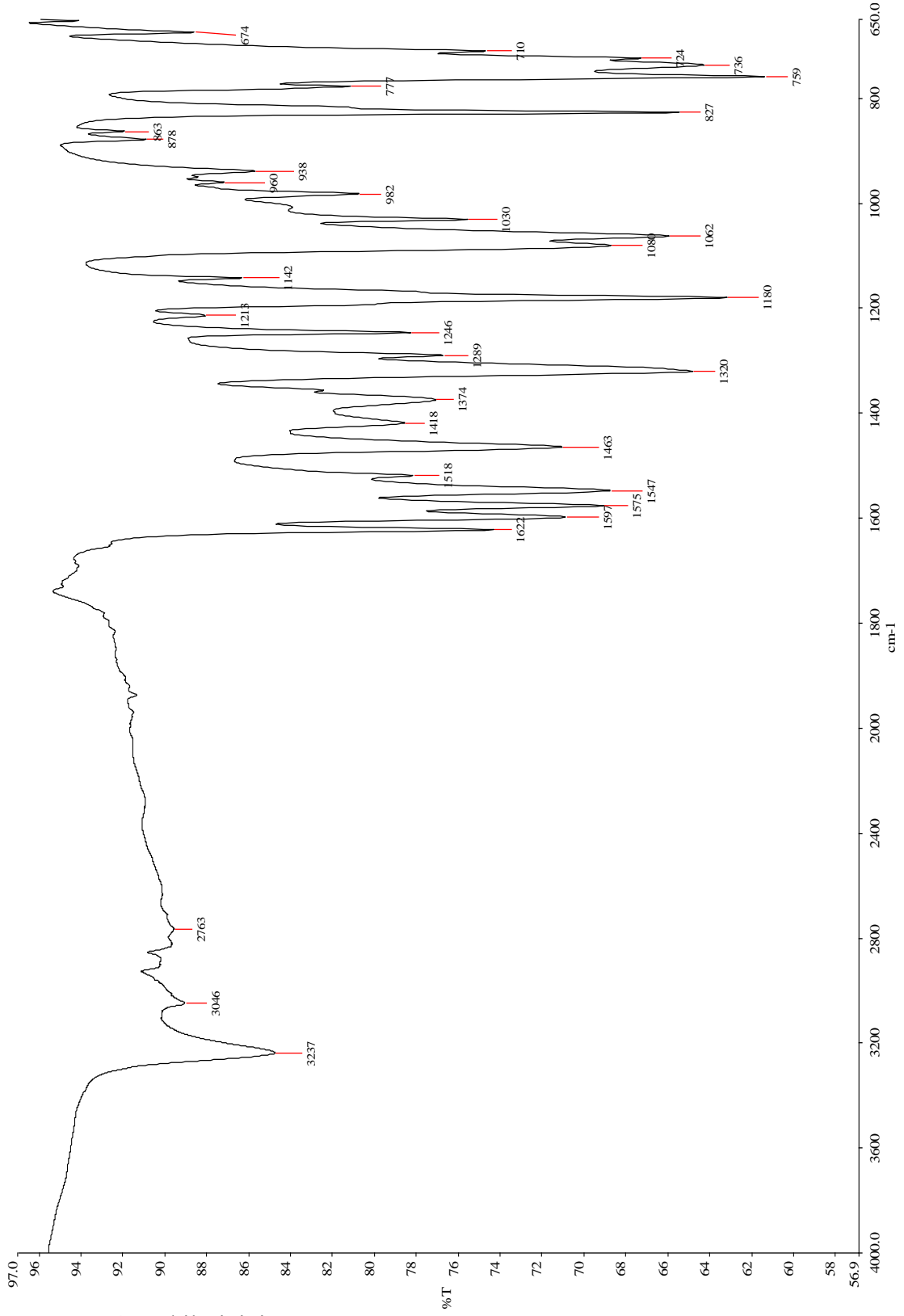
Ek Şekil 1. 2 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu



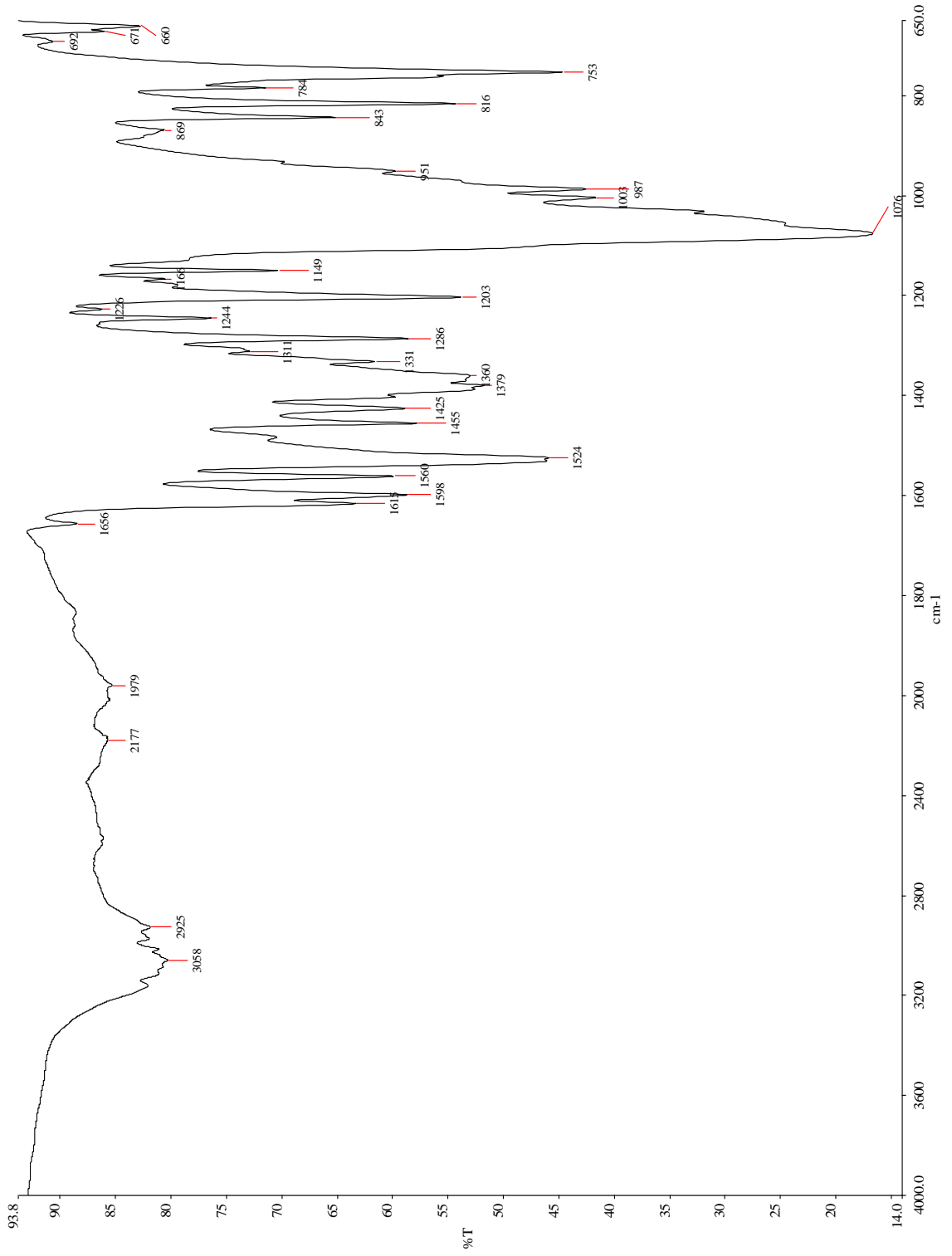
Ek Şekil 2. 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu



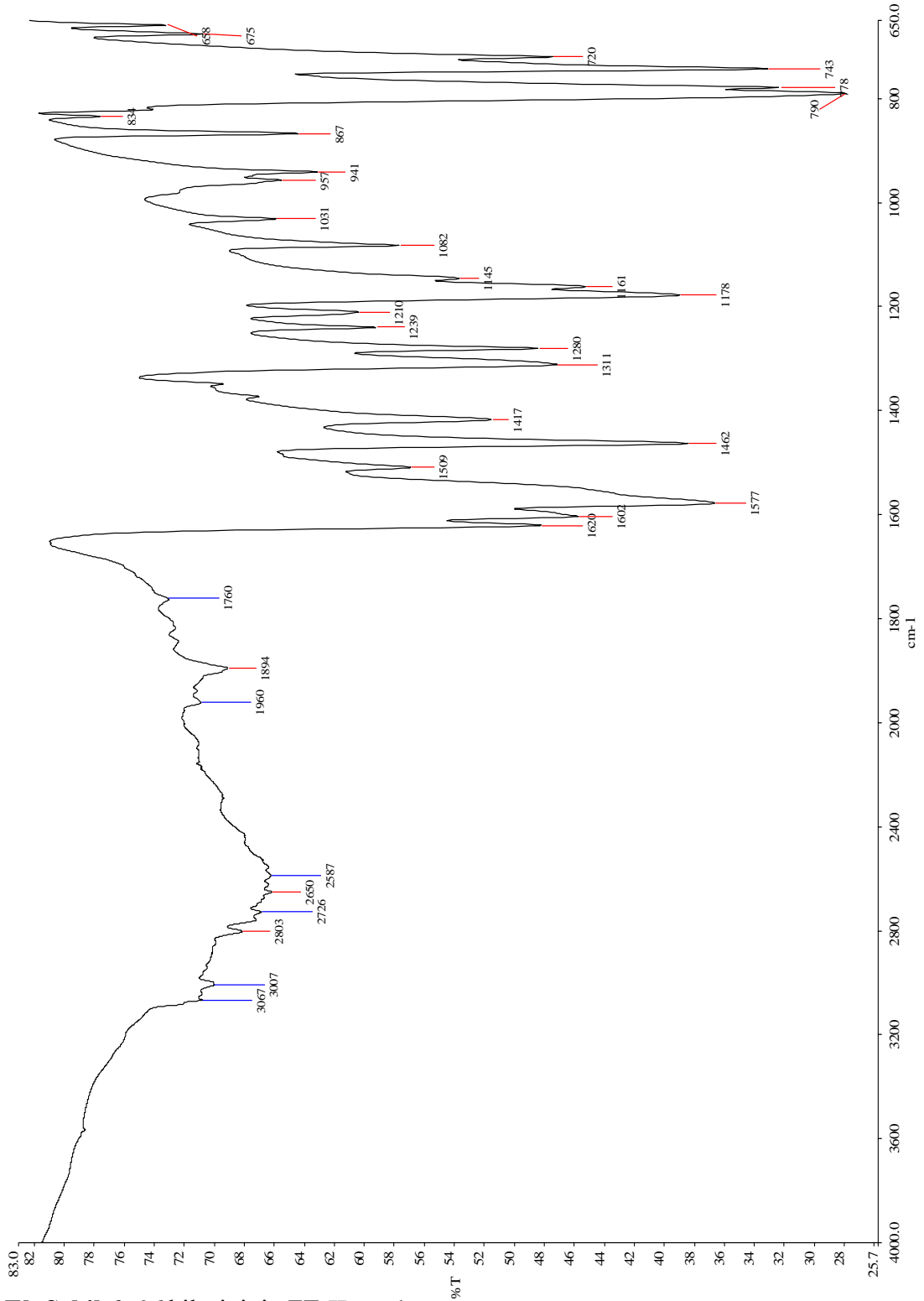
Ek Şekil 3. 3a bileşğinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 4. 3b bileşiminin FT-IR spektrumu

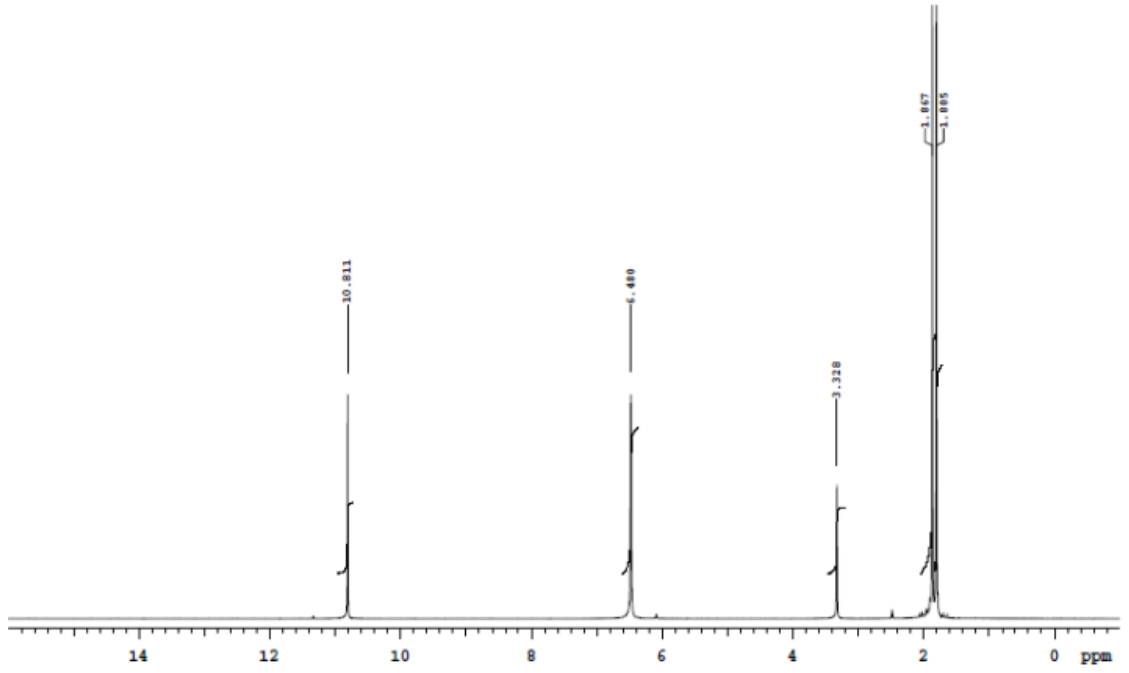


Ek Şekil 5. 3c bileşiğinin FT-IR spektrumu

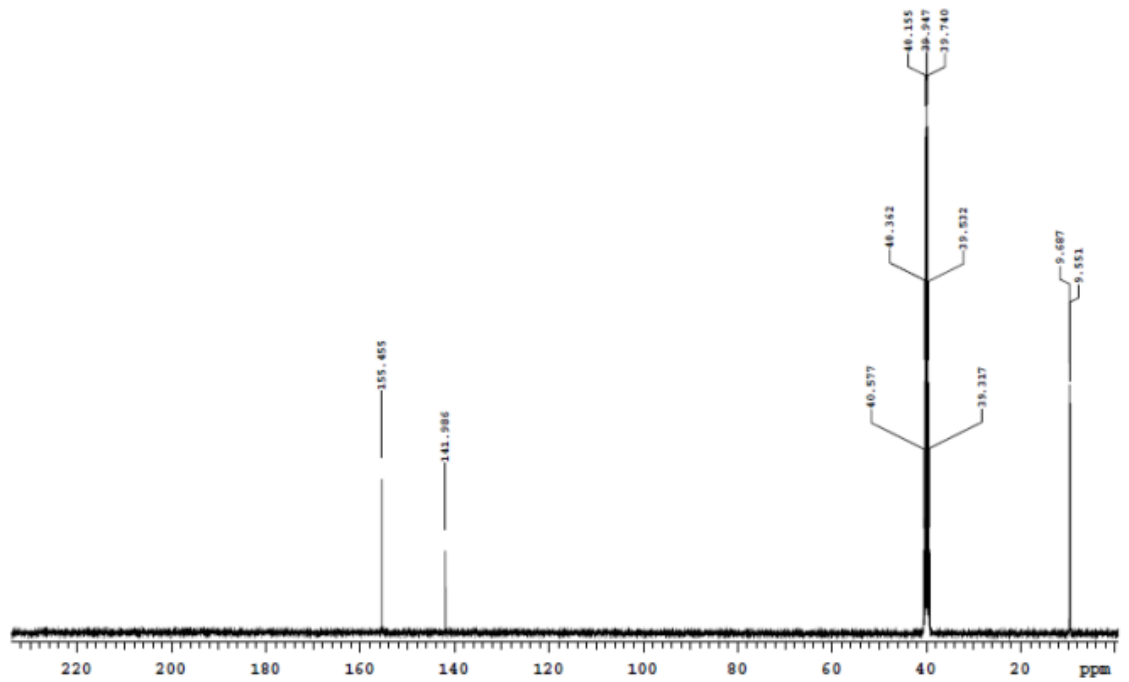


Ek Şekil 6. 3d bileşiğinin FT-IR spektrumu

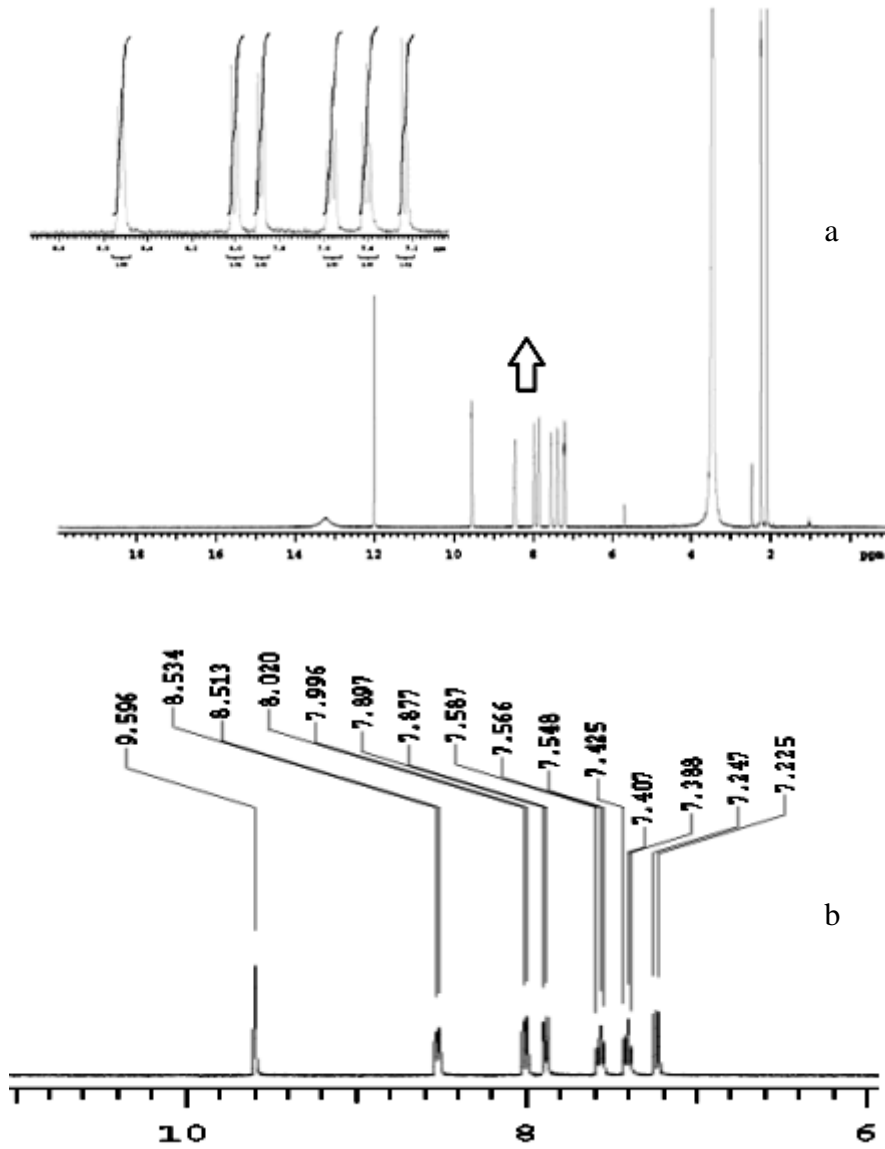




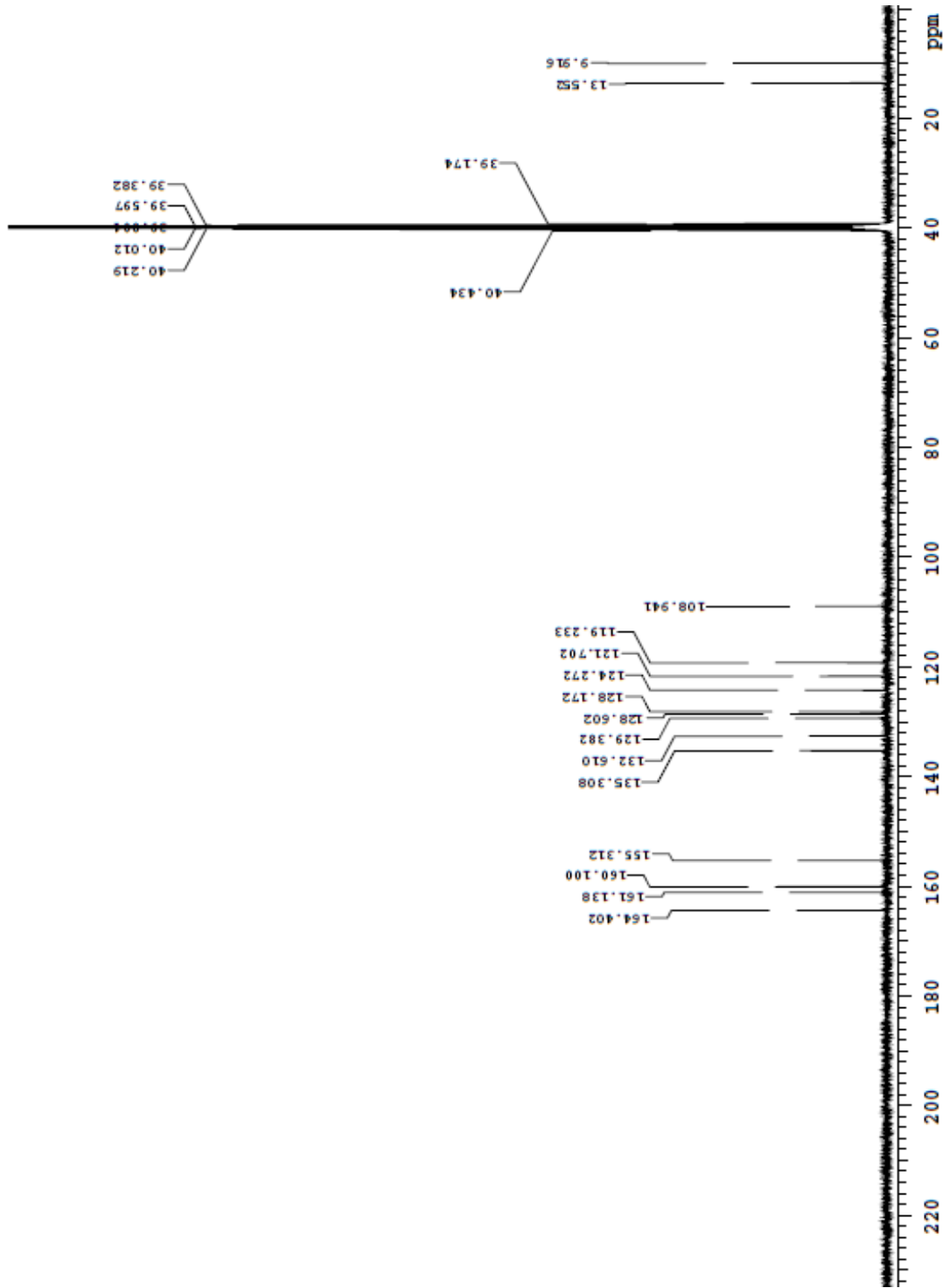
Ek Şekil 7. H<sub>2</sub>L(2)'ün DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



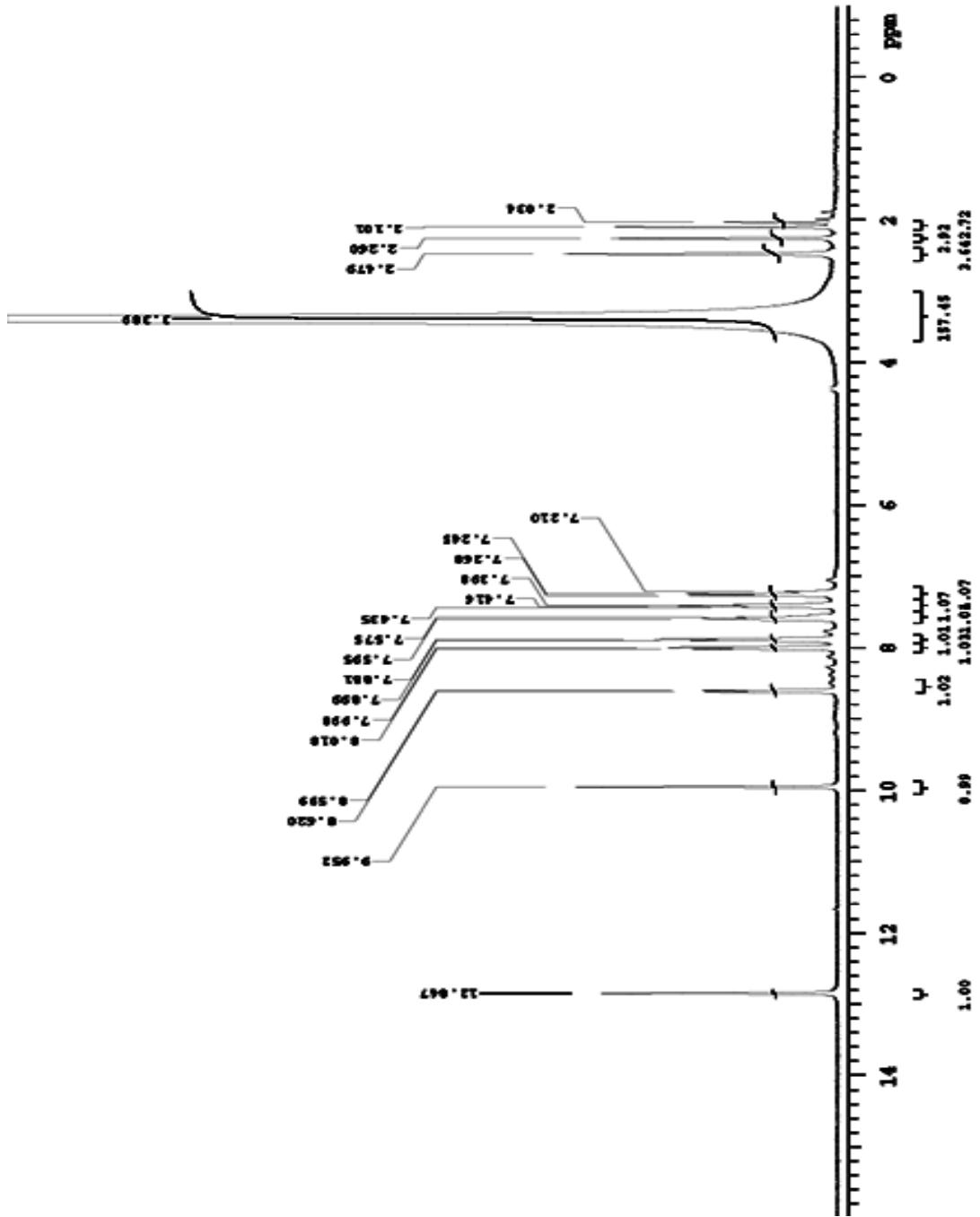
Ek Şekil 8. H<sub>2</sub>L(2)'ün DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



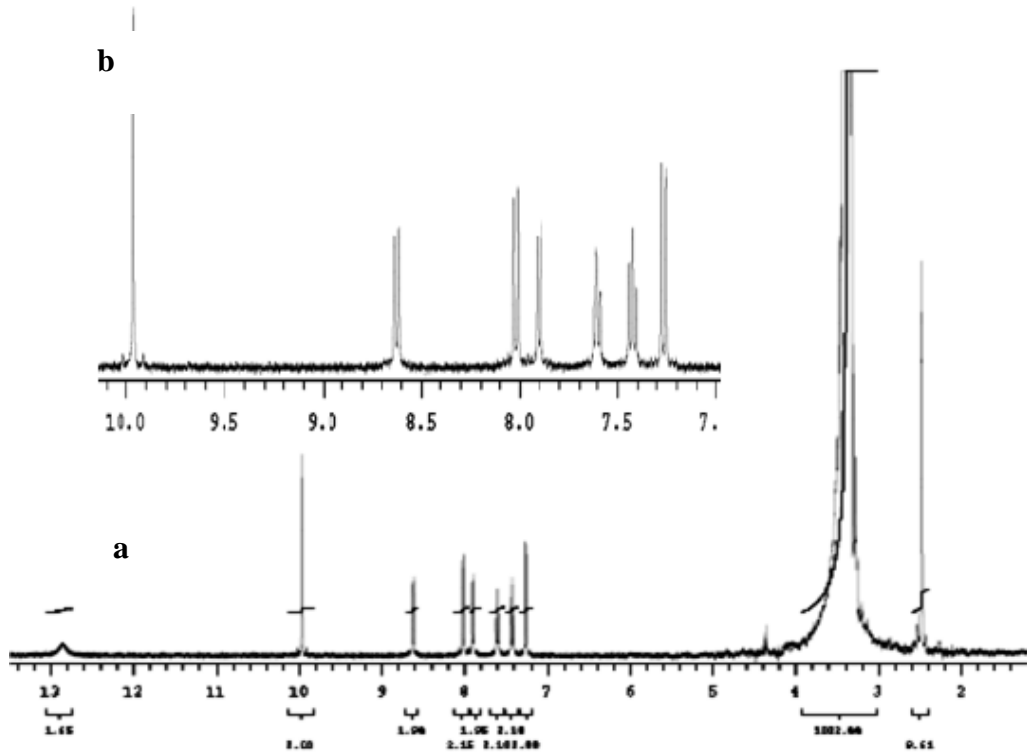
Ek Şekil 9.  $H_2L(3)$ 'ün  $DMSO-d_6$  çözücüsünde alınan a) 0-18 ppm arası b) 6-9 ppm arası  $^1H$  NMR spektrumu.



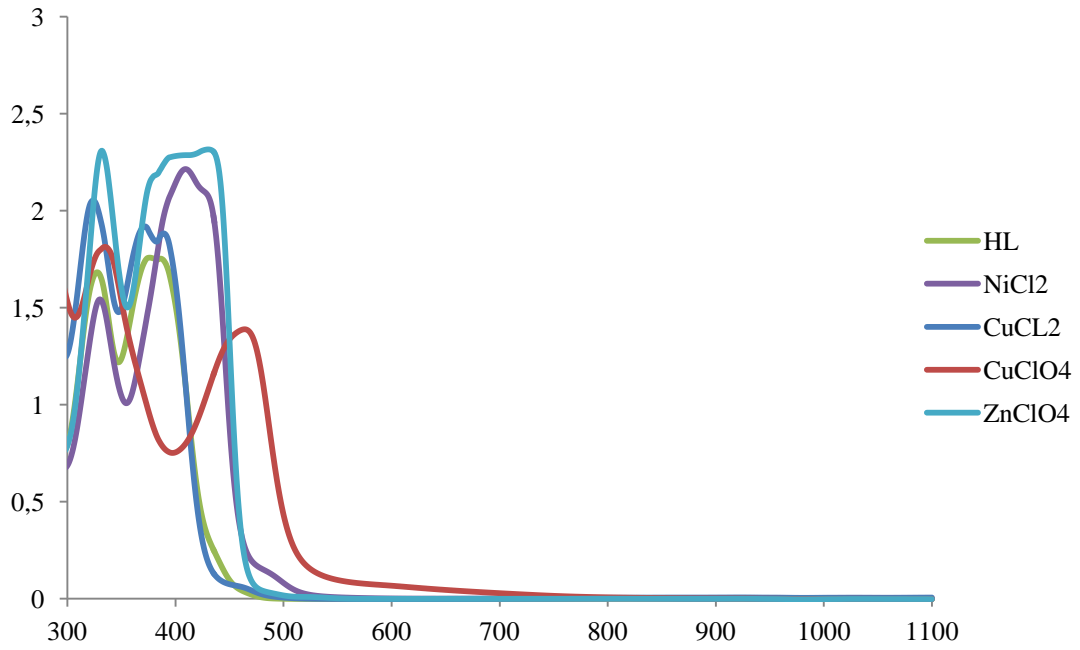
Ek Şekil 10.  $\text{H}_2\text{L}(3)$ 'ün  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.



Ek Şekil 11. Nikel kompleksi (3a)'nin DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

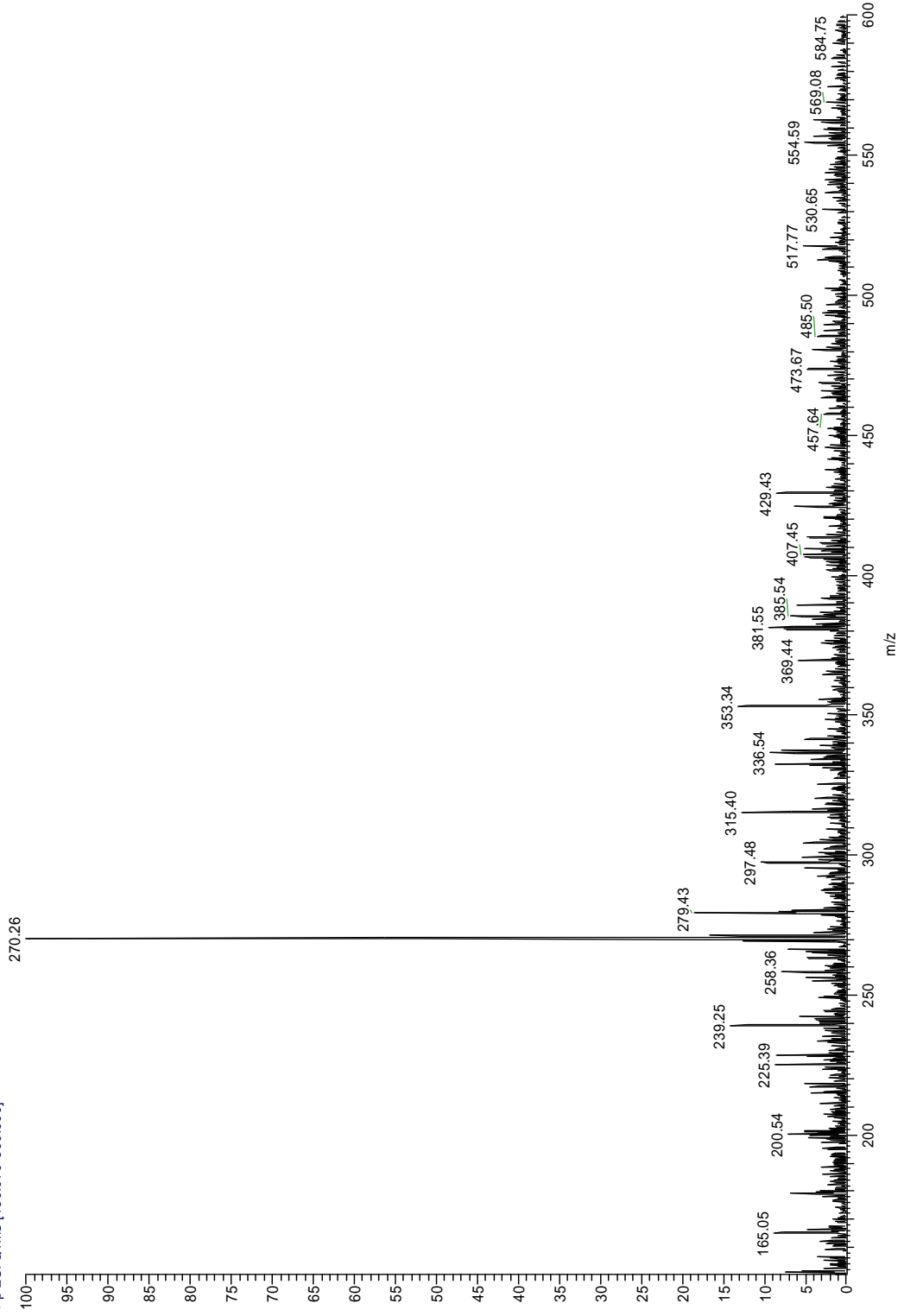


**Ek Şekil 12.** Çinko kompleksinin (3d)'ün DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde alınan a) 0-14 ppm arası b) 7-10 ppm arası <sup>1</sup>H NMR spektrumu



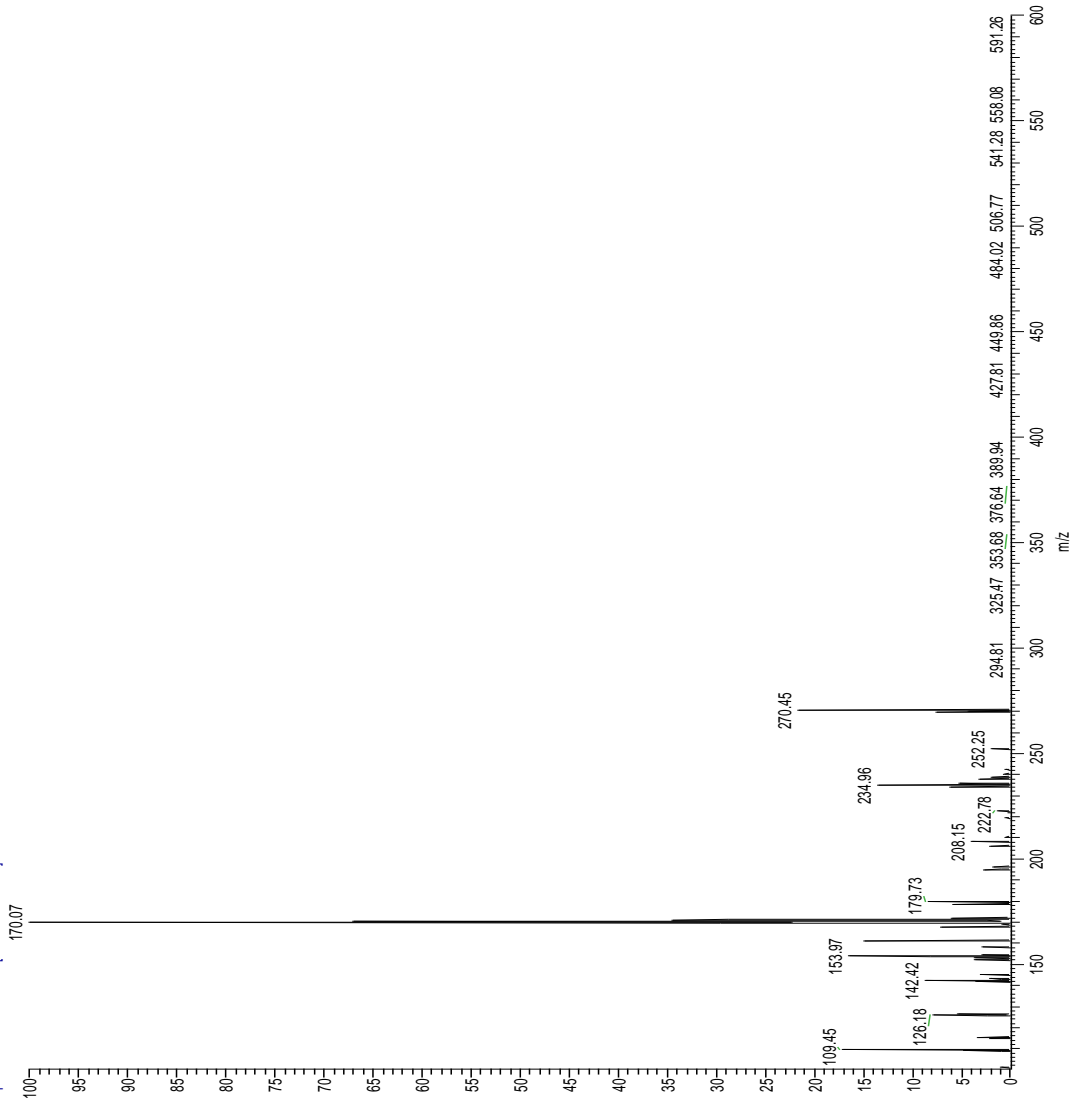
**Ek Şekil 13.** H<sub>2</sub>L (3) ligandı komplekslerinin UV spektrumu(300-1100 cm<sup>-1</sup>)

05-1\_#35-44 RT: 0.31-0.39 AV: 10 SB: 92 0.01-0.32, 0.39-0.86 NL: 9.25F5  
T: + p ESI Q1MS [150.070-600.000]

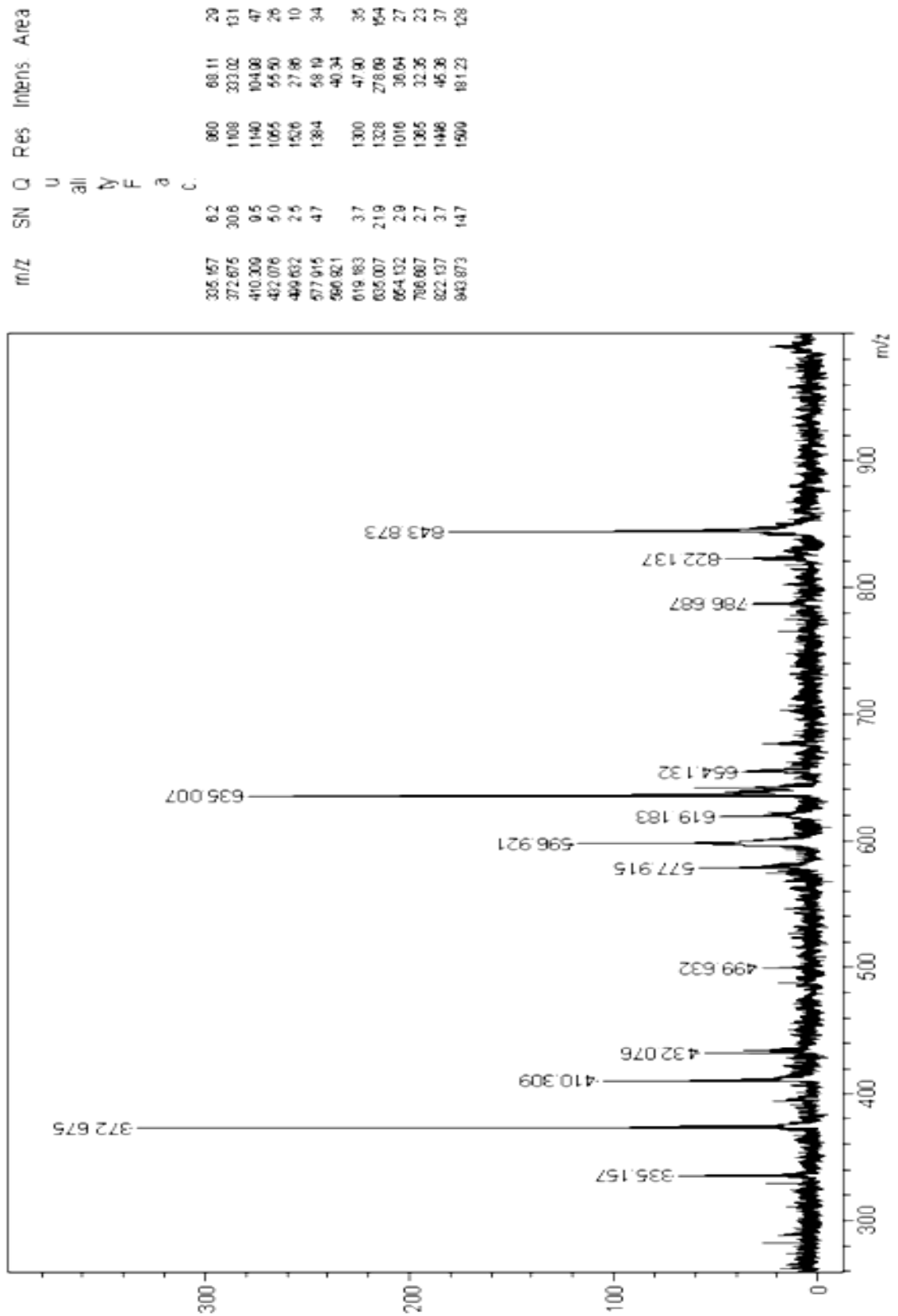


Ek Şekil 14. H<sub>2</sub>L (3) ligandının kütle spektrumu

MS/MS-1 #190-196 RT: 1.89-1.94 AV: 7 SB: 56 1.57-1.89, 1.96-2.20 NI - 7 19F5  
T: +p ESI Full ms2 270.260 [100.070-600.000]



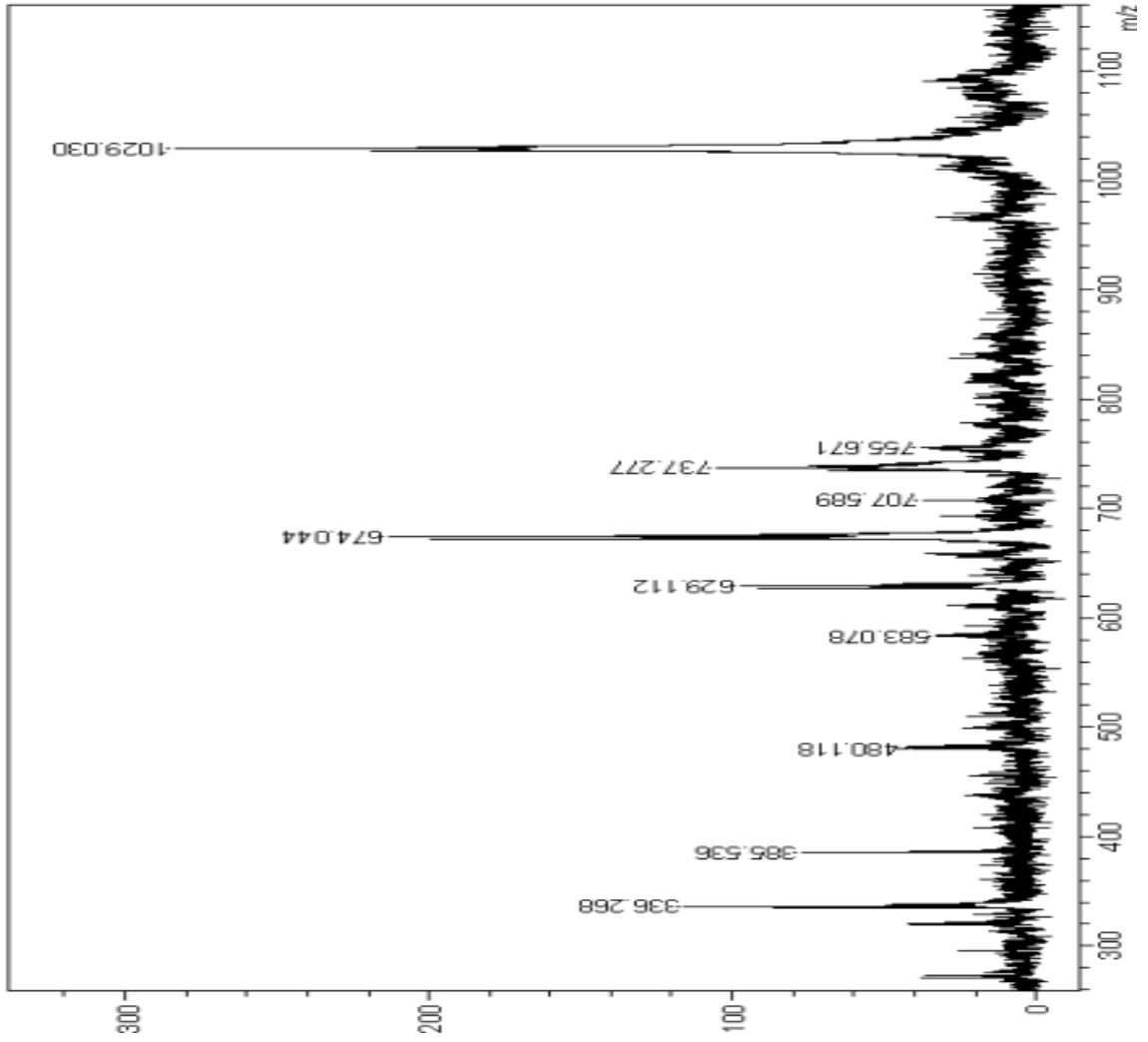
**Ek Şekil 15.** Oksim türevi simetrik olmayan azin ligandı H<sub>2</sub>L (3)'nın kütle spektrumu



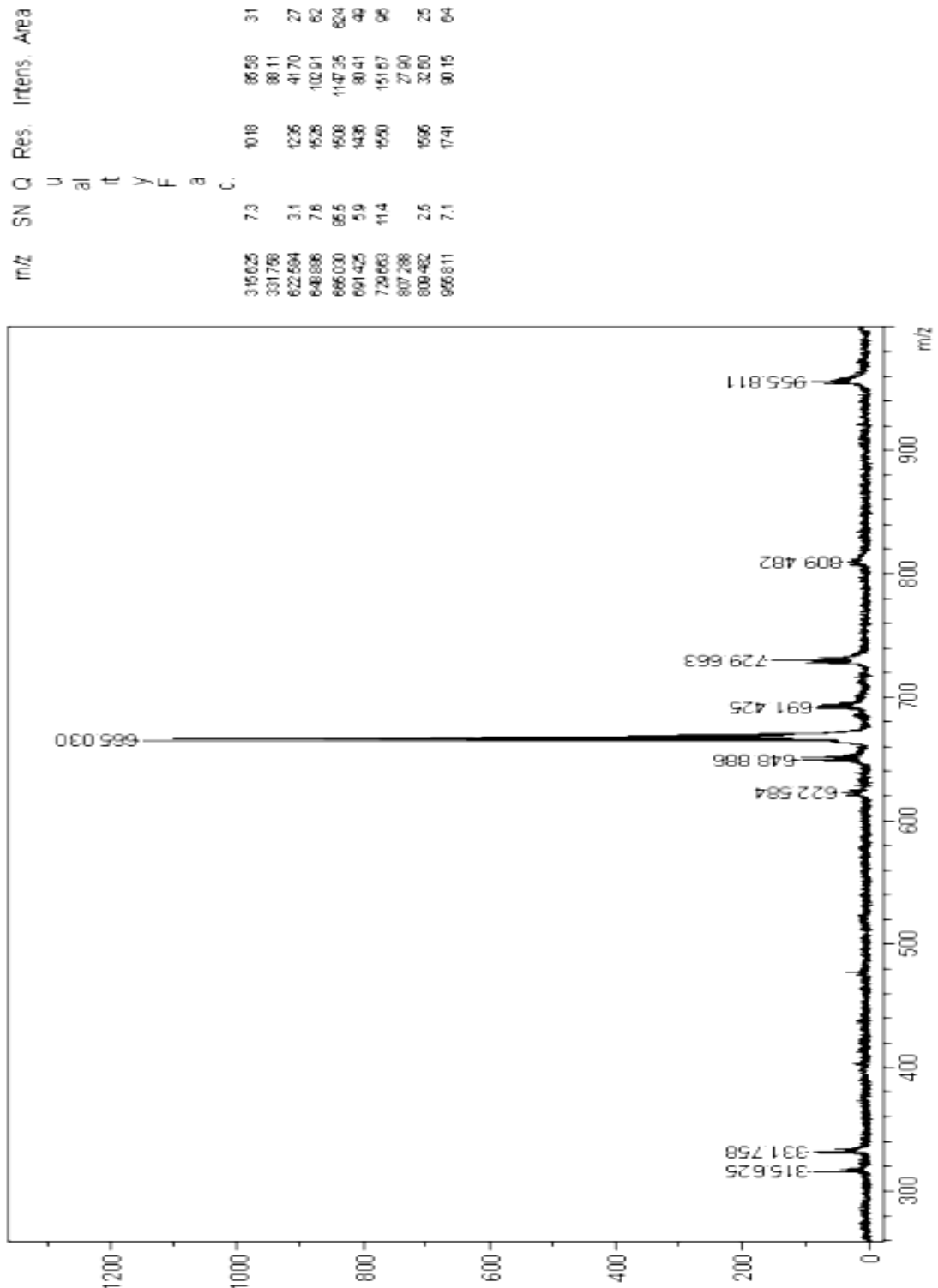
Ek Şekil 16.  $(\text{Ni}(\text{HL})_2)_2$ , 3a kompleksinin kütle (MALDI TOF) spektrumu.



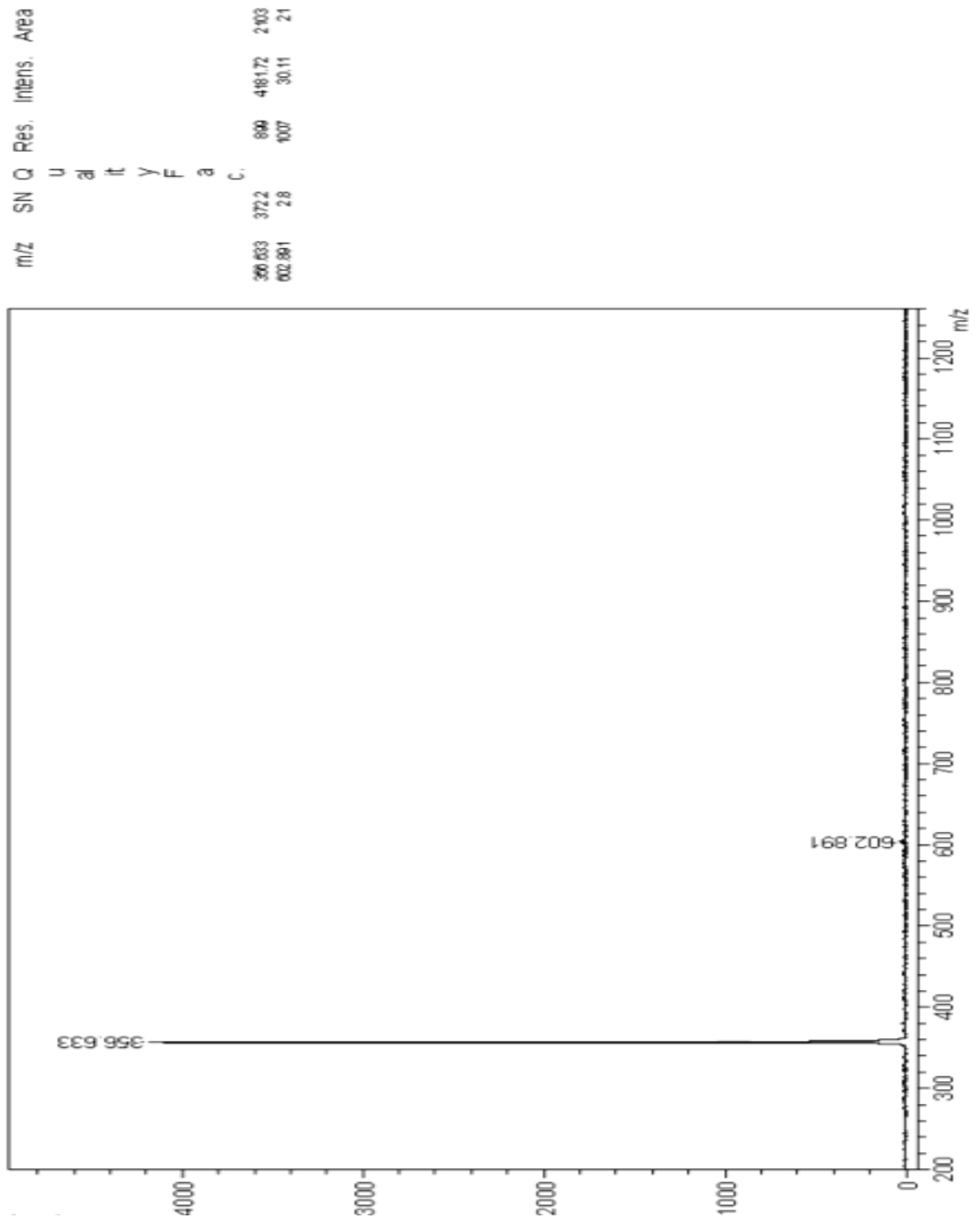
m/z	SN	Q	Res.	Intens.	Area
330.268	9.0		1080	116.30	53
385.536	5.9		954	76.28	35
480.118	2.9		1237	40.48	21
583.078	2.0		1034	32.26	21
620.112	5.6		1278	97.19	60
674.044	12.0		1350	212.89	146
707.589	2.0		1424	36.77	20
737.277	5.8		1900	104.82	74
755.671	2.2		1195	37.47	29
1029.030	13.7		1622	262.67	274



Ek Şekil 17.  $(\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2)$ , *3b* kompleksinin kütle (MALDI TOF) spektrumu.



Ek Şekil 18.  $(\text{Cu}(\text{HL})\text{ClO}_4) \cdot 3c$  kompleksinin kütle (MALDI TOF) spektrumu.



**Ek Şekil 19.**  $(Zn(HL)_2)_3d$  kompleksinin kütle (MALDI TOF) spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

Özge GÖKTEKİN 26/05/1992 Giresun'da doğdu. İlköğretimini İstiklal İlköğretim okulunda tamamladı. Şişli Kurtuluş Lisesi'nden 2009 yılında mezun oldu. 2009 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesinde lisans eğitimine başladı ve 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılında başladığı Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.