

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL ALKOKSİTLERİN VİC-DİOKSİM VE PRİDİL MONOKSİM
LİGANTLARIYLA KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ, KOMPLEKS YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

Özgür AKTAŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2013

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL ALKOKSİTLERİN VİC-DİOKSİM VE PRİDİL MONOKSİM
LİGANTLARIYLA KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ, KOMPLEKS YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

Özgür AKTAŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu Tez, 2009.03.0121.009 proje numarası ile, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

2013

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL ALKOKSİTLERİN VİC-DİOKSİM VE PRİDİL MONOKSİM
LİGANTLARIYLA KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ, KOMPLEKS YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

Özgür AKTAŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez 23 / 01 / 2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Doç. Dr. Ayfer MENTEŞ

Doç. Dr. İbrahim KANI

Yrd. Doç. Dr. Memduh Sami TANER

ÖZET

METAL ALKOKSİTLERİN VIC-DİOKSİM VE PRİDİL MONOKSİM LİGANTLARIYLA KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ, KOMPLEKS YAPILARININ AYDINLATILMASI

Özgür AKTAŞ

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Ocak 2013, 105 sayfa

Metal alkoksitler hidrolize karşı oldukça dirençsizdir. Hidroliz olarak, hızlı çökelmelerini önlemek için çeşitli organik ligantlarla modifiye edilebilirler. Kelat oluşturuvcu ligantlarla modifiye edilen metal alkoksitlerin hidroliz reaksiyonları kimyasal olarak kontrol edilebilir.

Bu çalışmada, kuvvetli kelat özelliğe sahip oksim ligantları ile metal alkoksitler kompleksleştirmiş ve elde edilen komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır. Öncelikle anti-kloroglioksim ile farklı amin gruplarının reaksiyonlarından vic-dioksim ligantları elde edilmiştir. Sentezlenen vic-dioksim ligantlarının ve ticari olarak mevcut olan bazı pridil monoksim ligantlarının titanyum tetra n-bütoksit ($Ti(OBu^n)_4$) ve zirkonyum tetra n-bütoksit ($Zr(OBu^n)_4$) ile kompleksleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiş, oluşan komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve 1H -NMR ile aydınlatılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Metal alkoksit, pridil monoksim, vic-dioksim

JÜRİ: Doç. Dr. Birsen Şengül OKSAL (Danışman)

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Doç. Dr. Ayfer MENTEŞ

Doç. Dr. İbrahim KANI

Yrd. Doç. Dr. Memduh Sami TANER

ABSTRACT

COMPLEXATION OF METAL ALKOXIDES WITH VIC- DIOXIME AND PYRIDYL MONOXIME LIGANDS, CHARACTERISATION OF THE COMPLEX STRUCTURE

Özgür AKTAŞ

Ph.D. Thesis in Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

January 2013, 105 pages

Metal alkoxides are considerably resistanceless against hydrolyzes and they are modified by various organic ligands to prevent rapid settlings. Hydrolysis reactions of the metal alkoxides modified by chelate composing ligands are chemically containable.

In this study, oxime ligands having strong chelate functionality and metal alkoxides were complexed and the structure of the complexes were clarified. First vic-dioxime ligands were obtained from the reaction of antiklorogloxime with different amine groups. Complexing reactions of these obtained vic- dioxime ligands and some commercially available pyridyl monoxime ligands with titanium tetra n-butoxide ($Ti(OBu^n)_4$) and zirconium tetra n-butoxide ($Zr(OBu^n)_4$) were performed and the structure of the consisted complexes were clarified with elementary analysis, FT-IR and 1H -NMR.

KEYWORDS: Metal alkoxide, pyridyl monoxime, vic-dioxime

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL (Supervisor)

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Assoc. Prof. Dr. Ayfer MENTEŞ

Assoc. Prof. Dr. İbrahim KANI

Asst. Prof. Dr. Memduh Sami TANER

ÖNSÖZ

Teknikte, boya sanayisinde ve biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılan ve anti tümör etkisinden dolayı kanser araştırmalarında da önem kazanan bazı vic-dioksimler ve steroizomerleri gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Literatürde bulunan bu bileşiklere yeni ilaveler yapmak ve elde edilen vic-dioksimlerin ve komplekslerinin geometrik yapılarını açıklarak, bu alandaki çalışmalara katkısı olması bakımından, literatüre kazandırmak gerekmektedir. Ayrıca sol-jel prosesinde çıkış maddeleri arasında yaygın olarak kullanılanlardan biri olan metal alkoksitler, hidrolize karşı son derece dirençsiz bileşiklerdir. Bunların hidrolize karşı dayanıklılık kazanması genellikle kelat özelliğe sahip ligandlar ile modifiye edilmesiyle sağlanır. Metal alkoksitler koordinasyon kimyasında kuvvetli bir kelat özelliğe sahip monoksim ve vic-dioksimlerle modifiye edilerek moleküler düzeyde yeni, farklı yapıları, reaktiviteli ve fonksiyonlu, moleküler türler elde etmek mümkündür.

Bana bu konuda çalışma olanağı veren, çalışmalarımın her aşamasında her türlü destek, ilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, danışmanım Sayın Doç. Dr. Birsen Şengül OKSAL'a (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü), Kimya Bölümünün değerli öğretim üyelerine, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve bölümümüzün diğer çalışanlarına (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü), maddi ve manevi her türlü konuda destek olan sevgili eşim Nuray ERGÜNER AKTAŞ'a, (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Doktora Öğrencisi) ailemize yeni katılan oğlum Erkin AKTAŞ'a hayatım boyunca her konuda yardımcı olan anneme, babama ve kardeşime, 2009.03.0121.009 nolu proje ile çalışmaya destek veren Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Oksimler.....	2
1.1.1. Oksimlerin elde edilmiş yöntemleri.....	4
1.1.1.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonu.....	4
1.1.1.2. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonu.....	5
1.1.1.3. Primer aminlerin yükseltgenmesi.....	5
1.1.1.4. Nitrosolama metodu.....	5
1.1.1.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla.....	6
1.1.1.6. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi.....	7
1.1.2. Oksimlerin reaksiyonları.....	7
1.1.2.1. Isı ve ışık etkisi.....	7
1.1.2.2. Oksimlerin yükseltgenmesi.....	7
1.1.2.3. Oksimlerin indirgenmesi.....	8
1.1.2.4. Asitlerin etkisi.....	8
1.1.3. Oksimlerin metallere bağlanma şekilleri.....	9
1.1.4. Oksimler ve oksim komplekslerinin spektroskopik özellikleri.....	11
1.1.5. Pridil oksimler.....	13
1.2. Metal Alkoksitler.....	14
1.2.1. Metal alkoksitlerin sentezi.....	18
1.2.1.1. Metallerin alkollerle tepkimesinden sentezi.....	18
1.2.1.2. Metal hidroksit ve metal oksitlerin alkoller ile reaksiyonundan sentezi.....	18
1.2.1.3. Metal halojenürlerden sentezi.....	18

1.2.1.4. Alkoller ile dialkilamidlerin reaksiyonundan sentezi	20
1.2.1.5. Alkol değişimi tepkimesi ile sentezi	20
1.2.1.6. Metal alkoksitlerin transesterifikasyon tepkimeleri ile sentezi.....	22
1.2.1.7. Metal alkoksit sentezlemek için diğer metotlar	23
1.2.2. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.....	23
1.2.3. Metal alkoksitlerin organik asitlerle tepkimeleri	26
1.2.4. Metal alkoksitlerin β -diketonlarla tepkimeleri.....	28
1.2.5. Titanyum ve zirkonyum alkoksitler	30
1.2.6. Metal alkoksitlerin oksimlerle tepkimeleri	37
1.3. Araştırmanın Amacı	38
2. MATERYAL VE METOT	40
2.1. Materyal.....	40
2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	40
2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar	40
2.2. Metot	41
2.2.1. Anti-klorogliksim sentezi:.....	41
2.2.2. Anti-klorogliksimin amin gruplarıyla reaksiyonları (genel metot)	42
2.2.3. Metal alkoksitlerin oksim ligandlarıyla kompleksleştirilmesi	43
2.2.3.1. Metal alkoksitlerin pridil monoksimler ile kompleksleştirilmesi .	43
2.2.3.2. Metal alkoksitlerin sentezlenen vic-dioksime ligantlarıyla kompleksleştirilmesi (genel metot)	45
2.2.3.3. Metal alkoksitlerin 1,2-sikloheksadion dioksime (nioksime) ile kompleksleştirilmesi.....	46
3. BULGULAR VE TARTIşMA	48
3.1. Pridil Monoksimlerin Titanyum Tetra n-Bütoksit ve Zirkonyum Tetra n-Bütoksit ile Oluşturduğu Komplekslerin Yapısının Aydınlatılması.....	48
3.1.1. Fenil-2-pridil ketoksime'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n- bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması	48
3.1.2. 2-pridinaldoksime'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n- bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması	56

3.2. Sentezlenen vic-dioksimler ve bu vic-dioksimlerin titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapılarının aydınlatılması	63
3.2.1. 2-metil benzoaminoglioksim ligandı.....	65
3.2.2. 2-metil benzoaminoglioksim'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması...	67
3.2.3. 2,6-dimetil benzoaminoglioksim ligandı.....	73
3.2.4. 2,6-dimetil benzoaminoglioksim'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması.....	75
3.2.5. 2,4,6-trimetil benzoaminoglioksim ligandı	81
3.2.6. 2,4,6-trimetil benzoaminoglioksim'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması.....	83
3.3. 1,2-sikloheksadion dioksim (nioksim)'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapılarının aydınlatılması.....	89
4. SONUÇ	97
5. KAYNAKLAR.....	99
6. EKLER.....	105
EK-1. DMSO-d ₆ 'nın ¹ H-NMR spektrumu	105

ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

acac ⁻	Asetilasetonat
acacH	Asetil aseton
ac	Asetil
Bu	Butil
Bu ⁿ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
Bu ^t	(CH ₃) ₃ CH-
CDCl ₃	Döterokloroform
DMSO-d ₆	Döterodimetilsülfoksit
E _N	Elektronegativite
Et	Etil
i	İso
L	Ligand
M	Metal
Me	CH ₃ -
N	Koordinasyon sayısı
Pr	Propil
Pr ⁱ	(CH ₃) ₂ CH-
Py	Pridil
R	Alkil
r	İyonik yarıçap
t	Tersiyer
Ti(OBu ⁿ) ₄	Titanyum tetra n-bütoksit
Zr(OBu ⁿ) ₄	Zirkonyum tetra n-bütoksit
δ	Kimyasal kayma
ν	Moleküllerin gerilme ve eğilme vibrasyonları (titreşimleri)

Kısaltmalar

der.	Derişik
DMBAG	2,6 dimetil benzoaminoglioksim
e.n.	Erime noktası
FPK	Fenil-2-bridil ketoksim
FT-IR	Fourier Transform Infrared
MBAG	2-metil benzoaminoglioksim
NMR	Nükleer magnetik rezonans
PA	2-bridinaldoksim
SHD	1,2 siklohegzodion dioksim
TMBAG	2,4,6 trimetil benzoaminoglioksim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Oksim grubunun yapı olasılıkları	2
Şekil 1.2. sin-benzaldoksim ve anti-benzaldoksimin kimyasal yapısı.....	3
Şekil 1.3. Asimetrik ketonların isimlendirilmesi	3
Şekil 1.4. vic-dioksimlerin izomerik yapıları.....	3
Şekil 1.5. Oksim'in yapısı.....	9
Şekil 1.6. Oksimin metale bağlanma şekilleri.....	10
Şekil 1.7. vic-dioksim-metal komplekslerin genel gösterimi	10
Şekil 1.8. Amfi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri	11
Şekil 1.9. Anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri.....	11
Şekil 1.10. Pridil oksimlerin genel yapısı	14
Şekil 1.11. Ti(OPr ⁱ) ₃ (OAc)'in yapısı.....	27
Şekil 1.12. Hidroksamat ligandlarının koordinasyonu.....	28
Şekil 1.13. β-keto bileşiklerinin keto-enol tautomerisi	29
Şekil 1.14. Ti(OPr ⁱ) ₃ (acac)'in yapısı	30
Şekil 2.1. Amfi-kloroglioksim sentezi	42
Şekil 2.2. Anti-kloroglioksim sentezi	42
Şekil 2.3. Anti-kloroglioksim-amin ligant oluşumu genel reaksiyon	43
Şekil 2.4. Ti(OBu ⁿ) ₄ ve Zr(OBu ⁿ) ₄ 'in 2-pridinaldoksime ile kompleksleştirilme reaksiyonu (M: Ti, Zr).....	44
Şekil 2.5. Ti(OBu ⁿ) ₄ ve Zr(OBu ⁿ) ₄ 'in fenil-2-pridil ketoksime ile kompleksleştirilme reaksiyonu (M: Ti, Zr).....	45
Şekil 2.6. Ti(OBu ⁿ) ₄ ve Zr(OBu ⁿ) ₄ 'in sentezlenen vic-dioksim ligantlarıyla kompleksleştirilme reaksiyonu (M: Ti, Zr) (R:CH ₃ C ₆ H ₅ , (CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ , (CH ₃) ₃ C ₆ H ₅).....	46
Şekil 2.7. Ti(OBu ⁿ) ₄ ve Zr(OBu ⁿ) ₄ 'in 1,2-sikloheksadion dioksim ile kompleksleştirilme reaksiyonu (M: Ti, Zr).....	47

Şekil 3.1. Fenil-2-pridil ketoksim (FPK) ligandı	49
Şekil 3.2. Fenil-2-pridil ketoksim'in IR spektrumu	49
Şekil 3.3. Fenil-2-pridil ketoksimin ¹ H-NMR spektrumu.....	50
Şekil 3.4. Ti(OBu ⁿ) ₂ (FPK) ₂ kompleksinin IR spektrumu	50
Şekil 3.5. Ti(OBu ⁿ) ₂ (FPK) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.6. Zr(OBu ⁿ) ₂ (FPK) ₂ kompleksinin IR spektrumu.....	53
Şekil 3.7. Zr(OBu ⁿ) ₂ (FPK) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 3.8. M(OBu ⁿ) ₂ (FPK) ₂ komplekslerin muhtemel yapısı (M: Ti, Zr).....	55
Şekil 3.9. 2-pridinaldoksım (PA) ligandı	56
Şekil 3.10. 2-pridinaldoksımın IR spektrumu	56
Şekil 3.11. 2-pridinaldoksımın ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 3.12. Ti(OBu ⁿ) ₂ (PA) ₂ kompleksinin IR spektrumu	58
Şekil 3.13. Ti(OBu ⁿ) ₂ (PA) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.14. Zr(OBu ⁿ) ₂ (PA) ₂ kompleksinin IR spektrumu	60
Şekil 3.15. Zr(OBu ⁿ) ₂ (PA) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	61
Şekil 3.16. M(OBu ⁿ) ₂ (PA) ₂ komplekslerin muhtemel yapısı (M: Ti, Zr).....	63
Şekil 3.17. anti-Kloroglioksımın çıkış maddesi	63
Şekil 3.18. anti-Kloroglioksımın IR spektrumu	64
Şekil 3.19. anti-Kloroglioksımın ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 3.20. 2-metil benzoaminoglioksım (MBAG) ligandı.....	65
Şekil 3.21. 2-metil benzoaminoglioksım IR spektrumu	66
Şekil 3.22. 2-metil benzoaminoglioksım ¹ H-NMR spektrumu.....	67
Şekil 3.23. Ti(OBu ⁿ) ₂ (MBAG) ₂ kompleksinin IR spektrumu	68
Şekil 3.24. Ti(OBu ⁿ) ₂ (MBAG) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	69

Şekil 3.25. Zr(OBu ⁿ) ₂ (MBAG) ₂ kompleksinin IR spektrumu	70
Şekil 3.26. Zr(OBu ⁿ) ₂ (MBAG) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	71
Şekil 3.27. M(OBu ⁿ) ₂ (MBAG) ₂ komplekslerin muhtemel yapısı (M : Ti, Zr)	73
Şekil 3.28. 2,6-dimetil benzoaminoglioksim (DMBAG) ligandı.....	73
Şekil 3.29. 2,6-dimetil benzoaminoglioksimin IR spektrumu	74
Şekil 3.30. 2,6-dimetil benzoaminoglioksim ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 3.31. Ti(OBu ⁿ) ₂ (DMBAG) ₂ kompleksinin IR spektrumu	76
Şekil 3.32. Ti(OBu ⁿ) ₂ (DMBAG) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	77
Şekil 3.33. Zr(OBu ⁿ) ₂ (DMBAG) ₂ kompleksinin IR spektrumu	78
Şekil 3.34. Zr(OBu ⁿ) ₂ (DMBAG) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	79
Şekil 3.35. M(OBu ⁿ) ₂ (DMBAG) ₂ komplekslerin muhtemel yapısı (M : Ti, Zr)	81
Şekil 3.36. 2,4,6-trimetil benzoaminoglioksim (TMBAG) ligandı.....	81
Şekil 3.37. 2,4,6-trimetil benzoaminoglioksim IR spektrumu	82
Şekil 3.38. 2,4,6-trimetil benzoaminoglioksim ¹ H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 3.39. Ti(OBu ⁿ) ₂ (TMBAG) ₂ kompleksinin IR spektrumu	84
Şekil 3.40. Ti(OBu ⁿ) ₂ (TMBAG) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	85
Şekil 3.41. Zr(OBu ⁿ) ₂ (TMBAG) ₂ kompleksinin IR spektrumu.....	86
Şekil 3.42. Zr(OBu ⁿ) ₂ (TMBAG) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	87
Şekil 3.43. M(OBu ⁿ) ₂ (TMBAG) ₂ komplekslerin muhtemel yapısı (M : Ti, Zr).....	89
Şekil 3.44. 1,2-sikloheksadion (SHD) dioksim ligandı	89
Şekil 3.45. 1,2-sikloheksadion dioksim'in IR spektrumu.....	90
Şekil 3.46. 1,2-sikloheksadion dioksim'in ¹ H-NMR spektrumu	90
Şekil 3.47. Ti(OBu ⁿ) ₂ (SHD) ₂ kompleksinin IR spektrumu	91
Şekil 3.48. Ti(OBu ⁿ) ₂ (SHD) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	92

Şekil 3.49. $Zr(OBu^n)_2(SHD)_2$ kompleksinin IR spektrumu	94
Şekil 3.50. $Zr(OBu^n)_2(SHD)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu	95
Şekil 3.51. $M(OBu^n)_2(SHD)_2$ komplekslerin muhtemel yapısı (M:Ti, Zr)	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Titanyum ve zirkonyum alkoksitlerin uçuculuk ve kompleksleşme özelliklerine alkil gruplarının dallanma etkisi	15
Çizelge 1.2. Metal alkoksitlerin asosiyasyon dereceleri ve stereokimyaları	16
Çizelge 1.3. Bazı dört değerlikli metallerin elektronegativite (E_N), kısmi yük (δ_M), iyonik yarıçap (r) ve maksimum koordinasyon sayısı (N) değerleri	25
Çizelge 3.1. $Zr(OBu^n)_2(FPK)_2$ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet).....	53
Çizelge 3.2. $Zr(OBu^n)_2(FPK)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)	54
Çizelge 3.3. $Zr(OBu^n)_2(PA)_2$ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet).....	61
Çizelge 3.4. $Zr(OBu^n)_2(PA)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)	62
Çizelge 3.5. $Zr(OBu^n)_2(MBAG)_2$ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet) ..	71
Çizelge 3.6. $Zr(OBu^n)_2(MBAG)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)	72
Çizelge 3.7. $Zr(OBu^n)_2(DMBAG)_2$ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet)	79
Çizelge 3.8. $Zr(OBu^n)_2(DMBAG)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)	80
Çizelge 3.9. $Zr(OBu^n)_2(TMBAG)_2$ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet).	87
Çizelge 3.10. $Zr(OBu^n)_2(TMBAG)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)	88
Çizelge 3.11. $Zr(OBu^n)_2(SHD)_2$ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet)	94
Çizelge 3.12. $Zr(OBu^n)_2(SHD)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)	95

1. GİRİŞ

Organik ve inorganik bileşiklerin kompleksleşmesi ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, bir elektron verici grup ile bağ oluşturması sonucu oluşan yeni maddelerin yapılarının aydınlatılması, koordinasyon kimyasının araştırma kapsamına girmektedir. Koordinasyon kimyasının ilk modern prensiplerle kurucusu 1893 yılında Alfred Werner olmuştur. Alfred Werner'in koordinasyon kimyası üzerine teorisi önemlidir ve bu teori 1913 yılında Werner'e Nobel ödülünü kazandırmıştır (Murman 1965, Bekaroğlu 1972).

Koordinasyon bileşiklerinde metal iyonu, elektron veren bir grup ile bağ yapmış durumdadır. Bir metal iyonu elektron çifti verebilen ligandlar ile bağ yaptığında meydana gelen bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks bileşik, metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda oluşan bir veya birden çok halkalı yapıya sahip koordinasyon bileşiklerine metal kelat denir. Kompleksler ve kelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Halen bilinen çok sayıda ligand olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür.

Geçiş metalleriyle donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin, yapı ve özelliklerinin incelenmesi, artarak devam etmektedir. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında ligandların ve bazı metal komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına yol açmıştır (Who 1982). Geçiş metalleriyle donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin, boyar madde, katalizör, tarımsal ve beşeri ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin önemini artırmıştır (Bekaroğlu 1972). Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B12 vitamini ve B12 koenzimlerinin yapısını açıklamak için model bileşik olarak, kobalt atomu ile kompleks yapıcı ligant olarak dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-dioksim bileşikleri üzerindeki

çalışmaların artmasına sebep olmuştur (Chakravorty 1974). Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla, başka yöntemlerle elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen bir çok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün hale getirmiştir (Candlin vd 1968, Peng vd 1978).

1.1. Oksimler

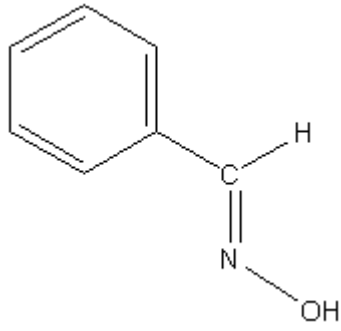
Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve $-C=N-OH$ grubu taşıyan maddeler oksim olarak adlandırılır ve oksi-imin adlarının kısaltılmasıyla elde edilmiştir. Oksimler genel olarak türetilen aldehit ve ketonun isminin sonuna -oksim eki getirilerek isimlendirilir. Bu isimlendirme yöntemine örnek olarak asetaldoksim ($CH_3-CH=N-OH$) ve benzofenonoksim, $(C_6H_5)_2C=NOH$ verilebilir. Oksimler sık sık nitrozo bileşiklerinin izomerizasyonundan meydana geldikleri için oksimlerin isimlendirilmelerinde isonitrozo ön eki kullanıldığı gibi ana grup aldehit ve keton olmak kaydıyla hidroksiimino eki ile de isimlendirilebilmektedir. Örnek olarak 2-hidroksiiminopropiyonik asit, $CH_3C(=NOH)COOH$ verilebilir (Smith 1966).

Oksim gruplarının yapısı hakkındaki tartışmalar 1952 sonuna kadar sürmüştür. Şekil 1.1.a ve şekil 1.1.b. arasından hangisini tercih edeceği, dimetilglioksim üzerine yapılan nötron difraksiyonu çalışmaları ile bileşikte O-H bağlarının uzunluğu $1,02 \pm 0,04$ Å olarak tespit edilmiş ve oksim gruplarının şekil 1.1.a'daki gibi olacağı sonucuna varılmıştır (Chakravorty 1974).

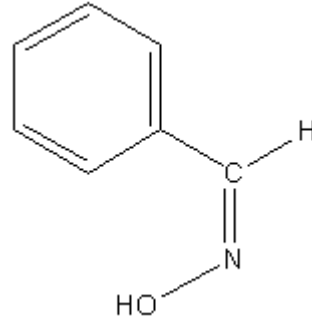


Şekil 1.1. Oksim grubunun yapı olasılıkları

Oksimler ve türevlerinin geometrik özellikleri nedeniyle izomerleri sin ve anti ön ekleriyle belirtilmektedir (Smith 1966). Sin- ön eki oksim grubunun çift bağı etrafındaki H ve OH ile aynı tarafta, anti- ön eki ise zıt tarafta olması halinde kullanılır.



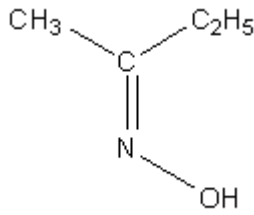
sin-benzaldoksim (e.n. 35 °C)



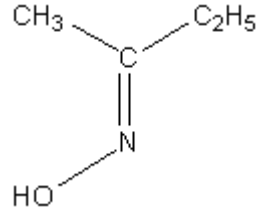
anti-benzaldoksimin (e.n. 132 °C)

Şekil 1.2. sin-benzaldoksim ve anti-benzaldoksimin kimyasal yapısı

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise grupların ayırt edilmesi gerekir. Referans alınan gruba göre isimlendirme değişebilir. Örneğin etil metil ketoksimi iki şekilde isimlendirebiliriz (Moller 1966).



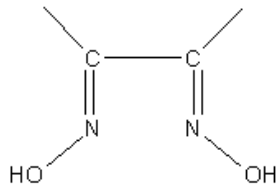
sin-etil metil ketoksim
anti-metil etil ketoksim



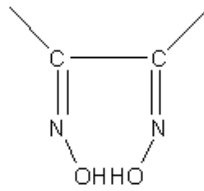
sin-metil etil ketoksim
anti- etil metil ketoksim

Şekil 1.3. Asimetrik ketonların isimlendirilmesi

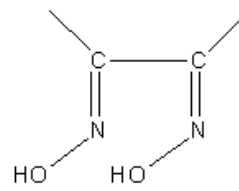
Eğer ketoksim simetrik ise sin ve anti izomerleri söz konusu değildir. vic-Dioksimlerde –OH gruplarının birbirlerine olan pozisyonuna göre dört izomerik yapı söz konusudur (Nesmeyanov 1976).



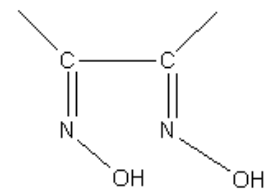
anti (β)



sin (γ)



amfi (α)



amfi (δ)

Şekil 1.4. vic-dioksimlerin izomerik yapıları

Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış, bu alandaki tartışmalı konular ilk kez 1921 yılında Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur. Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonları kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir (Smith 1966).

Genellikle anti yapısındaki dioksimler, anfi yapısındaki dioksimlere nazaran daha düşük enerjili yani kararlıdır. Bu nedenle genellikle dioksimlerin anti formunun erime noktası, amfi ve sin formlarının erime noktalarından daha yüksektir.

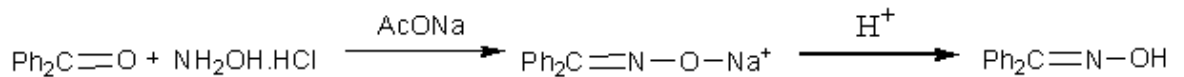
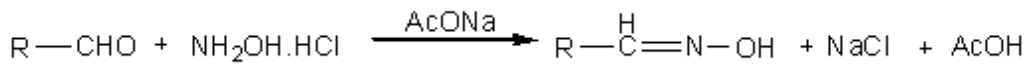
Bir organik gruptaki oksim grubu sayısına göre mono, di, tri, tetra oksimler söz konusu olmasına rağmen, koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak monoksim ve vic-dioksimler incelenmektedir.

Oksimlerin geçiş metal kimyası alanındaki ilk önemli olay 1905 yılında Rus kimyager Chugaev tarafından nikel (II) tuzları ve dimetilglioksim arasındaki reaksiyonun bulunmasıdır. Daha sonra kompleks oluşumuna katılabilen metallerin ve vic-dioksimlerin sayısı hızlı bir şekilde arttırılmıştır (Chakravorty 1974).

1.1.1. Oksimlerin elde ediliş yöntemleri

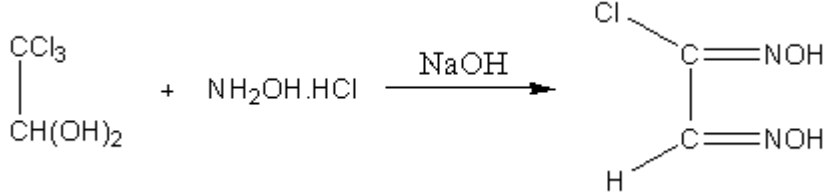
1.1.1.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonu

Oksimler için en basit sentez yöntemi aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonudur. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir.



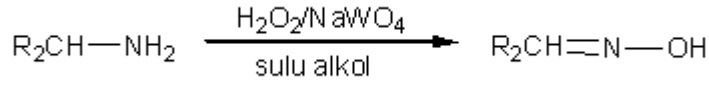
1.1.1.2. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonu

vic-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Britzinger ve Titzmann 1952).



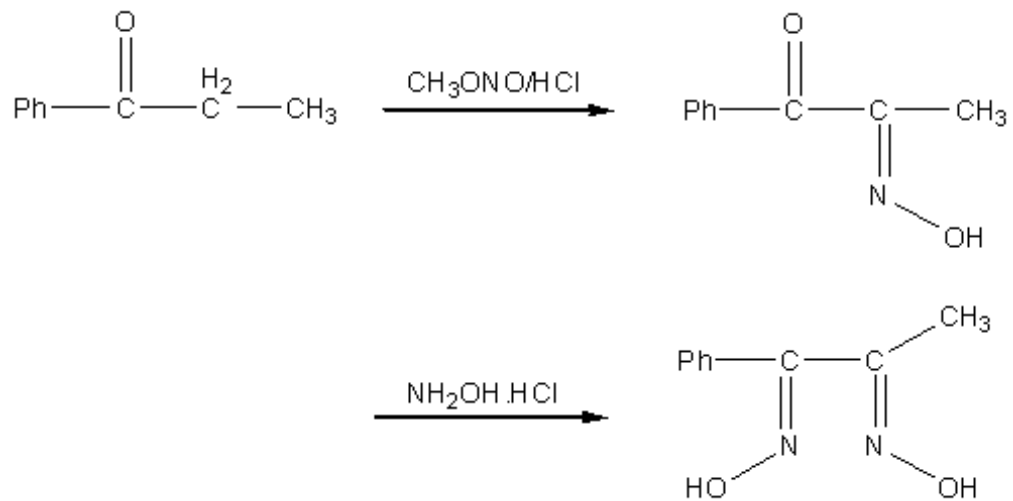
1.1.1.3. Primer aminlerin yükseltgenmesi

Primer aminler, sodyum tungstat varlığında hidrojen peroksit ile yükselttiğinde oksimleri verir (Smith 1966).



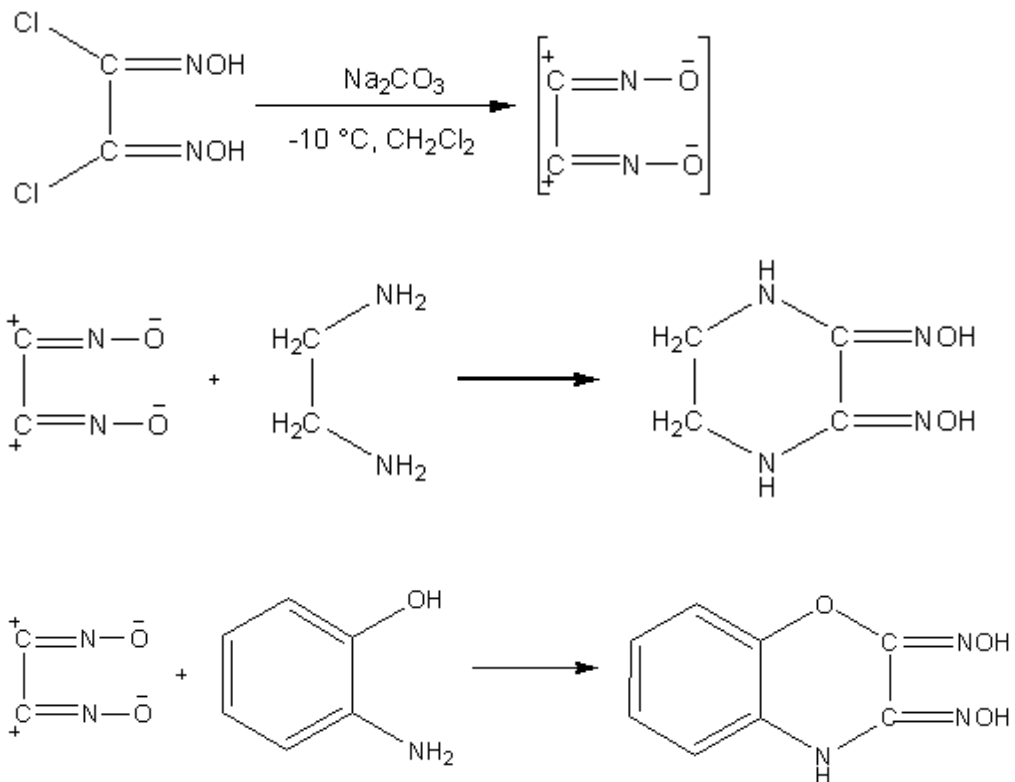
1.1.1.4. Nitrosolama metodu

α -Ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır. Metot daha ileriye götürülerek dioksimler de elde edilir (Thompson ve Busch, 1963, Burakavich 1971).



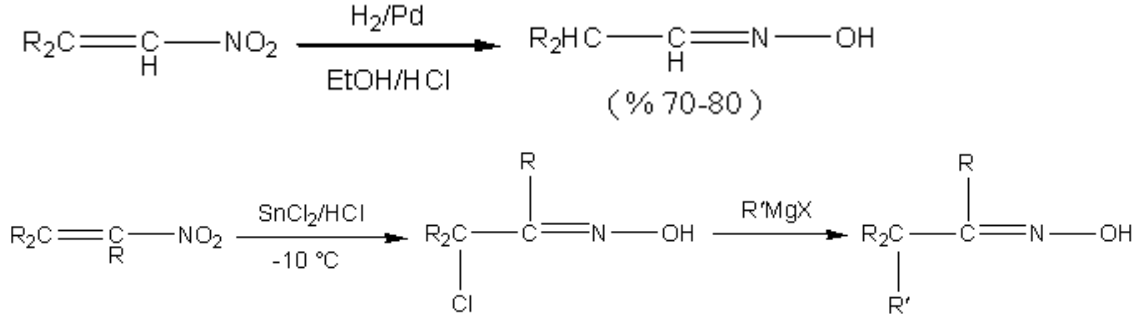
1.1.1.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman vd (1965) bazik ortamda anti-diklorogliksimden çıkarak disiyan-di-N-oksiti elde etmişlerdir. Bunun mono ve diaminlerle reaksiyonundan değişik sübstitüye amidoksimler elde edilir.



1.1.1.6. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

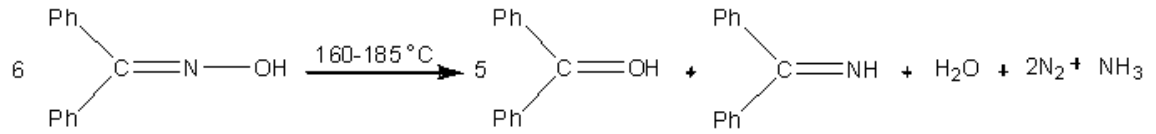
Bu reaksiyonda indirgen madde olarak kalay klorür, Pd/C, sodyum ve çinko kullanılabilir (Smith 1966).



1.1.2. Oksimlerin reaksiyonları

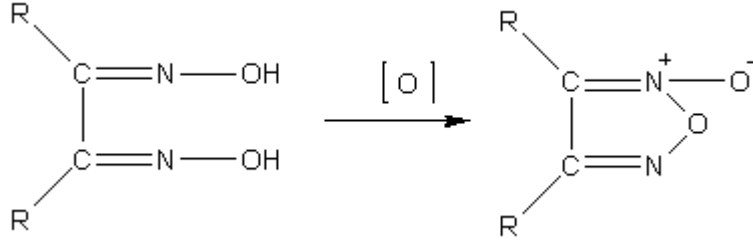
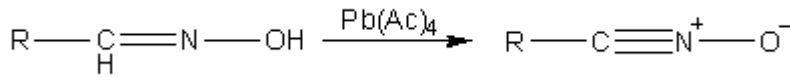
1.1.2.1. Isı ve ışık etkisi

Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bozunmalar olur ve genellikle karbonil bileşiği ile bazı azotlu inorganik maddeler oluşur. Örneğin; benzofenoksim ısı etkisiyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith 1966)



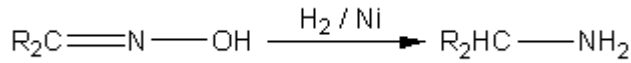
1.1.2.2. Oksimlerin yükseltgenmesi

Aldoksimlerde, C-H bağının yükseltgenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78°C oksitlendiğinde nitril oksitleri verirler. vic-Dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty, 1974).



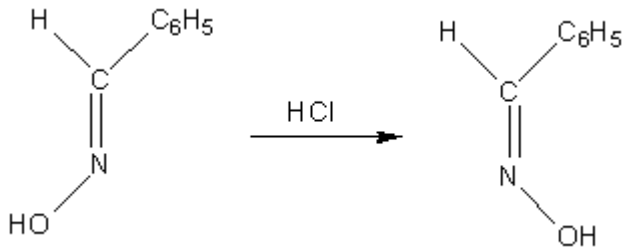
1.1.2.3. Oksimlerin indirgenmesi

Oksimler kalay klorür ve kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H₂ ve LiAlH₄ gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebilirler. İndirgeme, genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -N-OH, =NH, -NH₂ gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür. Dialkilmonoksim H₂ / Ni ile aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir (Smith 1966).



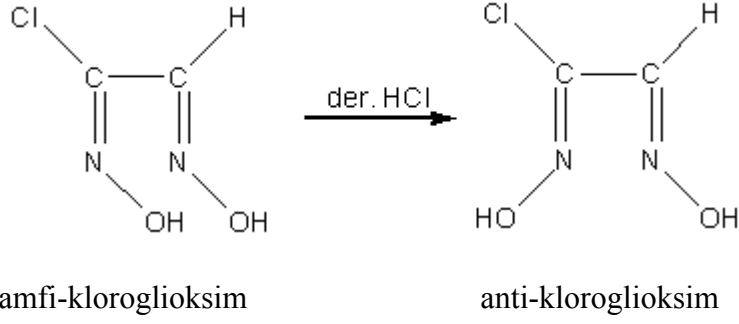
1.1.2.4. Asitlerin etkisi

Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. Sin- ve amfi- izomerleri HCl ile anti- izomerlerine dönüşür (Gök 1981).



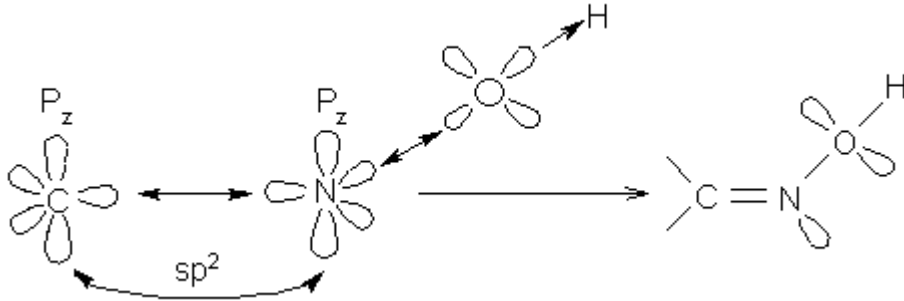
sin-benzaldoksim

anti-benzaldoksim



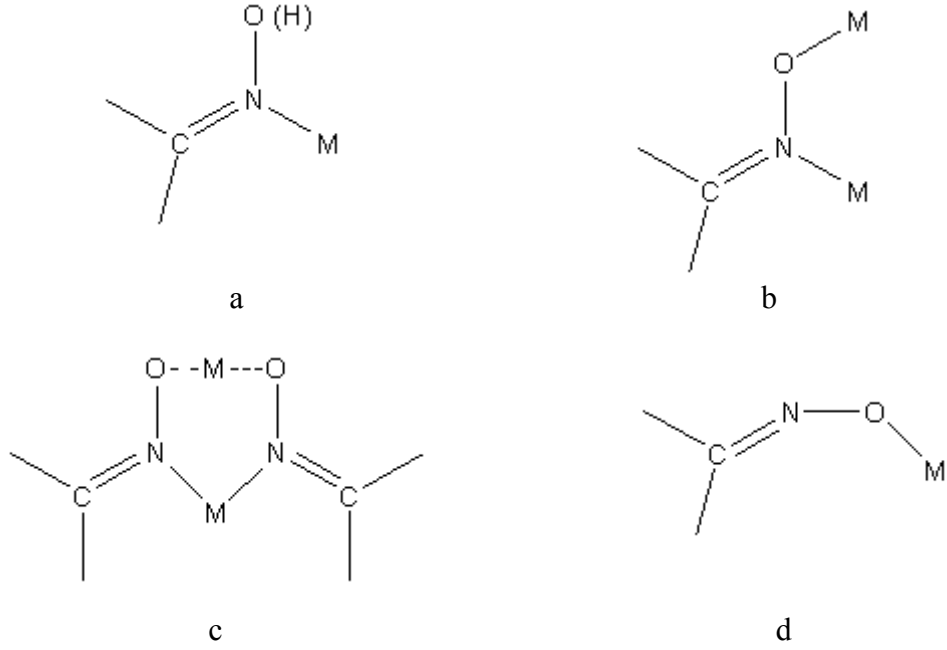
1.1.3. Oksimlerin metallere bağlanma şekilleri

Metallerle kompleks bileşik verebilen organik ligandlar arasında önemli bir yer tutan oksimlerin yapısı şekil 1.5’de görüldüğü gibi sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir. Metallerle bu donör karakterli atomlar koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumu sağlarlar.



Şekil 1.5. Oksim’in yapısı

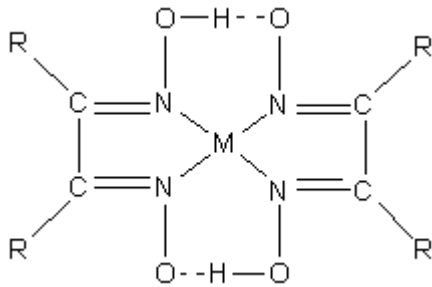
Komplekslerin büyük çoğunluğu azot üzerinden meydana gelir. Metal-oksım komplekslerinde, metal aşağıdaki şekillerde oksime bağlanır (Chakravorty 1974).



Şekil 1.6. Oksimin metale bağlanma şekilleri

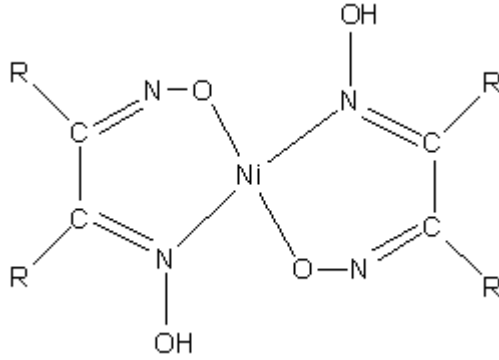
Şekil 1.6.a'da parantez içindeki hidrojen atomu bulunabilir veya bulunmayabilir. Şekil 1.6.c'de konjuge baz olarak ikinci bir oksim grubu bulunuyorken, tekli H atomu O-H...O köprüsünde paylaşılır. Şekil 1.6.a ve Şekil 1.6.c yapıları oldukça yaygındır. Şekil 1.6.b'yi ihtiva eden bazı çok çekirdekli türler de bilinmektedir. Şekil 1.6.d'de oksimat anyonu oksijen üzerinden metale bağlanır. Bu şekle ait sınırlı sayıda kompleks vardır.

Bir çok vic-oksım metal komplekslerinin yapısı X-ışını difraksiyon çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Genel olarak bu komplekslerde (Şekil 1.7) metal iyonu ile iki dioksım molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir.

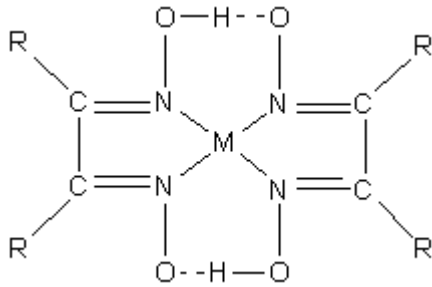


Şekil 1.7. vic-dioksım-metal komplekslerin genel gösterimi

Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin anti- ve amfi- durumunda olmasına bağlı olarak, farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların anti-formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır. amfi-dioksimler ise, Ni(II)'e N ve O atomları üzerinden bağlanırlar ve sarı yeşil renkte kompleksler verirler (Gök 1981, Serin ve Bekaroğlu 1983).



Şekil 1.8. Amfi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 1.9. Anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

1.1.4. Oksimler ve oksim komplekslerinin spektroskopik özellikleri

Oksim ve metal-oksım komplekslerinin yapı tayinlerinde IR spektroskopisi önemli bir yer tutmaktadır. İncelenen kompleks ve ligandlardaki fonksiyonel gruplar (O-H, C=N, N-O, O-H...O) IR spektroskopisiyle kolaylıkla tespit edilebilmektedir (Çelik vd 2003). Oksimlerde, genellikle O-H gerilme titreşimi $3450-3030\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=N gerilme titreşimi $1695-1585\text{ cm}^{-1}$ 'de, N-O gerilme titreşimi $1055-870\text{ cm}^{-1}$ 'de, O-H...O eğilme titreşimi $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Chakravorty 1974, Pouchert 1981). Aynı şekilde metal alkoksitler için M-O ve C-O gerilme titreşimleri kolaylıkla

belirlenebilmektedir. Barraclough vd, bazı metal (Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) alkoksitlerin IR spektroskopisi üzerine çalışmalar yapmış ve bu metal alkoksitlerin M–O ve C–O gerilme titreşimlerini belirlemiştir. Bu çalışmalar sonucunda C–O gerilme titreşimlerinin genellikle 1150-900 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıktığı ve bandların konumunun alkoksit gruplarının doğasına bağlı olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca M–O gerilme titreşimlerinin 500-625 cm^{-1} aralığında olduğunu belirlemiştir (Bradley vd 2001).

vic-Dioksim komplekslerinin IR spektrumlarında, hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle –OH titreşimleri; 2350 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} civarına kaymaktadır (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Koçak ve Bekaroğlu 1985).

Oksimlerin IR spektrumunda C=N grubunun absorpsiyon piki 1695–1585 cm^{-1} civarında gözlenir. C=N bağının gerilim frekansının değişimi de metal–oksim komplekslerinin metal–ligand bağının sağlamlığını yorumlamada önemli bir parametredir. Kompleksin sağlamlığı arttıkça, C=N bağının titreşim frekansı daha büyük dalga numaralarına kayar (Keeney ve Ossea-Asare 1984). Doymuş konjuge olmayan oksimlerde C=N gerilme absorpsiyonu 1685–1650 cm^{-1} civarında görülse de, vic- dioksimlerde söz konusu gerilme absorpsiyonu 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. Dimetilglioksim komplekslerinde C=N bağı halkanın bir bölümünü oluşturur.

Kompleks oluşumundan sonra C=N bağına ait titreşimde gözlenen kayma geri bağlanmanın etkisi ile açıklanır. Metal iyonunun iyonlaşma potansiyelindeki azalma metalden liganda doğru elektron akışını kolaylaştırır. Bundan dolayı geri bağlanma etkisinin artışıyla, merkez metal iyonuna ait bağ yapmamış d elektronlarının şelat halkasında daha fazla konjugasyona girmesi sağlanır. Bu da C=N titreşim frekansının azalmasına neden olur (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

Oksimlerde çift bağına komşu N–O gerilme absorpsiyonu 1055-870 cm^{-1} civarında şiddetli olarak gözlenir. N–O gerilim frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli ölçüde değişiklik göstermez fakat; oksim grubuna bağlı sübstüentlerin niteliğine göre

değişim gösterir. Dimetilglioksim için bu değer 1000cm^{-1} olarak tespit edilmiştir (Gül ve Bekaroğlu 1982).

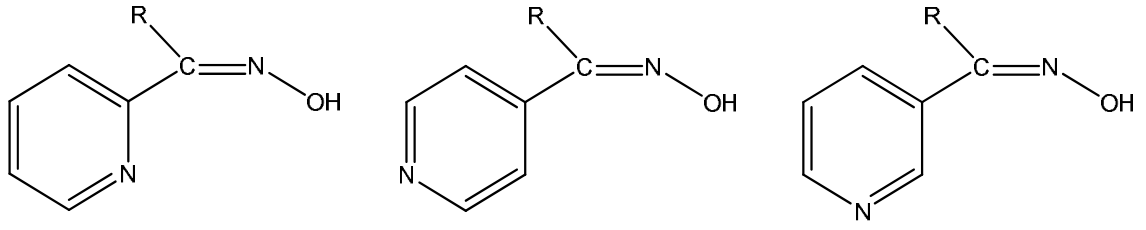
NMR spektroskopisi ise, geçiş metallerinin organik ligandlarla, özellikle de kuvvetli hidrojen köprülerine sahip olanlarla oluşturdukları komplekslerin karakterize edilmesinde yaygın olarak kullanılan bir analitik yöntemdir.

vic-dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında, ^1H -NMR tekniği özellikle yararlı olmaktadır. anti-Dioksimlerde, $-\text{OH}$ piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amfi-dioksimlerde $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylelikle, $-\text{OH}$ protonları için iki tane singlet görülmektedir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Bekaroğlu 1990). Simetrik olarak süstitüe olmamış vic- dioksimlerde, $-\text{OH}$ protonları iki ayrı singlet halinde görülür. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi monosüstitüe glioksimlerde, aldehit protonuna komşu $-\text{OH}$ protonu süstitüe oksimlerde bulunan $-\text{OH}$ protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır (Koçak ve Bekaroğlu 1985).

Alifatik ve asiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen $-\text{OH}$ kimyasal kaymaları 11-10 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde ise 12.5-11 ppm arasında değerler ölçülmüştür (Keeney ve Ossea-Asare 1984). anti-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle ^1H -NMR spektrumunda hidroksil protonu çok zayıf alana kayar vic-dioksimin N ve O grupları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona katılmayan $-\text{OH}$ grubu serbest ligandinkine yakın bir kimyasal kayma değerine sahiptir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Bekaroğlu 1990).

1.1.5. Pridil oksimler

Basit pridil oksimler $(\text{py})\text{C}(\text{R})\text{NOH}$ genel formülüyle gösterilir. Burada pridil (py) grubu oksim karbon atomuna bağlıdır, R, dönör veya dönör olmayan gruplar olabilir. Birden fazla pridil ve oksim grubu içeren yapılarda söz konusudur. Basit pridil oksimlerin yapıları Şekil 1.10'da gösterilmektedir (Miliş 2006).



Şekil 1.10. Pridil oksimlerin genel yapısı

Basit pridil monoksimlerden olan fenil-2-pridil ketoksim [(py)C(ph)NOH] ticari olarak mevcuttur. Etonol/su içerisinde, 2- Benzoilpridin [(py)C(ph)O] ile hidroksilamin reaksiyonu sonucunda sentezlenebilir (Zaitsev vd 2002). 2-pridin aldoksim [(py)CHNOH] ligandı ticari olarak mevcuttur, kristal yapıları belirlenmiştir (Aakeröy vd 2000). 2-pridilamidoksim [(py)C(NH₂)NOH], 2-siyanopridin ile hidroksilamin reaksiyonu sonucunda sentezlenebilir (Bernasek, 1957). Amidoksim ve metal kompleksleri teknoloji, ilaç kimyası ve tarım alanında geniş bir uygulama alanı bulmaktadır.

1.2. Metal Alkoksitler

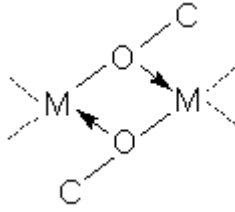
Metal alkoksitler, bir metale oksijen atomu ile bir ya da daha çok alkil grubu bağlı bileşiklerdir (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992). M(OR)_n genel formülüyle ifade edilirler, buradaki M metali, R doymuş ya da doymamış organik grubu, n ise metalin sahip olduğu değerliği göstermektedir (Livage vd 1989). Metal alkoksitler, metal ile hidroksil hidrojeninin yer değiştirdiği bir alkol türevi olarak da düşünülebilir (Mehrotra 1989a). İsim olarak “metal alkolat” kullanılmasına rağmen, “metal alkoksit” tercih edilir.

Çizelge 1.1. Titanyum ve zirkonyum alkoksitlerin uçuculuk ve kompleksleşme özelliklerine alkil gruplarının dallanma etkisi

M(OR) _n grubundaki R	Titanyum Alkoksit		Zirkonyum Alkoksit	
	Kaynama Noktası (°C/Pa)	Moleküler Kompleksleş me	Kaynama Noktası (°C/Pa)	Moleküler Kompleksleşme
-(CH ₂) ₄ CH ₃	175/80	1.4	256/1	3.2
-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	148/10	1.2	247/10	3.3
-(CH ₂) ₂ CH CH ₂ CH ₃ CH ₃	154/50	1.1	238/10	3.7
-CH ₂ C(CH ₃) ₃	105/5	1.3	188/20	2.4
-CH CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃	112/5	1.0	178/5	2.0
-CH (CH ₂) ₂ CH ₃ CH ₃	135/100	1.0	175/5	2.0
-CH CH(CH ₃) ₂ CH ₃	131/50	1.0	156/1	2.0
-C CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₃	98/10	1.0	95/10	1.0

Metal alkoksitler M-O-C bağlarını içerirler. Oksijenin yüksek elektronegativiteye sahip olmasından (elektronegativite değeri Pauling skalasında 3,5) dolayı M^{δ+} - O^{δ-} bağı güçlü polar karaktere sahiptir. Bir metal alkoksitin polarizlenme şekli ve derecesi, merkez atomunun elektronegativitesine bağlıdır. Bu bileşiklerin doğası, bu atomun fazla elektronegatif (Si, Ge, P, S'de olduğu gibi) olduğu durumlarda temelde kovalent, uçucu, monomerler şeklindedir. Merkez atomun elektropozitif olması durumunda ise (alkali ve toprak alkali metallerinde olduğu gibi) daha çok elektrokovalent, katı, polimerik yapılar göstermektedirler (Mehrotra vd 1978).

M-O bağının polaritesindeki zayıflamayı açıklamak için iki faktör varsayılmıştır. Bunlar indüktif etki (+I) ve aşağıdaki tipteki koordinasyon bağları arasında oligomerlerin oluşumudur (Mehrotra 1988).



Burada alkil gruplarının indüktif etkisi (+I) arttıkça metal üzerindeki kısmi pozitif yükün azalması nedeniyle M–O–C bağının polaritesi düşer. Örneğin; titanyum tetra etoksit, titanyum tetra n-bütoksitten daha polar bağa sahiptir (Livage vd 1989). Alkil gruplarındaki dallanma +I indüktif etkiyi arttırdığından M–O–C bağının polaritesi azalmaktadır (Bradley vd 1978).

Çok sayıda metal alkoksitin moleküler komplekslerine dayanarak, 1958’de Bradley basit yapı bir teori ortaya koymuştur. Bu teoriye göre alkoksit türevleri, içlerindeki her atomun maksimum koordinasyona ulaştığı mümkün olan en küçük yapısal birimi benimser (Mehrotra 1988).

Çizelge 1.2. Metal alkoksitlerin asosiyasyon dereceleri ve stereokimyası

Metal alkoksit	M'nin koordinasyon sayısı	Minimum asosiyasyon derecesi	Maksimum asosiyasyon derecesi
MOR	2(Lineer, OMO=180°) 2(Bent, OMO=120°) 3(Piramit)	2 2 4	4
M(OR) ₂	6(Oktahedral)	Sonsuz üç boyutlu polimer	Sonsuz üç boyutlu polimer
M(OR) ₃	4(Tetrahedral) 6 ve 4(Oktahedral ve Tetrahedral)	2 4	2 4
M(OR) ₄	6(Oktahedral)	3	3-4
M(OR) ₅	6(Oktahedral)	2	2
M(OR) ₆	8(Kubik)	2	2

Sol-jel yöntemi çözelti ortamında düşük sıcaklıkta bir kimyasal reaksiyonla inorganik ağın sentezidir (Schmidt 1988). Bu yöntem kolloidal çözeltilerin jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edilmesini içeren yöntemlerin tümünü kapsar. İsminden de anlaşılabilceği gibi tepkimede kolloidal çözelti yani sol üzerinden katı,

çoğu zaman iki fazlı jel konumuna dönüşümü gerçekleşir. Başlangıçta ortam sulu veya organik bir çözeltilidir. Tepkimenin akışı üzerine etkili parametrelerin kontrol edilmesi suretiyle, elde edilecek ürünün özellikleri kontrol edilebilir. Sol-jel yönteminin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur (Fricke 1986, Diré vd 1992, Sanchez ve Ribot 1994).

Böyle bir polimerizasyon oda koşullarında bir çözgen ortamında gerçekleştirilmektedir. Gerekliğinde bir ısı işlem de uygulanabilir (Kallala vd 1993).

Bu yöntemin genel basamakları aşağıdaki gibidir:

1. Çıkış maddesinin (precursor) istenilen çözgündeki bir çözeltisinin hazırlanması.
2. Üretilcek malzemeye göre gerekli tepkenlerin katılımı ile homojen bir karışımın elde edilmesi.
3. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu, karışımın önce sol'e ardından jel'e dönüştürülmesi.
4. Elde edilen jel'in istenilen malzemeye göre uygun işlem veya işlemlere (kurutma, sinterleme, çözgen uzaklaştırma gibi) tabi tutulması.

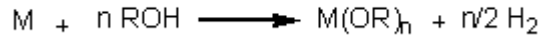
Sol-jel yönteminde önemli olan tepkimeleri başlatacak olan reaktiflerin uygun bir çözgünde çözeltilerinin hazırlanabilmesidir (Mehrotra vd 1978). Eğer çözeltiliye alınabiliyorsa sol-jel yönteminde çıkış maddesi olarak şunlar kullanılabilir: Asetatlar, nitratlar, formiyatlar gibi kolay çözünebilen tuzlar ve $ZrO(NO_3)_2$ gibi oksit ağı oluşturan tuzlar, Na_2O , K_2O gibi ağı modifiye edebilen oksitler, $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$ gibi hidroksitler, kelat ligandlar (diketonlar, asitler ve türevleri), açılmatlar, aminler, silanlar ve metal alkoksitler.

Bu çıkış maddelerinden yaygın olarak kullanılanlardan biri metal alkoksitlerdir (Yanovskaya vd 1990). Metal alkoksitler inorganik monomerler için uygun bir kaynak sağlar ve bir çok çözgünde kolaylıkla çözünür (Schmidt 1988).

1.2.1. Metal alkoksitlerin sentezi

1.2.1.1. Metallerin alkollerle tepkimesinden sentezi

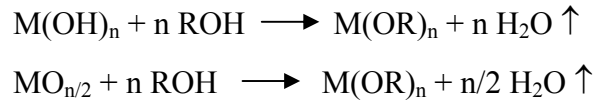
Alkali metaller, toprak alkali metaller ve alüminyum, alkollerle reaksiyona girerek metal alkoksitleri verirler (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992).



Reaksiyon hızı, metal ve alkolün her ikisine de bağlıdır, artan elektropozitivite ile artar, zincir dallanması ve uzunluğu ile azalır. Magnezyum, berilyum ve alüminyum gibi daha düşük elektropozitif metallerin alkoksitlerinin bu şekilde sentezi için iyot, civa klorür gibi katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır (Mehrotra 1992).

1.2.1.2. Metal hidroksit ve metal oksitlerin alkoller ile reaksiyonundan sentezi

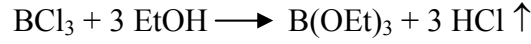
Elektropozitif elementlerin durumunda, aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir. Bu tepkimeler sonucunda açığa çıkan suyun uygun biçimde uzaklaştırılmasıyla denge sağa kaydırılabilir.



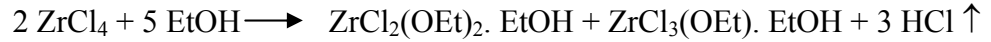
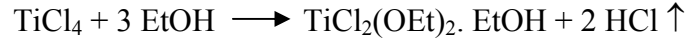
Bu teknik bor, silisyum, germanyum, kalay, kurşun, arsenik, selenyum, vanadyum ve civanın alkoksitlerinin sentezinde başarıyla kullanılmıştır (Mehrotra 1988).

1.2.1.3. Metal halojenürlerden sentezi

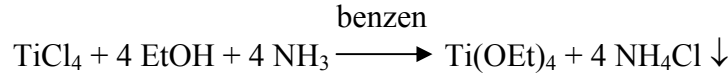
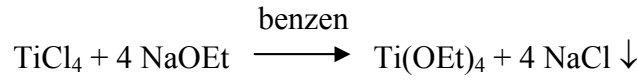
Metal alkoksitlerin sentezinde metal halojenürler başlangıç maddesi olarak yaygın şekilde kullanılır. Elektronegatif metallerin (B, Si gibi) halejenürleri alkolde çözüldüklerinde halojenür alkoksi grubuyla yer değiştirir.



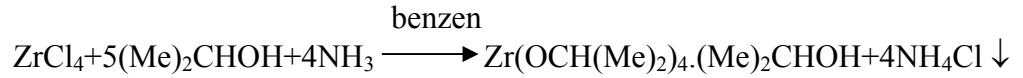
Ti ve Zr'un tetra halojenürlerinin, alkollerle reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



Sadece kısmi yer değiştirme ile alkollere etki eden bu halojenürler için amonyak veya alkali alkoksit gibi bir bazın varlığında reaksiyonun gerçekleşeceği bulunmuştur. Burada bazın tepkimedeki rolü metal halojenür ile reaksiyona girerek anyonun derişimini arttırmaktır. Bu yöntem titanyum alkoksitleri elde etmede kullanılmaktadır.



Zirkonyum alkoksitler baz olarak amonyak eklenerek ilk defa 1950 yılında hazırlanmıştır.

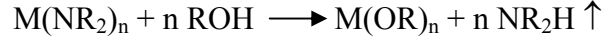


Amonyak kullanılarak silisyum, germanyum, hafniyum, niyobium, tantal, demir, antimon, vanadyum, seryum, uranyum, toryum, plutonyum'un alkoksitlerinin sentezinde başarılı olunmuştur.

Sodyum alkoksit kullanılarak galyum, indiyum, bizmut, uranyum, selenyum, tellür, tungsten ve lantanitlerin alkoksitlerinin sentezinde başarılı olunmuştur (Mehrotra 1988).

1.2.1.4. Alkoller ile dialkilamidlerin reaksiyonundan sentezi

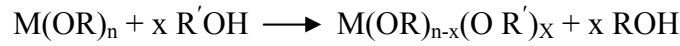
Bu metot, azotla karşılaştırıldığında oksijen için daha büyük ilgiye sahip metal alkoksitlerin sentezinde kullanışlıdır. Diğer bir avantajı da çok kolay damıtılabilen dialkilaminlerin yüksek uçuculuk özelliğidir.



Vanadyum, krom, kalay, titanyum, zirkonyum, niobinyum, tantal alkoksitlerin sentezinde bu metottan yararlanılmıştır (Mehrotra 1988).

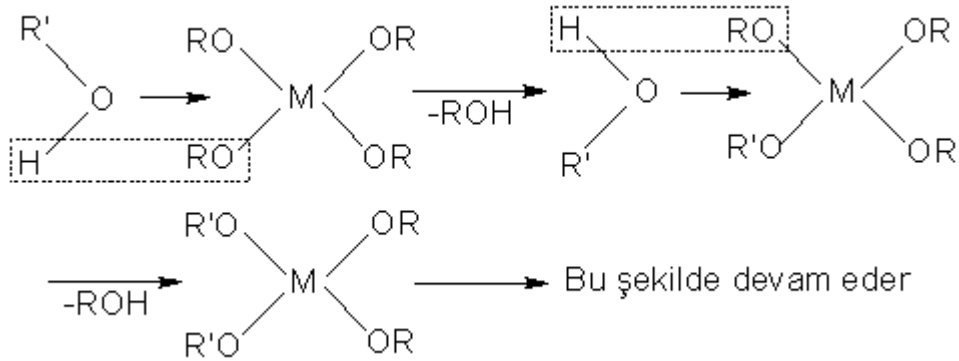
1.2.1.5. Alkol değişimi tepkimesi ile sentezi

Daha büyük, doymamış ya da dallanmış alkollerin metal alkoksitlerini direkt olarak hazırlamak zordur ve genellikle alkol değişimi (alkoliz) aracılığıyla daha küçük metal alkoksitlerden yapılır (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992). Alkoliz tepkimelerinde metal alkoksitler her hidroksil bileşiğiyle bir tane alkoksit grubu vererek reaksiyon gerçekleşir.

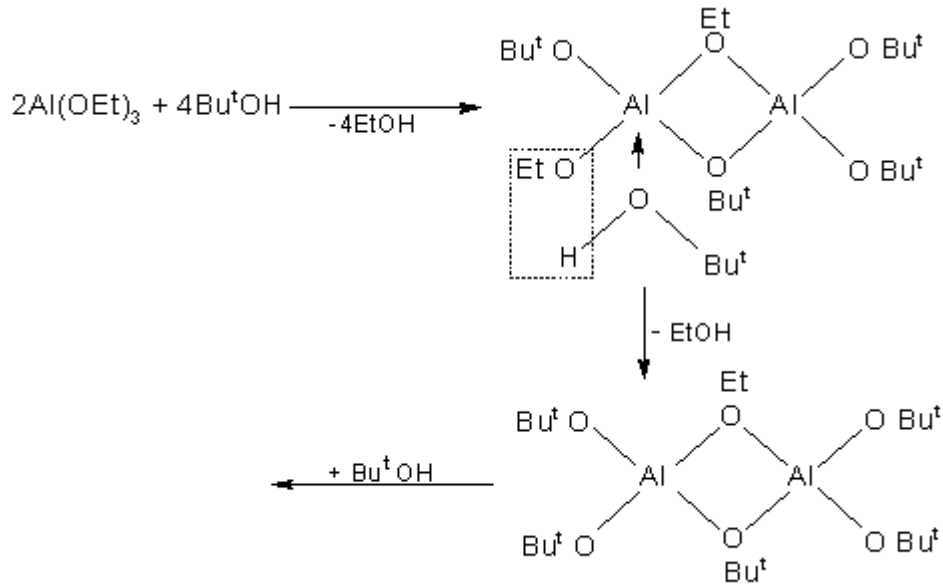


Bununla birlikte eğer kullanılan daha düşük alkoksit etoksit ya da izopropoksit ise, ve reaksiyon serbest kalan alkol ile, daha düşük kaynayan azeotrop oluşturan benzen gibi inert bir çözügen içerisinde tamamlanıyor ise, reaksiyon genellikle istenilen stokiyometrik oranda karışık alkoksit ürünleri ile sonuçlanır.

Alkoliz reaksiyonları SN₂ mekanizması ile gerçekleşir:



Bu tür reaksiyonlar sterik faktörlere karşı dirençsizdir. Alkoksi gruplarının yer değiştirme kolaylığı, MeO > EtO > Pr^tO > Bu^tO sırasına göre azalır. Örneğin; alüminyum etoksitin sekonder bütanol ile yer değiştirmesi n-bütanol ile olana göre daha yavaş olmasına rağmen reaksiyon tamamlanır. Bununla beraber Al(OEt)₃'ün tersiyer bütanol ile reaksiyonu her bir alüminyum atomu için iki etoksi grubunun yer değiştirmesinden sonra reaksiyon son derece yavaştır.



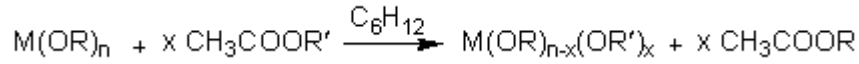
Bazı durumlarda alkoliz tepkimeleri çok yavaş yürüyebilmektedir. Bu durumlarda katalizör kullanılarak hız artırılabilir. Asitler ve bazlar alkoliz reaksiyonlarını hızlandırmak için kullanılan başlıca katalizörlerdir.

Alkoliz reaksiyonları çinko, berilyum, bor, alüminyum, galyum, indiyum, germanyum, kalay, titanyum, zirkonyum, hafniyum, toryum, vanadyum, demir, antimon, niobium, selenyum, uranyum gibi farklı elementlerin alkoksitlerinin hazırlanması için geniş sentetik kullanıma sahiptir (Mehrotra 1988).

1.2.1.6. Metal alkoksitlerin transesterifikasyon tepkimeleri ile sentezi

Bazı metallerin tersiyer alkoksitlerini sentezlemek sterik etki nedeniyle zordur. Başlangıçta Baker, alüminyum alkoksitlerin hazırlanması için bu yöntemi geliştirmiştir (Mehrotra 1988).

Bir metal alkoksitin, organik bir esterle reaksiyonundan transesterifikasyon meydana gelir. C₆H₁₂ ile uçucu ürün azeotropik olarak fraksiyonlanır.



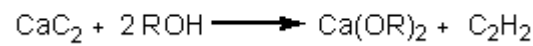
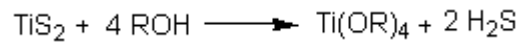
Transesterifikasyon tepkimeleri alkoliz tepkimelerine göre aşağıda belirtilen avantajlara sahiptir:

- Esterlerin kaynama noktaları arasındaki fark alkollerinkine göre daha büyüktür. Bu ise fraksiyonlama işleminin kolay gerçekleştirilmesini sağlar.
- Alkoliz yöntemine göre sterik engellemelere karşı daha az duyarlıdır. Böylece tersiyer alkoksitler kolaylıkla sentezlenmektedir.
- İstenen stokiyometrik oranlarda tepkenler kullanılmasıyla karışık metal alkoksitler sentezlenebilmektedir.

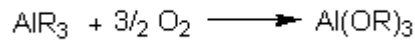
1.2.1.7. Metal alkoksit sentezlemek için diğer metotlar

Metal alkoksitleri sentezlemek için diğer metotlar şu şekilde sıralanabilir (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992):

a) Organometalik bileşikler, sülfidler ve karbidlerin alkolizinden;

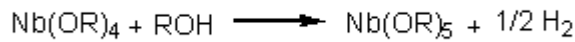
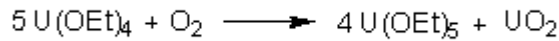
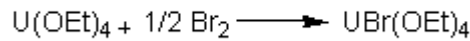


b) Organometalik bileşiklerin oksidasyonundan;

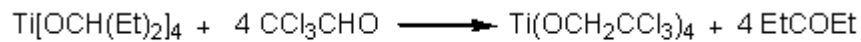


Bu reaksiyon, alüminyum alkoksitin hidrolizi vasıtasıyla uzun zincirli alkollerin üretimi için önemlidir.

c) Metal alkoksitlerin oksidasyonundan;



d) Meerwein-Ponndorf reaksiyonlarından



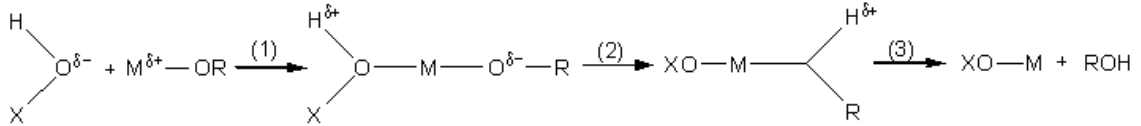
sentezlenebilir.

1.2.2. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları

Metal alkoksitlerin en önemli özelliklerinden biri de, M-O-C bağının yüksek polariteye sahip olması nedeniyle, hidroksil gruplarına karşı olan kolay reaktiviteleridir.



Burada X: H olursa hidroliz reaksiyonu, X: M (metal) olursa kondenzasyon reaksiyonu ve X: L gibi bir organik veya inorganik ligand olursa kompleksleşme reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyonlar SN₂ mekanizması üzerinden yürür (Livage ve Sanchez 1992). Mekanizmanın basamakları ve açıklamaları aşağıda maddeler halinde verilmiştir:



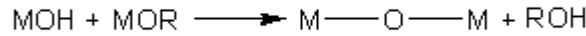
- 1) Pozitif yüklü metal atomuna $\text{M}^{\delta+}$, negatif yüklü $\text{HO}^{\delta-}$ 'nin nükleofilik katılması. Bu ilk basamak, geçiş durumunda metal atomunun koordinasyon sayısında artışa neden olur.
- 2) Geçiş durumu içerisinde, negatif yüklü OR grubuna doğru pozitif yüklü proton transferi.
- 3) Pozitif yüklü protonlanmış alkoksit ligandından ROH'ın ayrılması

Bu reaksiyonların sonucunda, OR grubu bir OX grubu ile yer değiştirir. O halde, metal alkoksitin hidroliz ve kondenzasyona karşı kimyasal reaktivitesi metal atomunun pozitif yüküne “ δ_m ” ve bunun koordinasyon sayısını artırma yeteneğine “N” bağlıdır. Periyodik tabloda yukarıdan aşağıya doğru inildiğinde zaman zaman metal atomunun elektronegativitesi azalır, büyüklükleri artar ve metallerin karşılığı olan alkoksitlerin kimyasal reaktivitesi artar. Ayrıca ayrılan molekülün nükleofilik karakteri arttıkça da hidroliz ve kondenzasyona karşı kimyasal reaktivite artar. Katalizör kullanarak hidroliz ve kondenzasyon hızı arttırılabilir (Livage ve Sanchez 1992).

Çizelge 1.3. Bazı dört değerlikli metallerin elektronegativite (E_N), kısmi yük (δ_M), iyonik yarıçap (r) ve maksimum koordinasyon sayısı (N) değerleri

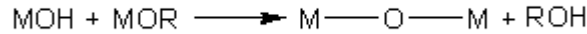
Metal alkoksit	Elektronegativite (E_N)	Kısmi yük (δ_M)	İyonik yarıçap (r) (Å)	Maksimum koordinasyon sayısı (N)
Si(OPr ⁱ) ₄	1,74	+ 0,32	+ 0,40	4
Ti(OPr ⁱ) ₄	1,32	+ 0,60	+ 0,64	6
Zr(OPr ⁱ) ₄	1,29	+ 0,64	+ 0,87	7
Ce(OPr ⁱ) ₄	1,17	+ 0,75	+ 1,02	8

Hidroliz tepkimesi sonucu metal hidroksit ve alkol oluşur (Sanchez ve Livage 1990).

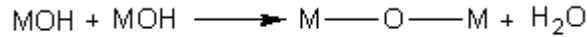


Hidroliz sonucu meydana gelen metal hidroksitler kondenzasyon tepkimeleri verirler. Deney şartlarına göre üç farklı şekilde kondenzasyon gerçekleşir:

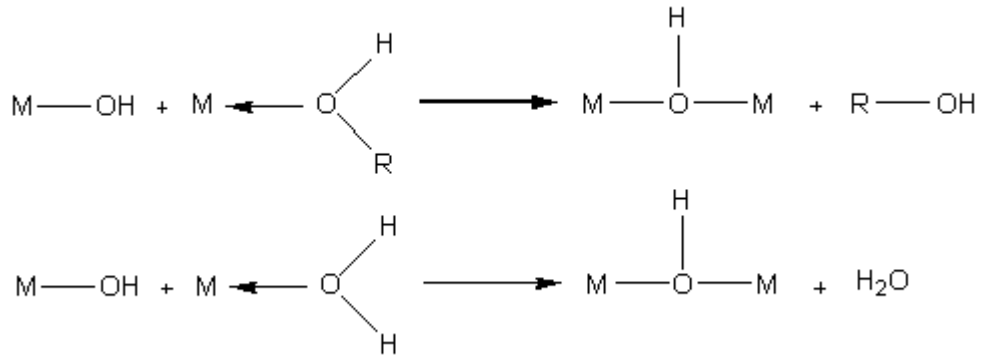
1. Alkoksilasyon: Alkoksilasyonda alkol eliminasyonu ile iki metal arasında oksijen köprüsü oluşur.



2. Oksolasyon: Alkoksilasyonun izlediği mekanizma üzerinden gerçekleşir. Fakat burada ayrılan molekül sudur.



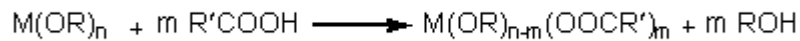
3. Oksolasyon: Oksolasyonda metal atomunun koordinasyon küresi dolu olmadığına gerçekleşir. İki metal atomu arasında hidroksil köprüleri oluşur. Ortamdaki alkolün veya suyun derişimine bağlı olarak bu işlem iki şekilde gerçekleşir (Livage vd 1989, Yoldaş 1993, Wen ve Wilices 1996).



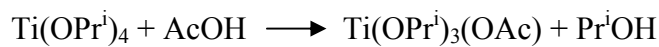
Çoğu metal alkoksitler hidroliz ve kondenzasyona karşı oldukça reaktiftir. Bunlar; hızlı çökelmelerinden kaçınmak için stabilize edilmelidirler. Kompleks yapıcı reaktifler eklenerek bu reaksiyonların kimyasal kontrolü gerçekleştirilebilmektedir, bu kompleks yapıcı reaktifler moleküler düzeyde yeni farklı yapıları, reaktiviteli ve fonksiyonlu, moleküler türler vermek üzere metal alkoksitlerle reaksiyona girer. Kimyasal modifikasyon, genellikle karboksilik asitler veya β -diketonlar gibi hidroksillenmiş nükleofilik ligandlarla gerçekleştirilir (Livage ve Sanchez 1992).

1.2.3. Metal alkoksitlerin organik asitlerle tepkimeleri

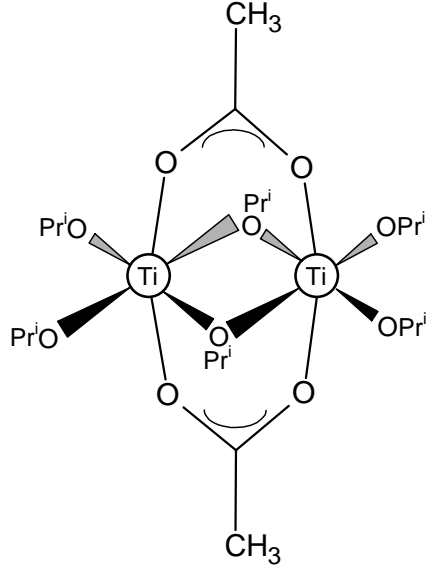
Metal alkoksitler organik asitlerle modifiye edilerek hidroliz reaksiyonları kontrol edilebilir.



Oluşan kompleksin hidrolizi sırasında, ligand metal bağı hidrolize uğramadan kalmaktadır. Tercihen daha az elektronegatif alkoksi grupları hidroliz olur (Schubert vd 1992). Örnek olarak asetik asiti verebiliriz. Asetik asit Ti(OR)_4 ya da Zr(OR)_4 için çökmeyi önler ve jel oluşma zamanını arttırır. Asetat grupları, OAc^- , kompleksleştirici nükleofil olarak davranır ve titanyum alkoksitle reaksiyona girer (Livage ve Sanchez 1992).



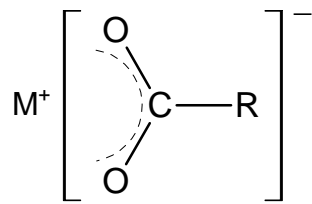
Bu reaksiyonda asetat grupları iki dişli köprü ligandları olarak davranır ve titanyumun koordinasyon sayısı 4'den 6'a artar ve oligometrik türler $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{OAc})]_n$ ($n = 2$ veya 3) oluşur.



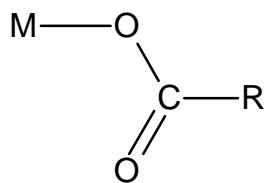
Şekil 1.11. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{OAc})$ 'ın yapısı

Karboksilat ligandının metale dört farklı şekilde bağlanma olasılığı vardır (Mehrotra ve Bohra 1983, Mehrotra 1989c):

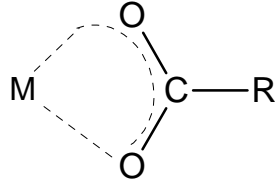
1. İyonik bağ ile



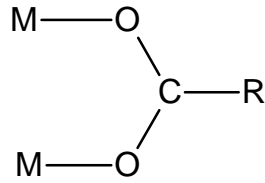
2. Tek dişli olarak



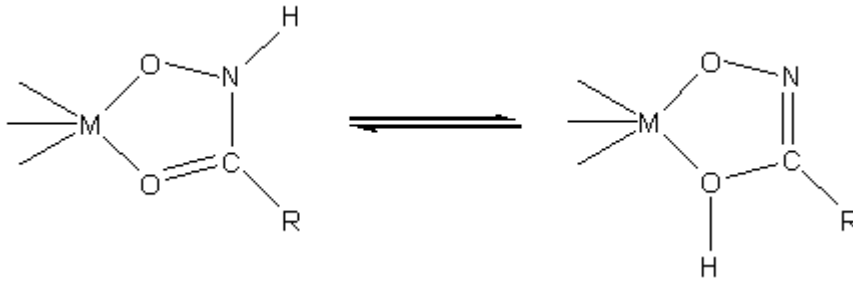
3. Çift dişli kelat olarak



4. Çift dişli köprü olarak



Lorenz ve arkadaşları (1997), hidroksamik asitler (RCONHOH) ve türevlerini metal alkoksitlerin modifikasyonunda kullanmışlardır. Hidroksamik asitler karboksilik asit esterlerinin hidroksil aminle (H_2NOH) reaksiyonundan hazırlanmıştır. Hidroksamatlar termodinamik olarak çok kararlı beş halkalı metallasiklik yapı oluşturduklarından oldukça kuvvetli kelat ligandlardır.



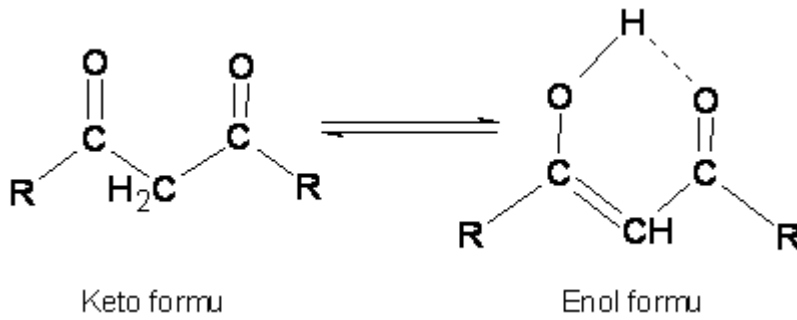
Şekil 1.12. Hidroksamat ligandlarının koordinasyonu

1.2.4. Metal alkoksitlerin β -diketonlarla tepkimeleri

Al, Zr ve Ti alkoksitler gibi havanın nemi ile bile kolaylıkla çökelti verebilen, çok aktif, metal alkoksitlerin bu reaktiviteleri (Babonneau vd 1990, Tadanaga vd 1994) β -diketon veya ketoesterler gibi kelat yapan maddelerle alkoksit kısımları modifiye edilerek kontrol altına alınabilir ve (Coury-Bonhomme vd 1994) hidroliz-kondenzasyon

reaksiyonlarının hızı yavaşlatılabilir (Tohge 1994). Sonuçta parçacığın büyüklüğü daha kolay kontrol edilebilir (Léaustic vd 1989).

β -diketonlar keto-enol tautomerisine sahiptir, keto-enol formu dengesi karbonil karbonlarına bağlı gruplara göre değişmektedir. Bağlı grupların elektronegativitesi arttıkça enol formunun miktarı artmaktadır (Mehrotra vd 1978, Hoebbel vd 1997).

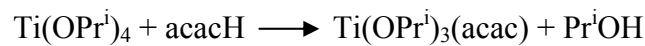


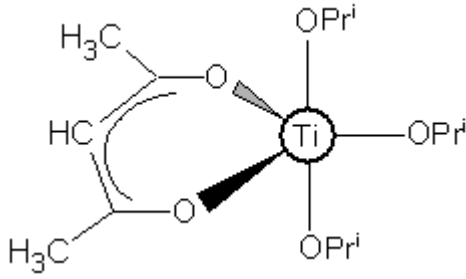
Şekil 1.13. β -keto bileşiklerinin keto-enol tautomerisi

β -diketon bileşikleri enol formunda hidroksil grubu içermektedir. Bu hidroksil grubu nedeniyle β -diketo bileşikleri metal alkoksitlerle tepkimeye girerler (Hoebbel vd 1997).



Metal alkoksitlerle, β -diketonlar arasındaki reaksiyona titanyum izopropoksit'in ($Ti(OPr^i)_4$) asetilaseton ile reaksiyonu örnek olarak verebilir. Asetilaseton'un enol formu hidroksil grubu içerir ve bu bir kelat ligand olarak titanyum izopropoksit ile reaksiyona girer $acacH/Ti=1$ stokiyometrik oranı için nükleofilik substitüsyon monomerlere yol açar (Livage ve Sanchez 1992).





Şekil 1.14. $Ti(OPr^i)_3(acac)$ 'ın yapısı

1.2.5. Titanyum ve zirkonyum alkoksitler

Titanyum alkoksitler: Titanyum alkoksitler diğer metallerin alkoksitleriyle ve titanyumun diğer organometalik türevleriyle karşılaştırıldığında en fazla çalışılan sınıftır. Alkoksitler titanyumun diğer türevleriyle kıyaslandığında, en kararlı olanları olarak görüldüğü ve bunların aralarında yaklaşımı en kolay olanı olduğu belirtilmektedir. Demercay tarafından, $Ti(OEt)_4$ 'ün hazırlanması ilk kez $TiCl_4$ ile $NaOEt$ 'nin reaksiyonuyla bildirilmiştir. Titanyum alkoksitlerine olan ilgi bunların kullanım alanlarının genişlemesiyle orantılı olarak artmaktadır. Titanyum alkoksitlerin kimyasına 1950'lerde ve 1960'larda D.C. Bradley tarafından büyük katkı sağlanmıştır. Bradley homolog serilerdeki fizikokimyasal özelliklerin çeşitliliğindeki genel eğilimlerin izlenmesine izin veren $Ti(OAlk)_4$ türevlerinin tüm homolog serilerini, diğer metal türevlerinden ayırma olanaklarını hazırlamış ve sistematik olarak çalışmıştır. Ayrıca Bradley bu bileşiklerin termokimyasal ve hidrolitik çalışmalarını da yapmıştır. Nesmeyanov, titanyumun alkoksitlerin ve alkoksit halojenürlerinin sentezi üzerine temel çalışmaları yapmışlardır. Andrianov, titanyum ve polimer türevlerinin siloksitlerini çalışmıştır (Turova vd 2002).

Son zamanlarda araştırmacılar, kompleks oksit materyallerin elde edilmesiyle bağlantılı olarak bimetalik türevlerin çalışmalarına odaklanmışlardır.

$Ti(OR)_4$ hakkındaki yayınlar ve özellikle patentler, 1950-1970'lerde zirve yapmasına rağmen, sürekli olarak artmaktadır. $Ti(OR)_4$ ve türevlerin özellikleri ve

sentetik yaklaşımları Suvarov ve Spaskiy tarafından, indirgenmiş yapıları Feld ve Cowe tarafından çalışılmıştır.

Demercay tarafından önerilen sodyum alkoksit ile $TiCl_4$ reaksiyonu $Ti(OAlk)_4$ ' le ana sentetik yöntem olarak uzunca bir süre hizmet etmiştir. Bununla birlikte birçok çalışmada, değişik verimlerde $Ti(OR)_4$ elde edilmiştir (%25-%80). Burada ürün verimini arttırmak için denemeler yapılmıştır. NaOR veya Na metalinin, $TiCl_4$ 'ün ROH ile ön ısıtma işlemi veya alkolle erken temasının önlenmesi, ürünlerin ayrılmasında farklı sıcaklıklar, çözücüler vb. farklı yollar denenmiştir. 20 °C deki EtOH içinde NaOEt çözeltisine $TiCl_4$ 'ü yavaşça ekleyen ve daha sonra bunu 3 saat boyunca 60-65 °C ye ısıtan (orta dereceli bimetalik alkoksit kloridlerini ayrıştırmak için) Andreev ve Nikolsky tarafından ortaya konan teknik en uygun teknik olmuştur. Bu şartlar su ve alkoksit kloridlerinin ve daha sonra polimerik oksoalkoksitlerin formasyonunun eşlik ettiği $TiCl_4$ ' ün erken alkolizini önlemektedir. Bu yöntem, etoksitten başka alkoksitlerin (R=Me, Prⁱ, Buⁿ) hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu tekniğin en dezavantajlı tarafları, sodyum alkoksitlerin kullanılma zorunluluğu ve ayrıca R büyüklüğünün artmasıyla $Ti(OR)_4$ 'ün veriminin düşmesidir. NaOR^t bulunması durumunda ise reaksiyon hiç gerçekleşmemektedir.

Nelles, 1940 yılında $TiCl_4$ 'ün metatezinde NaOR'nin yerine alkoksitlerin veriminin artmasına ve tüm R gruplarının kullanımına olanak sağlayan amonyakın kullanımını patentlemiştir. Son zamanlarda bu yöntem endüstriyel ve deneysel açıdan $Ti(OR)_4$ elde etmenin en önemli yolu olmuştur. NH_4Cl ' nin çökmesine yardımcı olan benzen, toluen veya CCl_4 , Boyd tarafından çözücü olarak nitelendirilmiştir. Reaktant olarak eklenen $TiCl_4 \cdot 8NH_3$ ' ün en kararlı çözeltisi ROH'ın reflaksı ile (R=Bu^t, C₅H₁₁^t, C₃H₅) elde edilmiştir (Turova vd 2002).

$Ti(OR)_4$ homologlarının büyük bir çoğunluğunun eldesinde, alkol yer değiştirme reaksiyonu kullanılmıştır. Burada izopropoksitler reaktant olarak kullanılır. Bu reaksiyonun aynı zamanda birçok $Ti(OR)_n(OR')_{4-n}$ ile sonuçlandığı rapor edilmiştir. Alkoksitleyici ajanlar olarak esterlerin kullanımı da Mehrotra tarafından yayınlanmıştır. Titanyum türevleri sözkonusu olduğunda alkoksitlerin kendileri dışındaki diğer

türevlerinin alkolizi geniş kullanım alanına sahip değildir; bununla birlikte bu amaçla $Ti(NMe_2)_4$ kullanıldığı rapor edilmiştir. Fenoksitler, sıklıkla $TiCl_4$ 'ün fenollerle formasyonundan kolaylıkla hazırlanabilmektedirler.

$Ti(OAlk)_4$ ler çoğunlukla renksiz veya açık sarı sıvılardır, kaynama noktaları etoksit ile başlayan, n-,s- ve t-R olarak nitelendirilen serilerde molekül ağırlıkları ile neredeyse doğrusal olarak artar. $Ti(OR^n)_4$ serilerindeki (R=Et, Pr, Bu) moleküler kompleksleşme 3'tür. $Ti(OR^s)_4$ serilerinde 1,4-1 arasındadır, diğer tüm $Ti(OR^t)_4$ 'ler monomeriktir.

Yüksek erime noktası olan tek katı $Ti(OR^n)_4$ türevi metoksittir. Alkol değişimi veya $TiCl_4$ 'ün NaOMe ile reaksiyonundan elde edilen polimerik, NH_3 ile reaksiyonundan elde edilen oligomerik olmak üzere iki şekildeki modifikasyonu bilinmektedir. İlki organik çözücülerde çözünmemektedir, ikincisi toluen ile reflaksında çözünmektedir. 216 °C de erimekte ve hem gaz fazında hem de çözelti halinde tetrameriktir. $Ti(OEt)_4$ ve $Ti(OMe)(OEt)_3$ 'ün yapısında analog moleküller de bulunmuştur. Aynı zamanda çözeltideki $Ti(OEt)_4$ için moleküler kompleksleşmenin kararlılığı 3'e yakındır. Gözlenmiş olan en yüksek değer 3,21'dir. $Ti(OEt)_4$ 'ün sikloheksan ve CCl_4 çözeltisi içinde IR, Raman ve 1HNMR spektrumları ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış, Russo ve Nelson trimerlerin varlığını doğrulamışlardır.

Teknolojinin farklı alanlarında $Ti(OR)_4$ 'ün kullanımı, birçok makale ve patentle bildirilmiştir. $Ti(OR)_4$ ve türevlerinin ana kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir:

- Farklı reaksiyonlarda katalizör olarak,
- Dayanıklı kaplama maddeleri teknolojisinde,
- Pigmentlere katkı maddesi olarak,
- Selüloz için ajanların bağlanmasında ve modifiye edilmesinde (hidrofobik özellik sağlar)
- Motor yakıtlarının katkı maddesi olarak,
- Kumaş boyamada kaplama ajanları olarak,
- Kozmetik endüstrisinde,

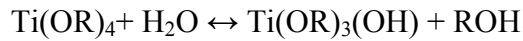
- Poliorganotitanoksan ve siloksititanoksan temelli koruyucu kaplamaların ve yalıtkanların üretiminde,
- TiO_2 ve titanat bazlı inorganik materyal üretiminde (filmler, kaplamalar, pudralar ve seramikler) kullanılır (Turova vd 2002).

Zirkonyum alkoksitler: Zirkonyum alkoksitlerinin sentezi ilk kez 1929'da Meerwein ve Bersin tarafından yapılmıştır. $ZrCl_4$ 'ün NaOR ile metatezinde $Zr(OR)_4$ 'ün oluşumunun daha yüksek kararlılığa sahip bimetalik kompleksler tarafından engellendiğini bulmuşlardır. Bozunmayı sağlamak için kuru HCl eklemişlerdir. 1950'lerin başlarında Bradley tarafından, bütün temel $Zr(OR)_4$ türevleri hazırlanmıştır. Bu çalışmaların pratik taraflarını, zirkonyum türevlerinin ayrılması ve saflaştırılması çalışmalarını, nükleer reaksiyonların ürünleriyle, mineral ham maddelerin bileşenleriyle vb. ile ilgili araştırmalarıyla ilişkilendirmişlerdir. Modern elektronikte zirkonatların ve aynı zamanda titanat- zirkonatların kullanımı Caulton tarafından 1990'ların başlarında yapılmış olan, Zr ve toprak alkali metallerinin ve aynı zamanda kurşun, bakır vb. metallerinin bimetalik türevlerinin çalışılmasını da teşvik etmiştir. Ba, Cd, Pb ve Bi'nin alkoks halojen zirkonatları üzerine Veith tarafından son zamanlarda yazılmış çalışmada, özgün yapılarıyla trimetalik kompleks öncülleri dikkate değer bir öneme sahiptir.

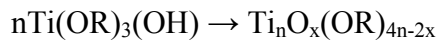
Aslında Bradley'in zirkonyum alkoksitleri için geliştirdiği yaklaşım tüm yüksek bağlanma gücüne sahip alkoksitlerin başlıca sentez yaklaşımıdır. $ZrCl_4$ 'ün (daha fazla tercih edilen $[PyH]_2ZrCl_6$) amonyak ile metatezi, $Zr(NR_2)_4$ 'ün alkolizi, izopropoksit tarafından başlatılan alkol yer değiştirme reaksiyonları sentez yöntemleridir. $Zr(OR)_4$ 'ün hazırlanması, alkollerde metallerin anodik çözünmesiyle yapıldığında da oldukça verimli olmuştur. Hekzan ekstraksiyonuyla LiCl'den arıtılmış örnekler, hidrokarbonlarda uçucu ve çözünür alkoksit klorürler formunda yaklaşık % 0,5 oranında Cl'u halen içermektedir. Yüksek sıcaklıklarda $M(OPr^i)_4$ 'ün iPrOH 'de çözülebilirliği hızla artmaktadır ve bundan dolayı yeniden kristallendirmeye Li ve Cl safsızlıkları % 0,1 daha az oranında rahatlıkla azaltılabilir. Süblimleştirme veya destilasyonla bu türevlerin çoğunun saflaştırılmasının imkansızlığından dolayı daha önce yayınlanmış olan literatürdeki verilerin aksine bu sonuç oldukça iyidir.

Literatürde tarif edilen $Zr(OAlk)_4$ çoğu amorf katı veya viskoz sıvılardır. Geleneksel görüşün aksine bunlar özgün bileşikler değildir. Mass spektrum ve 1H -NMR verilerine göre bunların bileşiminde $M_3O(OR)_{10}$, $M_4O(OR)_{14}$ gibi oksokomplekslerin büyük miktarlarını $M(OR)_4$ ile birlikte bulunur. Aynı durum IR ve x-ray verilerine göre bozunmadan çözünen tozların kalıntı miktarlarını içeren ortalama $M(OR)_4$ bileşimini içeren $M(OR)_4.ROH$ ($R=Pr^i$, Bu^i), çözünmeyen ürünleri ile ilgilidir. Birçok yazar tarafından bildirilen benzer çözeltilerinde bulunan $M(OR)_4$ 'ün moleküler kompleksleşmesi kütle spektrumları verilerine göre kararlı yapıda olması özellikle ilgi çekicidir. Tri- ve tetra nükleer okso komplekslerin varlığına karşılık gelen türevlerin çoğu için, ortalama moleküler kompleksleşme düzeyi 3,1-3,6 arasında bulunmuştur (Turova vd 2002).

Titanyum ve Zirkonyum Alkoksitlerin Hidrolizi: Hidrolitik bozunmaları yönünden $Ti(OR)_4$ ve $Zr(OR)_4$ en fazla çalışılmış alkoksitlerdir. TiO_2 ve ZrO_2 hidroliz tekniğine, film, fiber, cam ve toz gibi farklı ürünlere bağlı olarak çok sayıda patentte tarif edilen sayısız hazırlama tekniğiyle elde edilebilir. Diğer yandan hidrolizin fizikokimyasal yönü oldukça az ilgi toplamıştır. Farklı konsantrasyon ve h değerindeki $Ti(OR)_4$ 'ün hidrolizinin kolorimetrik çalışmaları esnasında, hidroliz reaksiyonunun entalpi değerleri ölçülmüştür: ($-\Delta H_h$) 298,15 K'de $R=Et$, Pr^i , Bu^i nin her biri için ayrı ayrı 14.2, 64.9, 19.3 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. İlk aşamada h 0'dan 1'e çıktığında değerler doğrusal olarak artmaktadır ve pratikte daha fazla su eklenmesiyle herhangi bir değişim geçirmemektedir. Bundan dolayı hidrolizin ilk basamağı h=1 stikiyometrilik reaksiyon olarak ele alınmalıdır (Turova vd 2002).



Bu basamağı hızla kondenzasyon takip eder.



Daha sonraki hidroliz çok az bir sıcaklık çıkışıyla daha yavaş gerçekleşir. Tüm h değerleri için hidroliz ürünlerinin bileşimi yaklaşık olarak $TiO_{1,5}(OR)_yROH$ 'a denk düşmektedir. Alkolün doğasına ve alkoksit konsantrasyonuna bağlı olarak $y=0,15-1$ arasında değişmektedir. Hidroliz ürünlerinde çözünen alkol ve bunların ürünlerinin termal bozunması IR spektroskopisi ve kimyasal analiz ile doğrulanmıştır. Artık karbonun havadaki termal davranışı iki aşamada elimine edilir 300 °C de amorf siyah tozun oluşumuyla ve daha sonra 400-500 °C de kristallendirilmesi işlemiyle. Genellikle anatas ve rutilin karışımı bu şekilde biçimlenir, daha yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyon saf rutili verir.

Ti ve Zr'nin hidrolizindeki metal oksoalkoksitlerin oluşumu ilk olarak Bradley tarafından bildirilmiştir. Daha sonra Day ve Klemperer kristal formunda ve çözelti halindeki multinükleer titanyum oksoalkoksitlerinin yapısal ve NMR spektroskopisi çalışmalarını yapmışlardır. $(Ti_7O_4)(OEt)_{20}$ ve $(Ti_{12}O_{16})(OPr^i)_{16}$ arasında değişen kristal haldeki oksoalkoksitlerin değişen kompleksleşmeleri, titanyum etoksit ve izopropoksitin kontrollü hidroliziyle izole edilmiştir. Boyd ve Whiter, $Ti(OBu^n)_4$ 'ün hidrolizinde politanoksan kompleksinin oluşumunu rapor etmişlerdir. Hidroliz ürünlerinin ortalama kompleksleşmesinin, reaktant oranına bağlı olduğu gösterilmiştir. Ürünler $h \leq 1$ 'de doğrusal polimerlerdir ve bileşimleri aşağıdaki denklemle verilebilir:



Son alkoksit grubu $h=4$ olsa dahi elimine edilemez. Jel veya çözelti formundaki çapraz bağlı polimerlerin su fazlası olduğundan dolayı ortalama kompleksleşme ve moleküler ağırlık çoğunlukla h oranından etkilenmektedir.

$Ti(OR)_4$ ve $Zr(OR)_4$ 'ün ilk ayrıntılı çalışmalardan birini 1986' da Yoldaş yapmıştır. Bu çalışmada, $Ti(OR)_4$ ve $Zr(OR)_4$ 'ün morfolojisi, hidroliz ürünlerinin fonksiyonları ve bunların termal davranışları, çözeltideki metal alkoksit konsantrasyonları, h oranları ve hidroliz ajanındaki pH ve asit içerikleri ele alınmıştır (Turova vd 2002).

Mineral asitlerinin $Ti(OR)_4$ ($R=Pr^i, Bu^n$)'in hidrolizindeki titanyum oksoalkokso polimerlerinin oluşumuna etkisi üzerine yapılmış SAXS çalışması, polimer yapılarının yavaş yavaş açık ağ şeklinden sık jellere dönüştüğünü göstermektedir. Sıkılaşıma iki aşamalı proses sonucu meydana gelmektedir: ilk basamakta şekillenen büyük polimer serbest monomerleri absorplamaktadır. Yüksek asit konsantrasyonunda uzunlukları birbirine yakın olan fragmanların birleşmesi sonucu polimer zincirlerinin uzaması gerçekleşmektedir, sıkılaşıma sadece prosesin sonunda meydana gelmektedir ve jel oluşumuna yol açmaktadır. Diğer yandan düşük asit konsantrasyonlarında sadece çok az sayıdaki monomer kondenzasyona uğramaktadır, bu aşamadan sonra kademeli çöktürmeyle elde edilen oksomerler çok hızlı bir şekilde yoğunlaşmaktadırlar.

iPrOH çözeltilerindeki $Zr(OR)_4$ 'ün hidrolizinde meydana gelen yapısal değişikliklerin Raman spektroskopisi ve SAXS çalışmaları bileşenlerin karışımının öncelikli olarak bir araya gelen formlarının kademeli toplanmasının bir sonucu olarak, anlık hidrolize işaret etmektedir. Bunların kuruması jel oluşturur, tetragonal ZrO_4 'yi veren 2 saatlik $400\text{ }^\circ C$ deki sıcaklık muamelesiyle amorf hidrat oksitler oluşur. ZrO_4 oda sıcaklığında termodinamik açıdan kararlı faz gösterse dahi, sadece daha sonraki 2 saatlik $1000\text{ }^\circ C$ 'deki sıcaklık uygulamasıyla kristallenmektedir.

Jelleşme süresini arttıran ve transparan homojen jel oluşumuna katkıda bulunan asetik asit asidik bir katalizör olarak da kullanılır. Bu etki metal atomlarını kelatlayan OAc- grubu tarafından OR-'nin kısmi süstitüsüyonu olarak açılabilir. Hidroliz aşamasında OAc- grupları titanyum atomuna bağlı kalmaktadır ve bu nedenle jel oluşumunu engellemektedir. $Zr(OPr^n)_4$ 'ün asetik asit ile etkileşimi asetik asit ve suyla esterifikasyon reaksiyonuna giren ve böylece metal alkoksitlerin hidrolizini şekillendiren nPrOH 'ı serbest bırakmaktadır. Bu durum hidroliz işleminin çalışması için etkili bir araç olarak nPrOH 'ın değerlendirilmesi Lambert'nın gaz kromatografisi kullanımına olanak tanımıştır. Asetat grupların girişi, $Zr(OPr^n)_4$ 'ün hidrolize karşı eğilimini oldukça düşürmektedir. Alkoksit ve asetik grupları içeren polimer ürün su fazlalığında bile kararlıdır. Bu reaksiyonun bir sonucu olarak transparan jel şekillenir; bununla birlikte asetat gruplar sadece $200\text{ }^\circ C$ deki termal uygulama aşamasında elimine edilebilirler (Turova vd 2002).

Asetil aseton ve diğler β- diketonlar daha güçlü kelatlayıcı ajanlardır. Bu durumda kelatlayıcı ligandlar tamamıyla elimine edilemediğinden dolayı çok fazla miktardaki suyla bile çökelleme gerçekleşmemektedir. Blanchard ve Sanchez Ti(OBuⁿ)₄ hidrolizinde kondenzasyonu yavaşlatmak için kompleks oluşumunu kullanmışlardır.

Transparan monolitik ZrO₂ jeli asetilaseton varlığında Zr(OPrⁿ)₄'ün kontrollü hidrolizi sonucu elde edilmiştir. 40 °C'deki kurutmanın ardından porları 1,5 nm den küçük olan amorf mikro kristal yapıdaki monolit elde edilmiştir. Asetilaseton ile modifiye edilmiş zirkonyum alkoksitlerin hidroliziyle hazırlanmış kararlı asidik sollar doğrusal polimerler içermektedirler ve yaklaşık 165 cm uzunluğunda ve 3-30 µm çapındaki fiberlerin hazırlanmasında kullanılırlar. Fiberlerin termal uygulamasındaki faz şekillenmesinin sırası jellerin termal uygulamasındaki ile aynıdır; öncelikle 500 °C'de yarı kararlı olan tetragonal faz şekillenir, 1000 °C de ise monoklinik ZrO₂ ye dönüşür.

Literatürde uzun yıllar boyunca metal alkoksitlerin hidrolizinin sayısız uygulama alanı bulabilecek ideal nano tozların hazırlanmasında kullanılabilecek elverişli bir yol olup olmayacağı tartışılmıştır. Bir çok patentte farklı teknikler tarif edilmektedir. Bu yöndeki temel çalışmaların arasında Barringer ve Bowen'ın Ti(OEt)₄'ün hidrolizinden TiO₂ sentezi çalışması özel olarak dikkat çekmiştir (Turova vd 2002).

1.2.6. Metal alkoksitlerin oksimlerle tepkimeleri

Metallerle kompleks bileşik verebilen organik ligantlar arasında önemli bir yer tutan oksimlerin yapısında, ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomu donör karakterli (elektron verici) dir. Metallerle bu donör karakterli atomlar koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumu sağlarlar. Komplekslerin büyük çoğunluğu azot üzerinden meydana gelir (Chakravorty 1974).

Monooksim ve vic-dioksim üzerine, literatürde çok fazla bilgiye ulaşılabilmektedir. Genel olarak yapılan çalışmalar, yeni monooksim ve vic-dioksim

ligantlarının sentezi, daha sonra elde edilen ligantların geçiş metal tuzları ile kompleksleştirilmesi üzerine dayanmaktadır (Serin vd 1992, Bekaroğlu 1996, Hamuryudan vd 2000, Gürol ve Ahsen 2001, Dolaz vd 2001, Kurtoğlu ve Serin 2001,2002, elik vd 2003, Sarıkavaklı ve İrez 2005).

Metal alkoksitlerin monooksım ve dioksım ligantlarıyla olan kompleksleşme reaksiyonları üzerine literatürde çok az bilgiye ulaşılmaktadır. Mehrotra ve arkadaşları, zirkonyum izopropoksiti metil propil ketoksım, etil metil ketoksım, dietil ketoksım, isopropil metil ketoksım, sikloheksanon oksım ve aseton oksım ile benzen gibi inert bir çözgen ortamında reflaks ederek kompleksleştirmeye çalışmışlardır (Mehrotra vd 1975, Sing vd 1972).

Daha önce, titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit'in temel dioksım ve monooksım olan dimetilglioksım, salisilaldoksım ve aseton oksım ile kompleksleşme reaksiyonları incelenmiş ve oluşan komplekslerin yapısı elementel analiz, FT-IR ve ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır (Büyüktaş ve Aktaş 2006).

Bu çalışmadan sonra Baumann vd (2009, 2011) yayınımıza atıf yaparak titanyum alkoksitlerin ketoksım türevlerini sentezlemiş ve kısmi hidroliz ürünlerini ve ayrıca oksimat ile sübstitüye zirkonyum alkoksitleri incelemişlerdir.

1.3. Araştırmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, sol-jel prosesinde nc birim olarak da kullanılan metal alkoksitlerin vic-dioksım ve pridil monoksım ligantlarıyla kompleksleştirilmesi ve kompleks yapılarının aydınlatılmasıdır. Bu kapsamda öncelikle anti-kloroglioksım ile farklı amin gruplarının (o-toluidin, 2,6-dimetil anilin ve 2,4,6-trimetil anilin) reaksiyonlarından vic-dioksım ligantları elde edilecektir. Elde edilen vic-dioksım ligantlarının, ticari olarak mevcut olan vic-dioksım (1,2-sikloheksadion dioksım) ligandının ve ticari olarak mevcut olan pridil monoksım (fenil-2-pridil ketoksım ve 2-pridin aldoksım) ligantlarının titanyum tetra n-bütoksit (Ti(OBuⁿ)₄) ve zirkonyum tetra n-bütoksit (Zr(OBuⁿ)₄) ile kompleksleşme reaksiyonları incelenecek ve oluşan

komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ ile aydınlatılacaktır. Literatüre yeni vic-dioksim liganları ve bunların metal alkoksit kazandırılacaktır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Metal alkoksitler: Titanyum tetra n-bütoksit ($Ti(OBu^n)_4$), zirkonyum tetra n-bütoksit ($Zr(OBu^n)_4$) ligantlar ile kompleksleştirmede kullanılmıştır. ABCR firmasından temin edilmiş ve başka bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanılmıştır.

vic-Dioksim ve pridil monoksim: 1,2-sikloheksadion dioksim (nioksim), 2-pridinaldioksim, 2-pridil amidoksim, fenil-2-pridil ketoksim, kompleksleştirici ligant olarak kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve başka bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanılmıştır.

Aminler: o-Toluidin, 2,4,6-trimetilanilin ve 2,6-dimetilanilin gibi aminler farklı vic-dioksim ligantlarının sentezinde kullanılacaktır. Merck firmasından temin edilmiş ve başka bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanılmıştır.

Çözgenler: n-bütanol, DMSO- d_6 ve $CDCl_3$, Merck firmasından temin edilmiştir. n-Bütanol moleküler elekte 1 gün süre ile bekletildikten sonra kullanılmıştır.

Diğer kimyasallar: Sentezlenen katıların IR spektrumlarını almak için pellet hazırlama işleminde KBr kullanılmıştır. Anti-kloroglioksim sentezinde, hidroksilamin hidroklorür, kloral hidrat, sodyum karbonat, sodyum hidroksit, sülfürik asit, hidroklorik asit, dietil eter gibi kimyasallar kullanılmıştır. Bunlar Merck firmasından temin edilmiş ve başka bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanılmıştır.

2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

1H -NMR spektrumları, Bruker Instruments Avance Series-Spectrospin DGX-400 Ultra Shield (400 MHz) High Performance Digital FT-NMR spektrometresi ile

alınmıştır. IR spektrumları, Bruker Tensor 27 ve elementel analiz sonuçları, Leco CHNS-932 marka cihaz ile alınmıştır. Erime noktası tayinlerinde Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile, tartım işlemleri Scaltec SPB 31 marka (okuma hassasiyeti 0,1 mg) hassas terazi ile yapılmıştır. Düşük sıcaklıklarda çalışmak için kriyostat kullanılmıştır.

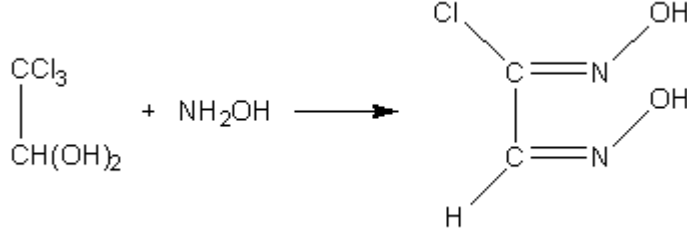
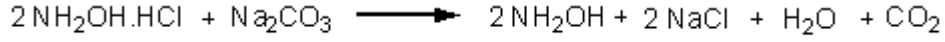
2.2. Metot

2.2.1. Anti-klorogliksim sentezi:

Anti-klorogliksim literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Britzinger ve Titzman 1952, Grundmann vd 1965). Önce amfi-klorogliksim sentezlendi. 0,9 mol (63,8174 g) hidroksilaminhidroklorür 200 mL saf su konularak tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Berrak renksiz bir çözelti elde edildi. Bunun üzerine 0,45 mol (47,7432 g) sodyum karbonat eklendi. Berrak açık sarı renkte çözelti elde edildi. Daha sonra 0,30 mol (50,6327 g) kloralhidrat eklendi. Kloral hidrat eklemesinin sonunda kirli beyaz renkte katılar oluştu. Bu çözelti ağzı kapatılarak bir gece oda koşullarında kendi halinde bekletildi. Derişik çözeltilde tabakalar halinde katı oluşumu gözlemlendi. Çözelti -5 °C'ye kadar soğutuldu ve 54,00 g NaOH katısı içeren 100 mL çözelti yavaş yavaş reaksiyon çözeltilisini sıcaklığı -5 °C'yi aşmayacak şekilde ilave edildi. Yine aynı şekilde çözelti sıcaklığı -5 °C'yi aşmayacak şekilde yaklaşık 32 mL der. H₂SO₄ damla damla pH kontrol edilerek eklendi. pH 3,5 civarında kirli beyaz bir lapanın oluştuğu görüldü. Buchner hunisi kullanılarak süzüldü ve vakumda kurutuldu. Daha sonra yaklaşık 200 mL eter kullanılarak klor amfi-gliksim eter fazına alındı. Eter vakum evaporatörü yardımıyla buharlaştırılarak kirli beyaz renkli katı oluştu. Daha sonra elde edilen katı 60 °C civarındaki sudan kristallendirildi, uzun parlak kristaller elde edildi. Elde edilen ürün vakumda kurutuldu.

Erime Noktası: 150-151 °C (bozunma)

Verim: % 86 (17,58 g)

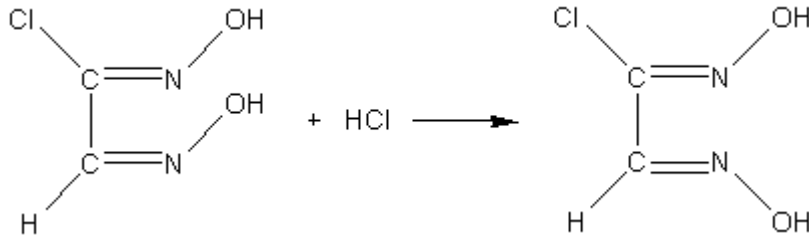


Şekil 2.1. Amfi-klorogliksim sentezi

Elde edilen amfi-klorogliksime 1,00 g katı için yaklaşık 6 mL der. HCl'de ilave edilerek çözüldü. 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Önce beyaz bulanık renk alan çözeltide, karıştırma sonunda madde çökmeye başladı. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzüldü ve vakumda kurutuldu.

Erime Noktası: 169-170 °C (bozunma)

Verim: % 60 (10,55 g)

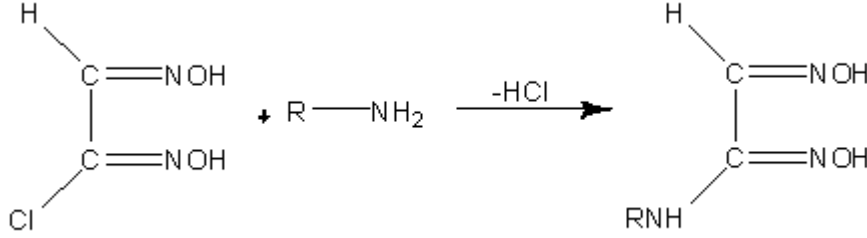


Şekil 2.2. Anti-klorogliksim sentezi

2.2.2. Anti-klorogliksimin amin gruplarıyla reaksiyonları (genel metot)

0,001 mol (0,1231 g) anti-klorogliksim reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 4 mL saf su konularak tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Bir başka reaksiyon balonuna 0,002 mol amin bileşiği konularak üzerine 2 mL etanol eklendi ve yaklaşık 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra anti-klorogliksim damla damla amin çözeltisi üzerine

eklendi. Oda koşullarında ağzı kapalı şekilde karıştırıldı. Elde edilen katı ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Su:etanol (1:1 veya 1:2) karışımında kristallendirildi.



Şekil 2.3. Anti-klorogliksim-amin ligant oluşumu genel reaksiyon

2.2.3. Metal alkoksitlerin oksim ligandlarıyla kompleksleştirilmesi

2.2.3.1. Metal alkoksitlerin pridil monoksimler ile kompleksleştirilmesi

Ti(OBuⁿ)₄ ve Zr(OBuⁿ)₄'in 2-pridinaldoksim ile kompleksleştirilmesi

0,002 mol (0,2476 g) 2-pridinaldoksim, reaksiyon balonu içerisine konuldu üzerine 15 mL n-bütanol eklendi ve tamamen çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra sistemden sürekli azot gazı geçirilerek üzerine 0,001 mol (0,345 mL) Ti(OBuⁿ)₄ eklendi. Ekler eklemeyiz berrak renksiz olan çözelti berrak açık sarı renk aldı. 2 saat azot atmosferinde karıştırıldı ve sistemdeki n-bütanol vakum evaporatörüyle uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün vakum desikatöründe kurutuldu.

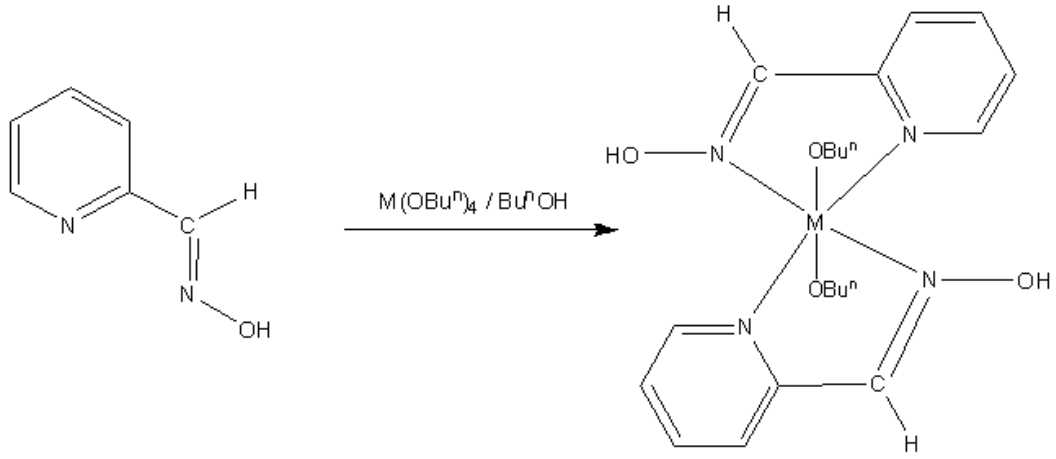
Erime Noktası: >300 °C

Verim: % 72 (0,3170 g)

Aynı işlemler 0,001 mol (0,455 mL) Zr(OBuⁿ)₄ içinde tekrarlandı. Burada berrak renksiz olan çözelti Zr(OBuⁿ)₄ ekler eklemeyiz berrak açık kahverengi renk aldı.

Erime Noktası: >300 °C

Verim: % 79 (0,3822 g)



Şekil 2.4. $Ti(OBu^n)_4$ ve $Zr(OBu^n)_4$ 'in 2-pridinaldoksım ile kompleksleştirilme reaksiyonu (M: Ti, Zr)

$Ti(OBu^n)_4$ ve $Zr(OBu^n)_4$ 'in fenil-2-pridil ketoksım ile kompleksleştirilmesi

0,002 mol (0,4060 g) fenil-2-pridil ketoksım, alınarak reaksiyon balonu içerisine konuldu üzerine 15 mL n-bütanol eklendi ve tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra sistemden sürekli azot gazı geçirilerek üzerine 0,001 mol (0,345 mL) $Ti(OBu^n)_4$ eklendi. Ekler eklemeyiz berrak renksiz olan çözelti berrak koyu sarı renk aldı. 2 saat azot atmosferinde karıştırıldı ve sistemdeki n-bütanol vakum evaporatörüyle uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün vakum desikatöründe kurutuldu.

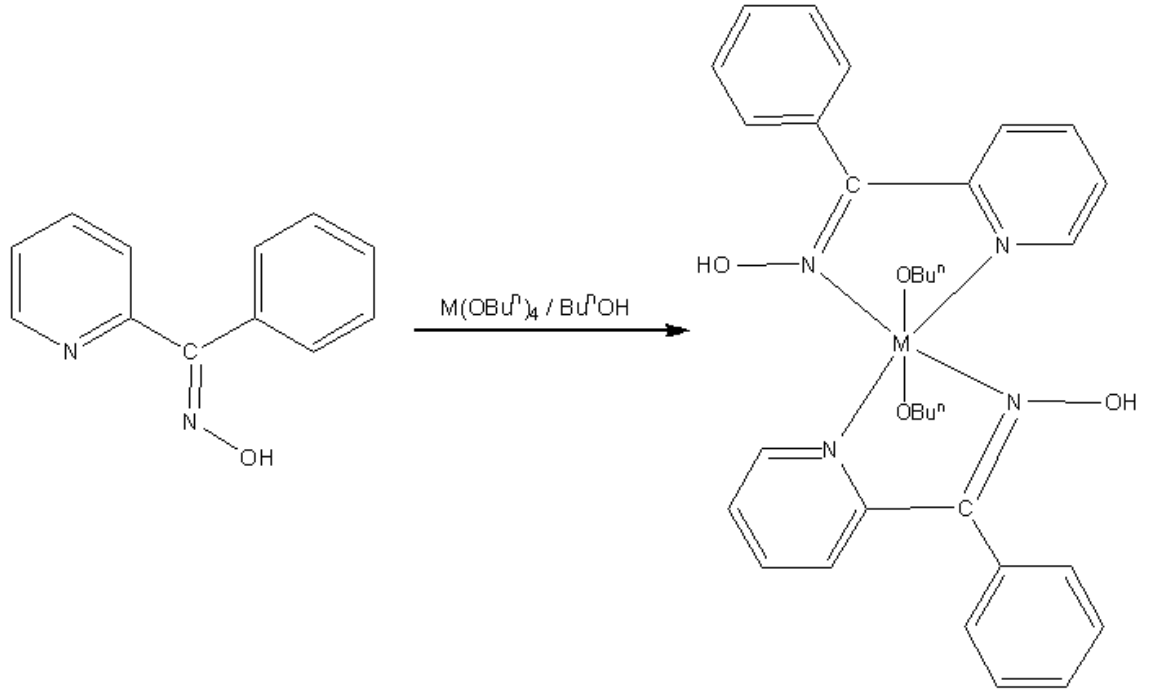
Erime Noktası: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

Verim: % 78 (0,4602 g)

Aynı işlemler 0,001 mol (0,455 mL) $Zr(OBu^n)_4$ içinde tekrarlandı. Burada berrak renksiz olan çözelti $Zr(OBu^n)_4$ ekler eklemeyiz berrak kahverengi renk aldı.

Erime Noktası: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

Verim: % 81 (0,5146 g)

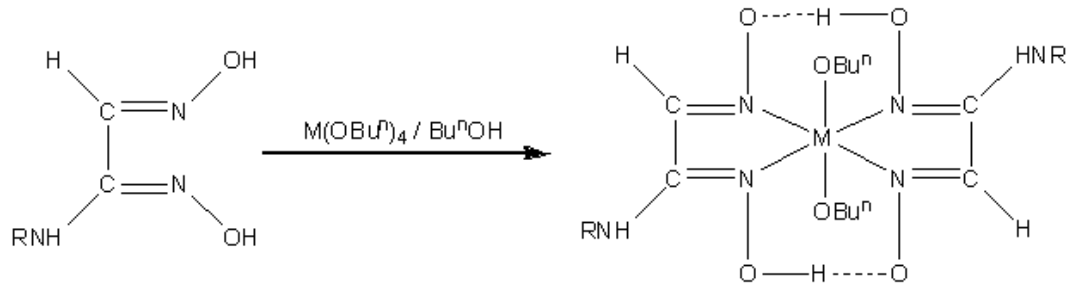


Şekil 2.5. $Ti(OBu^n)_4$ ve $Zr(OBu^n)_4$ 'in fenil-2-piridil ketoksim ile kompleksleştirilme reaksiyonu (M: Ti, Zr)

2.2.3.2. Metal alkoksitlerin sentezlenen vic-dioksim ligantlarıyla kompleksleştirilmesi (genel metot)

0,002 mol vic-dioksim ligandı reaksiyon balonu içerisine konuldu üzerine ligandı çözecek miktarda n-bütanol eklendi ve tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Berrak, açık kahverengi çözelti elde edildi. Daha sonra sistemden sürekli azot gazı geçirilerek üzerine 0,001 mol (0,345 mL) $Ti(OBu^n)_4$ eklendi. 2 saat azot atmosferinde karıştırıldı ve sistemdeki n-bütanol vakum evaporatörüyle uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün vakum desikatöründe kurutuldu.

Aynı işlemler 0,001 mol (0,455 mL) $Zr(OBu^n)_4$ içinde tekrarlandı.



Şekil 2.6. $Ti(OBu^n)_4$ ve $Zr(OBu^n)_4$ 'in sentezlenen vic-dioksim ligantlarıyla kompleksleştirilme reaksiyonu (M: Ti, Zr) (R: $CH_3C_6H_5$, $(CH_3)_2C_6H_5$, $(CH_3)_3C_6H_5$)

2.2.3.3. Metal alkoksitlerin 1,2-sikloheksadion dioksim (nioksim) ile kompleksleştirilmesi

0,002 mol (0,2972 g) 1,2 sikloheksadion dioksim alınarak 100 mL'lik reaksiyon balonu içerisine konuldu üzerine 20 mL n-bütanol eklendi ve tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Berrak, açık kahverengi çözelti elde edildi. Daha sonra sistemden sürekli azot gazı geçirilerek üzerine 0,001 mol (0,345 mL) $Ti(OBu^n)_4$ eklendi. Ekler eklemeyiz berrak açık kahverengi çözelti rengi berrak koyu turuncu renk aldı. 2 saat azot atmosferinde karıştırıldı ve sistemdeki n-bütanol vakum evaporatörüyle uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün vakum desikatöründe kurutuldu.

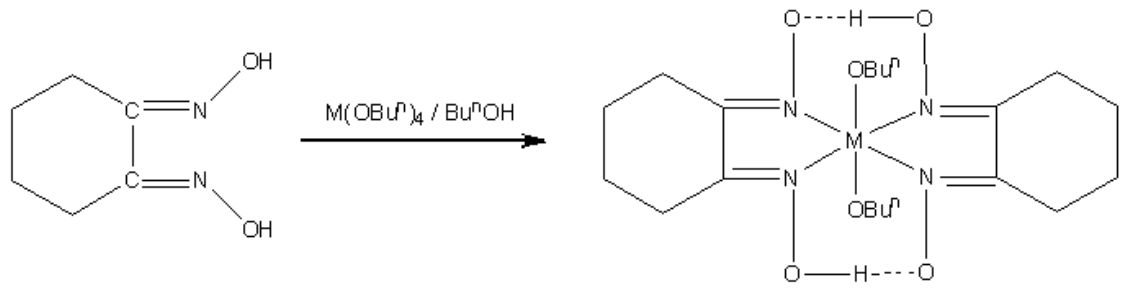
Erime Noktası: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

Verim: % 93 (0,4125 g)

Aynı işlemler 0,001 mol (0,455 mL) $Zr(OBu^n)_4$ içinde tekrarlandı. Burada $Zr(OBu^n)_4$ ekler eklemeyiz berrak açık kahverengi çözelti rengi berrak sarımsı kahverengi oldu.

Erime Noktası: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

Verim: % 87 (0,4323g)



Şekil 2.7. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ ve $\text{Zr}(\text{OBu}^n)_4$ 'in 1,2-sikloheksadion dioksim ile kompleksleştirilme reaksiyonu (M: Ti, Zr)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

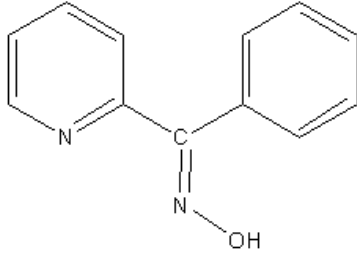
3.1. Pridil Monoksimlerin Titanyum Tetra n-Bütoksit ve Zirkonyum Tetra n-Bütoksit ile Oluşturduğu Komplekslerin Yapısının Aydınlatılması

Sentezlenen oksim ligantları ve farklı oksim ligantlarıyla kompleksleştirilen titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR ve ¹H-NMR spektrum verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

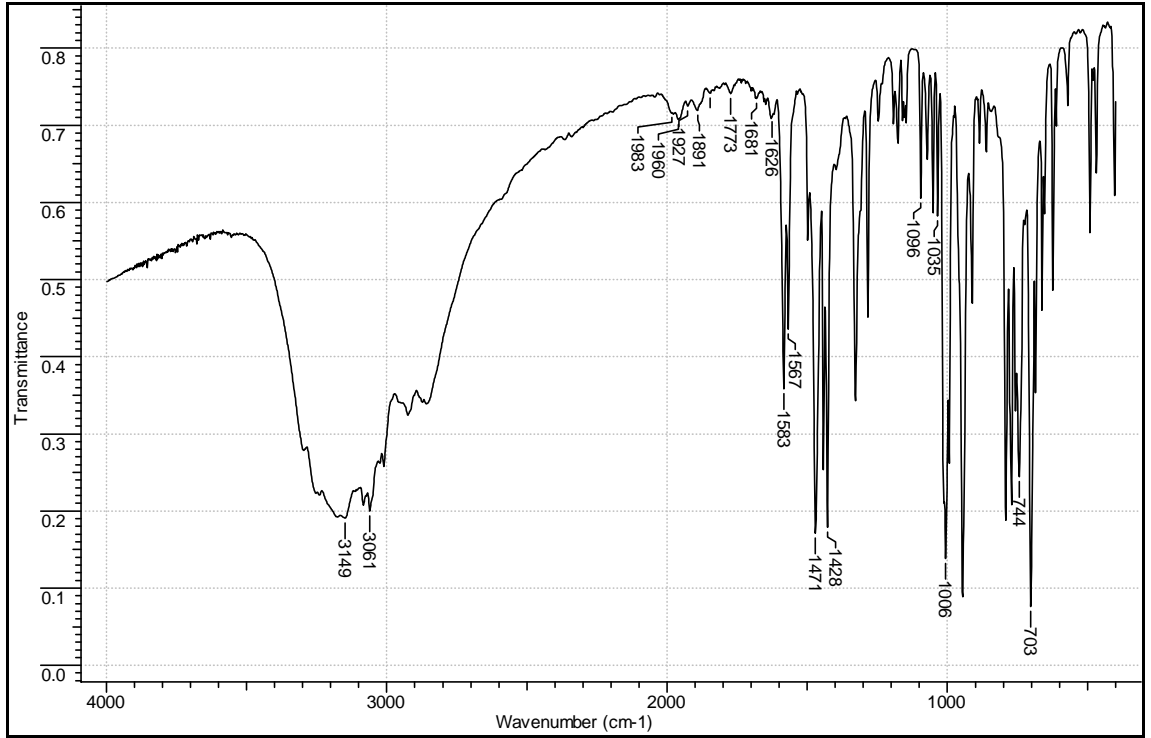
Oksim ve oksim komplekslerinin yapı tayinlerinde IR spektroskopisi önemli bir yer tutmaktadır. İncelenen kompleks ve ligandlardaki fonksiyonel gruplar (O–H, C=N, N–O, O–H...O) IR spektroskopisiyle kolaylıkla tespit edilebilmektedir (Çelik vd 2003). Oksimlerde, genellikle O–H gerilme titreşimi 3450-3030 cm⁻¹'de, C=N gerilme titreşimi 1695-1585 cm⁻¹'de, N–O gerilme titreşimi 1055-870 cm⁻¹'de, O–H...O eğilme titreşimi 1800-1600 cm⁻¹'de gözlenmektedir (Chakravorty 1974, Pouchert 1981). Aynı şekilde metal alkoksitler için M–O ve C–O gerilme titreşimleri kolaylıkla belirlenebilmektedir. Barraclough ve arkadaşları, bazı metal (Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) alkoksitlerin IR spektroskopisi üzerine çalışmalar yapmış ve bu metal alkoksitlerin M–O ve C–O gerilme titreşimlerini belirlemiştir. Bu çalışmalar sonucunda C–O gerilme titreşimlerinin genellikle 1150-900 cm⁻¹ bölgesinde ortaya çıktığı ve bandların konumunun alkoksit gruplarının doğasına bağlı olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca M–O gerilme titreşimlerinin 500-625 cm⁻¹ aralığında olduğunu belirlemiştir (Bradley vd 2001).

3.1.1. Fenil-2-pridil ketoksim'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması

Ligant olarak kullanılan fenil-2-pridil ketoksim'in IR ve ¹H-NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.



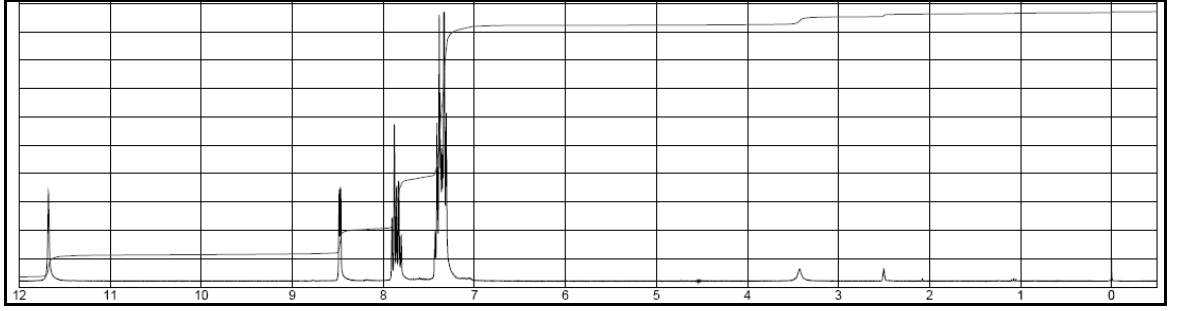
Şekil 3.1. Fenil-2-pridil ketoksım (FPK) ligandı



Şekil 3.2. Fenil-2-pridil ketoksım'in IR spektrumu

Şekil 3.2'de verilen fenil-2-pridil ketoksımın IR spektrumunda, 3061 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimini, 2000-1600 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını, 1567, 1471 ve 1428 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1096 ve 1035 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 744 ve 703 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini ifade etmektedir (Erdik 2005).

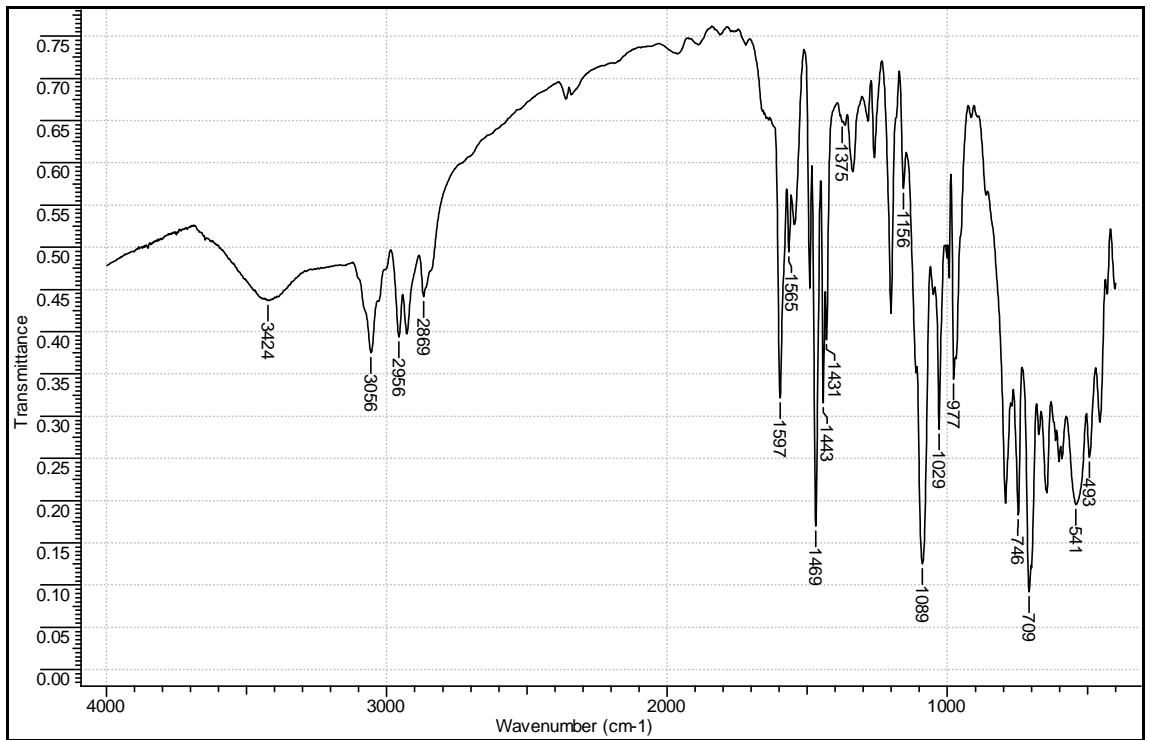
Aynı zamanda, oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3149 cm^{-1} 'de, C=N gerilme titreşimi 1583 cm^{-1} ve N-O gerilme titreşimi 1006 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



Şekil 3.3. Fenil-2-pridil ketoksimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

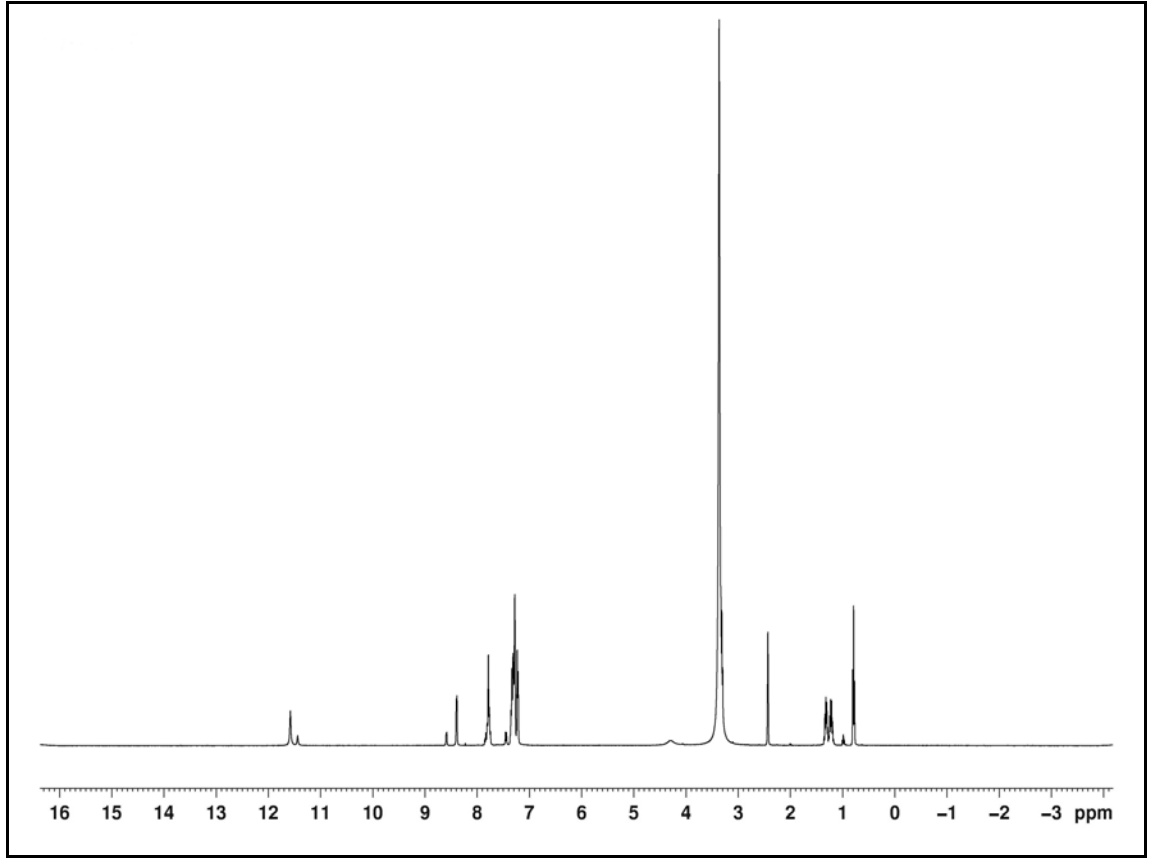
Şekil 3.3’de verilen fenil-2-pridil ketoksim ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, fenil grubuna ait protonlar 7,20-7,40 ppm arasında multiplet olarak, pridil grubuna ait protonlar 7,40 ppm’de multiplet, 7,85-7,95 ppm arasına multiplet ve 8,45 ppm’de dublet olarak, oksim hidroksil protonu 11,68 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir.

Titanyum tetra n-bütoksit ile fenil-2-pridil ketoksiminin reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.4. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_2(\text{FPK})_2$ kompleksinin IR spektrumu

Ti(OBuⁿ)₂(FPK)₂ kompleksinin KBr ile pellet hazırlanarak alınan IR spektrumunda oksim ligandından kaynaklanan karakteristik pikler gözlenmektedir. Burada, 3424 cm⁻¹'deki pik O-H gerilme titreşimini, 3056 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimini, 2000-1600 cm⁻¹'deki pikler C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını, 1597 cm⁻¹'deki pik C=N gerilme titreşimini, 1565, 1469 ve 1431 cm⁻¹'deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1156 ve 1029 cm⁻¹'deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 977 cm⁻¹'deki pik N-O gerilme titreşimini, 746 ve 709 cm⁻¹'deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini ifade etmektedir. Ayrıca oluşan kompleksde bütoksit grubundan kaynaklanan, alifatik C-H gerilme titreşimi 2956 ve 2869 cm⁻¹'de, -CH₂- gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1443 cm⁻¹ ve -CH₃ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1375 cm⁻¹'de gözlenmektedir. M-O gerilme titreşimi 541 cm⁻¹'de, C-O gerilme titreşimi de 1089 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Kompleksin IR spektrumundaki bu pikler bütoksit grubunun varlığını kanıtlamaktadır. 493 cm⁻¹'deki zayıf pik M-N gerilme titreşimine aittir (Serin 2001, Çelik vd 2003).



Şekil 3.5. Ti(OBuⁿ)₂(FPK) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Kompleksin DMSO-d₆ çözgeni kullanılarak alınan ¹H-NMR spektrumunda incelendiğinde liganda ait oksim hidroksil protonu, fenil grubuna ait protonlar ve pridil grubuna ait protonlar gözlenmektedir. Burada, fenil grubuna ait protonlar 7,22-7,36 ppm arasında multipler olarak, pridil grubuna ait protonlar 7,44 ppm’de multipler, 7,75-7,86 ppm arasına multipler ve 8,40 ppm’de dublet olarak, oksim hidroksil protonu 11,59 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Ayrıca 0,80 ppm’deki tripler, bütoksit grubunun -CH₃ protonlarına, 1,23 ppm’deki multipler, bütoksit grubunun -CH₂- protonlarına, 1,32 ppm’deki multipler, bütoksit grubunun diğer -CH₂- protonlarına, 3,30 ppm’deki tripler (çözgen pikiyle çakışmaktadır), bütoksit grubunun -CH₂O- protonlarına karşılık gelmektedir. Buda yapıda bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir.

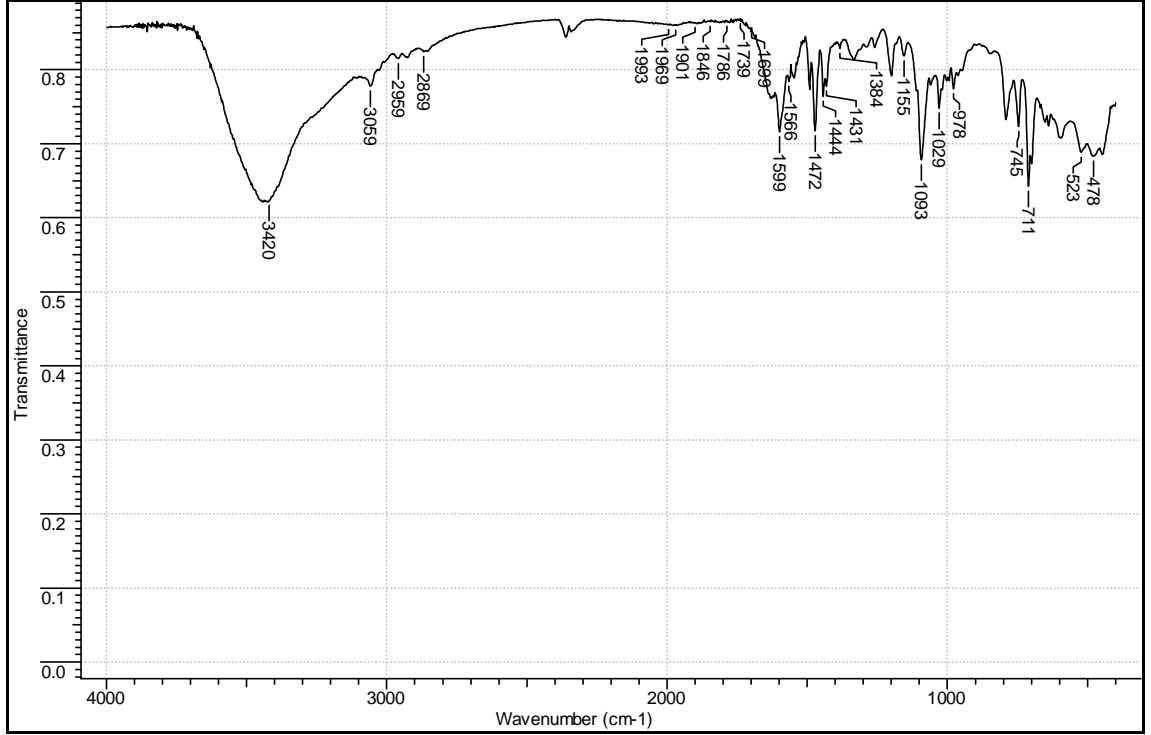
Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C: 65,08 (64,87) H:6,49 (6,79) N:9,49 (10,88)

Elementel analiz, IR spektrumları ve ¹H-NMR spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.8’deki gibi olduğu düşünülmektedir.

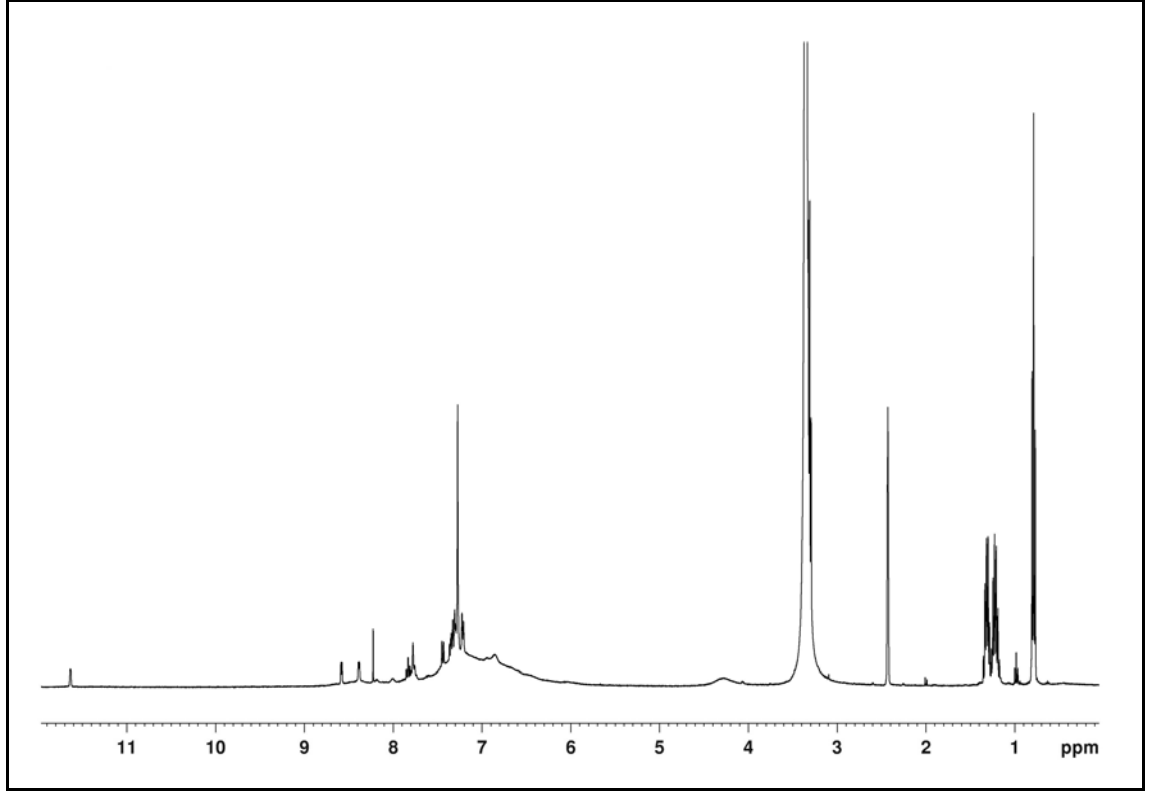
Zirkonyum tetra n-bütoksit ile fenil-2-pridil ketoksimin in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve ¹H-NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.6. Zr(OBuⁿ)₂(FPK)₂ kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 3.1. Zr(OBuⁿ)₂(FPK)₂ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet)

Grup	IR piki [$\nu(\text{cm}^{-1})$]
O–H gerilme titreşimi	3420
C–H aromatik gerilme titreşimi	3059
C–H alifatik gerilme titreşimi	2959, 2869
C–H aromatik düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları	2000-1600
C–H aromatik düzlem içi eğilme titreşimi	1155, 1029
C–H aromatik düzlem dışı eğilme titreşimi	745, 711
C=C aromatik gerilme titreşimi	1566, 1472, 1431
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (-CH ₂ -)	1444
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (-CH ₃)	1384
C–O gerilme titreşimi	1093
M–O gerilme titreşimi	523
C–N gerilme titreşimi	1599
N–O gerilme titreşimi	978
M–N gerilme titreşimi	478



Şekil 3.7. $Zr(OBu^n)_2(FPK)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu

Çizelge 3.2. $Zr(OBu^n)_2(FPK)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)

Grup	1H -NMR spektrumu [δ (ppm)]
$CH_3CH_2CH_2CH_2O-$ (triplet)	0,81
$CH_3CH_2CH_2CH_2O-$ (multiplet)	1,23
$CH_3CH_2CH_2CH_2O-$ (multiplet)	1,31
$CH_3CH_2CH_2CH_2O-$ (triplet)	3,30
Fenil grubu protonlar	7,21-7,35
Pridil grubu protonlar	7,45 7,85 8,45
=N-OH	11,66

Zirkonyum tetra n-bütoksit ile fenil-2-pridil ketoksiminin reaksiyonu sonucu elde edilen $Zr(OBu^n)_2(FPK)_2$ kompleksinin Çizelge 3.1'de karakteristik IR spektrum verileri ve Çizelge 3.2'de karakteristlik 1H -NMR spektrum verileri ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde oksim ligandına ait olan IR gerilme ve eğilme

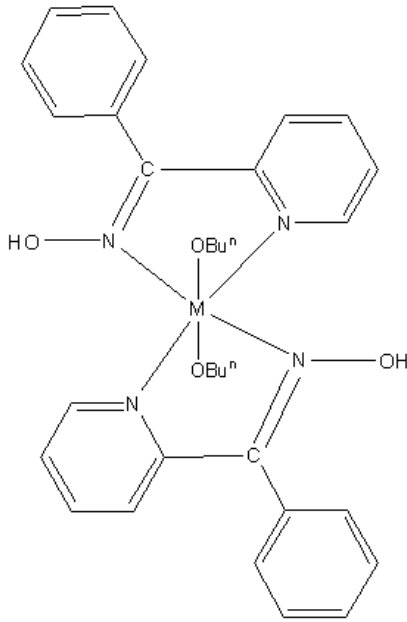
titreşimleri ve oksim ligandına ait olan proton pikleri gözlenmektedir. Liganda bulunmayan bütoksit grubuna ait olan, IR spektrumunda alifatik eğilme, gerilme titreşimleri ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda proton piklerinin varlığı komplekste bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. Komplekste oksim $-\text{OH}$ protonu $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aynı bölgede gelmiştir. Buda komplekste moleküller arası hidrojen köprüsünün oluşmadığını göstermektedir. Ayrıca IR spektrumunda, M-O, M-N, C-O gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.

Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C: 60,63 (61,21) H:6,04 (6,12) N: 8,84 (9,26)

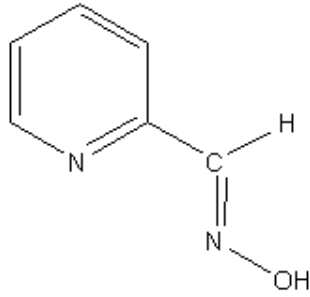
Elementel analiz, IR spektrumları ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.8'deki gibi olduğu düşünülmektedir.



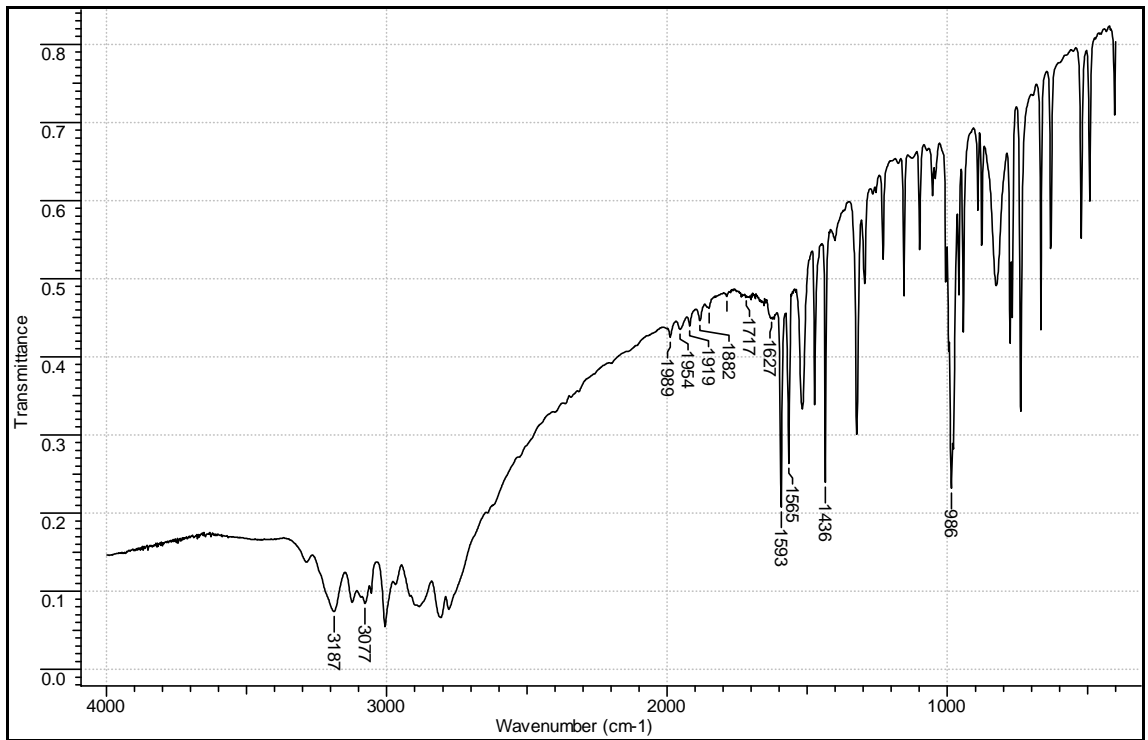
Şekil 3.8. $\text{M}(\text{OBu}^n)_2(\text{FPK})_2$ komplekslerin muhtemel yapısı (M: Ti, Zr)

3.1.2. 2-pridinaldoksım'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması

Ligant olarak kullanılan 2-pridinaldoksım'in IR ve ¹H-NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.



şekil 3.9. 2-pridinaldoksım (PA) ligandı

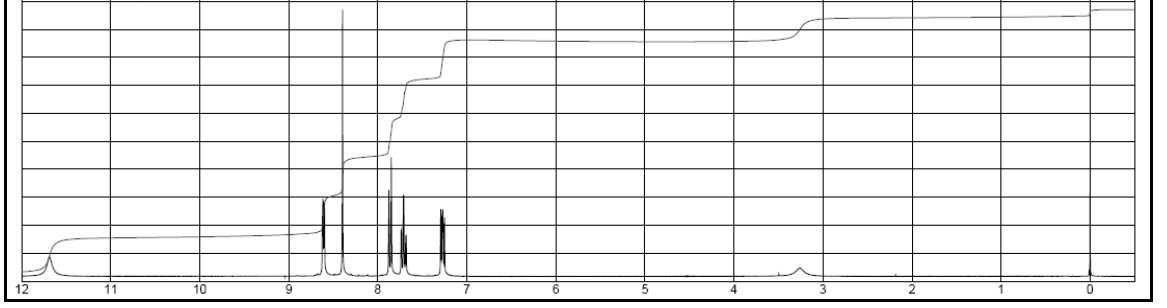


şekil 3.10. 2-pridinaldoksımın IR spektrumu

şekil 3.10'da verilen 2-pridinaldoksımın IR spektrumunda, 3077 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimini, 2000-1600 cm⁻¹'deki pikler aromatik C-H düzlem dışı

eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını, 1565 ve 1436 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini ifade etmektedir.

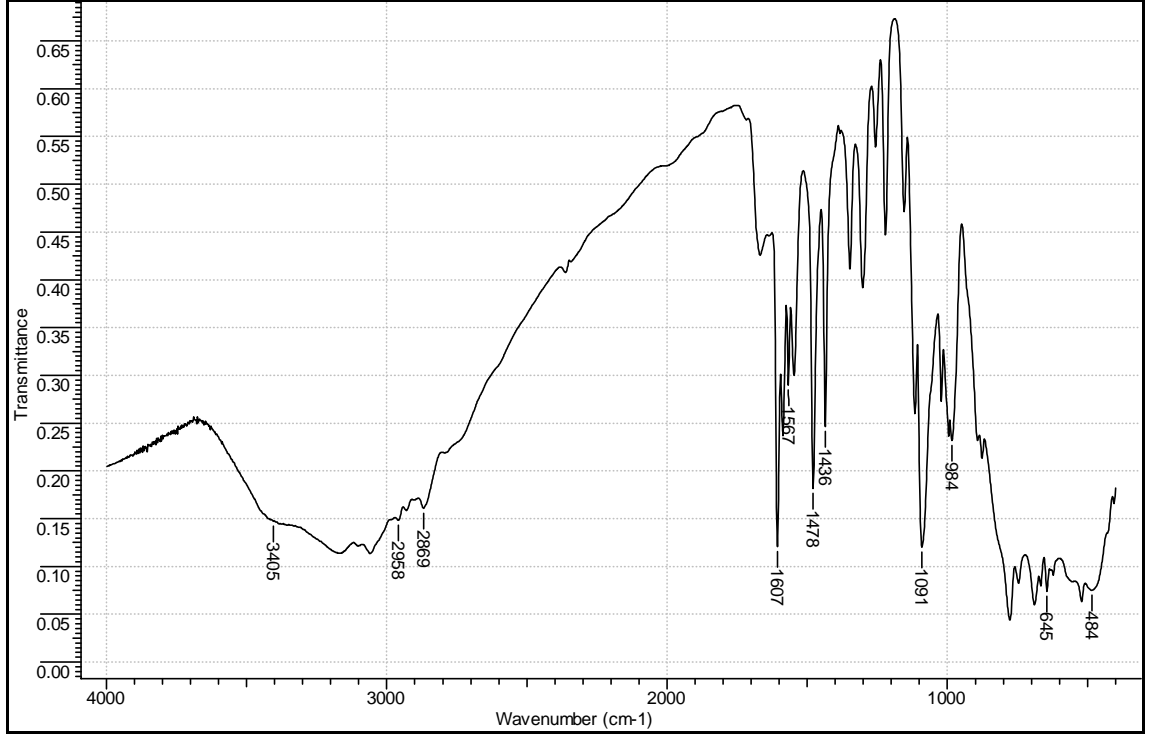
Aynı zamanda, oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3187 cm^{-1} 'de, C=N gerilme titreşimi 1593 cm^{-1} ve N-O gerilme titreşimi 986 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



Şekil 3.11. 2-pridinaldoksımın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

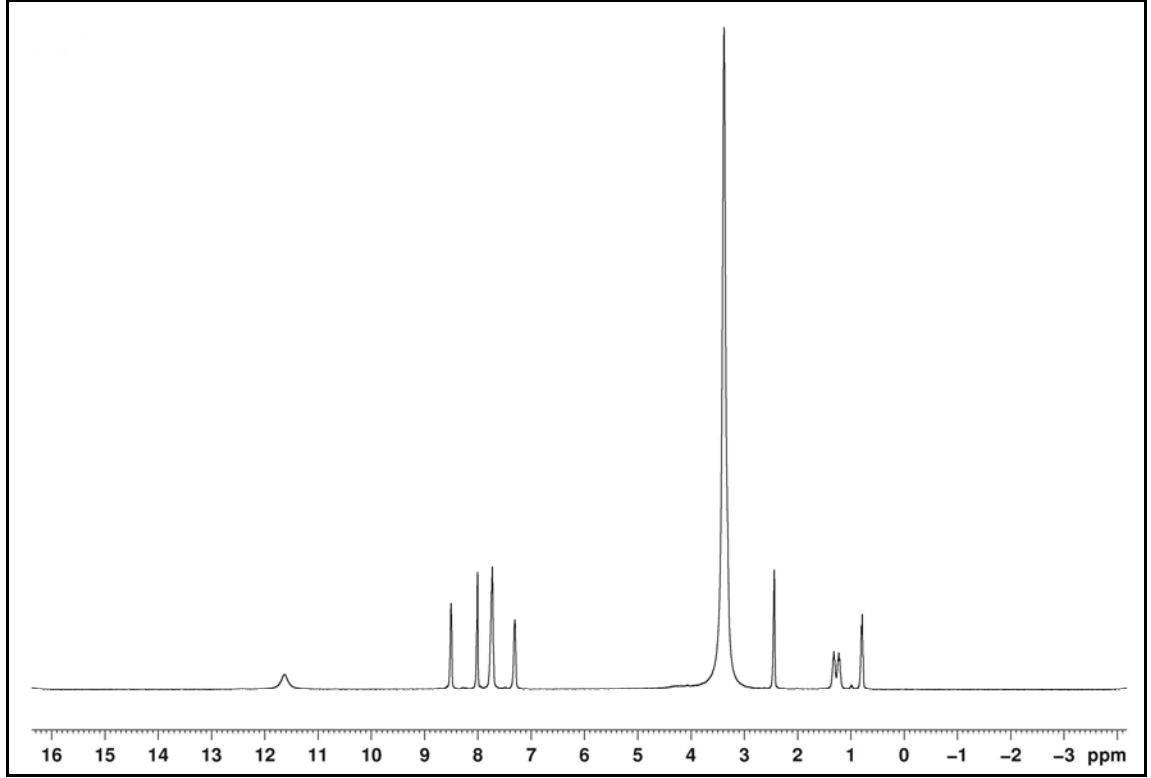
Şekil 3.11'de verilen 2-pridinaldoksım ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, pridil grubuna ait protonlar 7,28 ppm'de dublet, 7,70 ve 7,88 ppm'de triplet ve 8,60 ppm'de dublet olarak, $-\text{CH}=\text{N}-$ grubuna ait proton 8,40 ppm'de singlet olarak (Bank vd 1984, Bayır ve Bekaroğlu 1997, Çelik vd 2003) oksim hidroksil protonu 11,70 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

Titanyum tetra n-bütoksit ile 2-pridinaldoksım'in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.12. Ti(OBuⁿ)₂(PA)₂ kompleksinin IR spektrumu

Ti(OBuⁿ)₂(PA)₂ kompleksinin KBr ile pellet hazırlanarak alınan IR spektrumunda oksim ligandından kaynaklanan karakteristik pikler gözlenmektedir. Burada, 3405 cm⁻¹'deki pik O-H gerilme titreşimini, 2000-1600 cm⁻¹'deki pikler C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını, 1607 cm⁻¹'deki pik C=N gerilme titreşimini, 1567 ve 1436 cm⁻¹'deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 984 cm⁻¹'deki pik N-O gerilme titreşimini ifade etmektedir. Ayrıca oluşan kompleksde bütoksit grubundan kaynaklanan, alifatik C-H gerilme titreşimi 2958 ve 2869 cm⁻¹'de, -CH₂- gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1478 cm⁻¹ ve -CH₃ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1380 cm⁻¹'de gözlenmektedir. M-O gerilme titreşimi 645 cm⁻¹'de, C-O gerilme titreşimi de 1091 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Kompleksin IR spektrumundaki bu pikler bütoksit grubunun varlığını kanıtlamaktadır. 484 cm⁻¹'deki zayıf pik M-N gerilme titreşimine aittir.



Şekil 3.13. $Ti(OBu^n)_2(PA)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu

Kompleksin $DMSO-d_6$ çözgeni kullanılarak alınan 1H -NMR spektrumu incelendiğinde liganda ait oksim hidroksil protonu, fenil grubuna ait protonlar ve pridil grubuna ait protonlar gözlenmektedir. Burada, pridil grubuna ait protonlar 7,31 7,73 ve 8,51 ppm'de, $-CH=N-$ grubuna ait proton 8,01 ppm'de singlet olarak oksim hidroksil protonu 11,64 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Ayrıca 0,80 ppm'deki triplet, bütoksit grubunun CH_3 protonlarına, 1,23 ppm'deki multipler, bütoksit grubunun $-CH_2-$ protonlarına, 1,32 ppm'deki multipler, bütoksit grubunun diğer $-CH_2-$ protonlarına, 3,30 ppm'deki triplet (çözgen pikiyle çakışmaktadır), bütoksit grubunun $-CH_2O-$ protonlarına karşılık gelmektedir. Buda yapıda bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir.

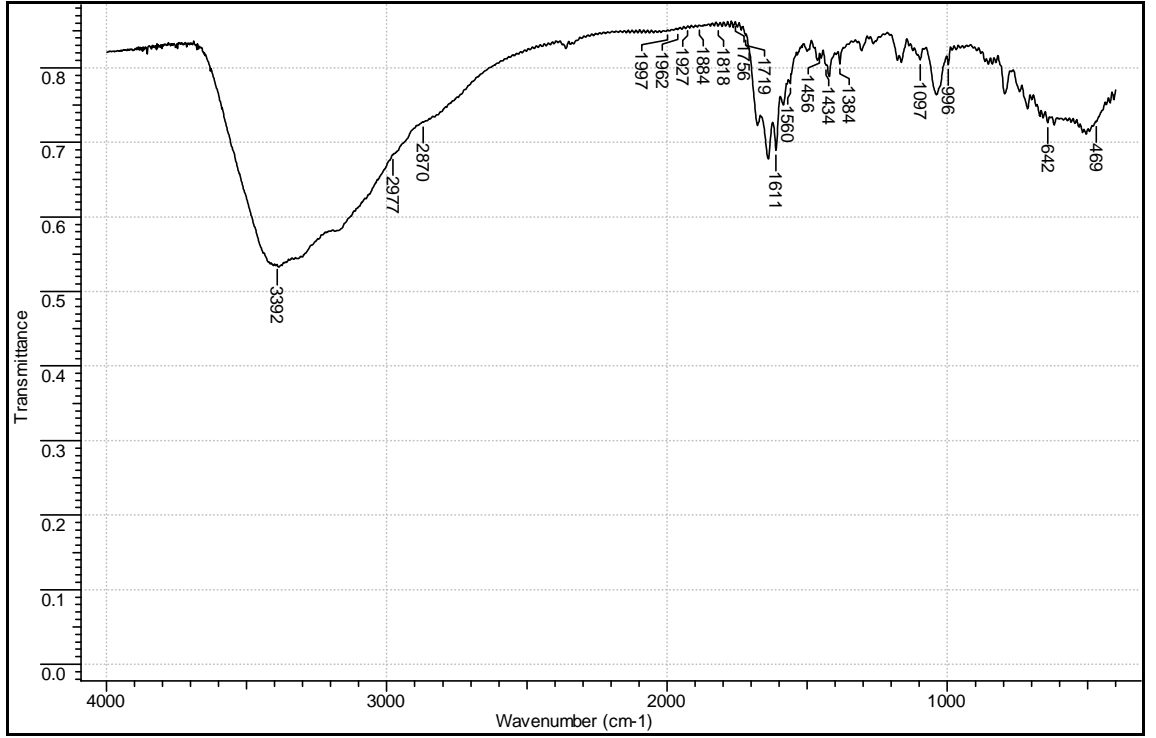
Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:54,80 (53,91) H:6,90 (6,12) N:12,78 (13,68)

Elementel analiz, IR spektrumları ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.16'deki gibi olduğu düşünülmektedir.

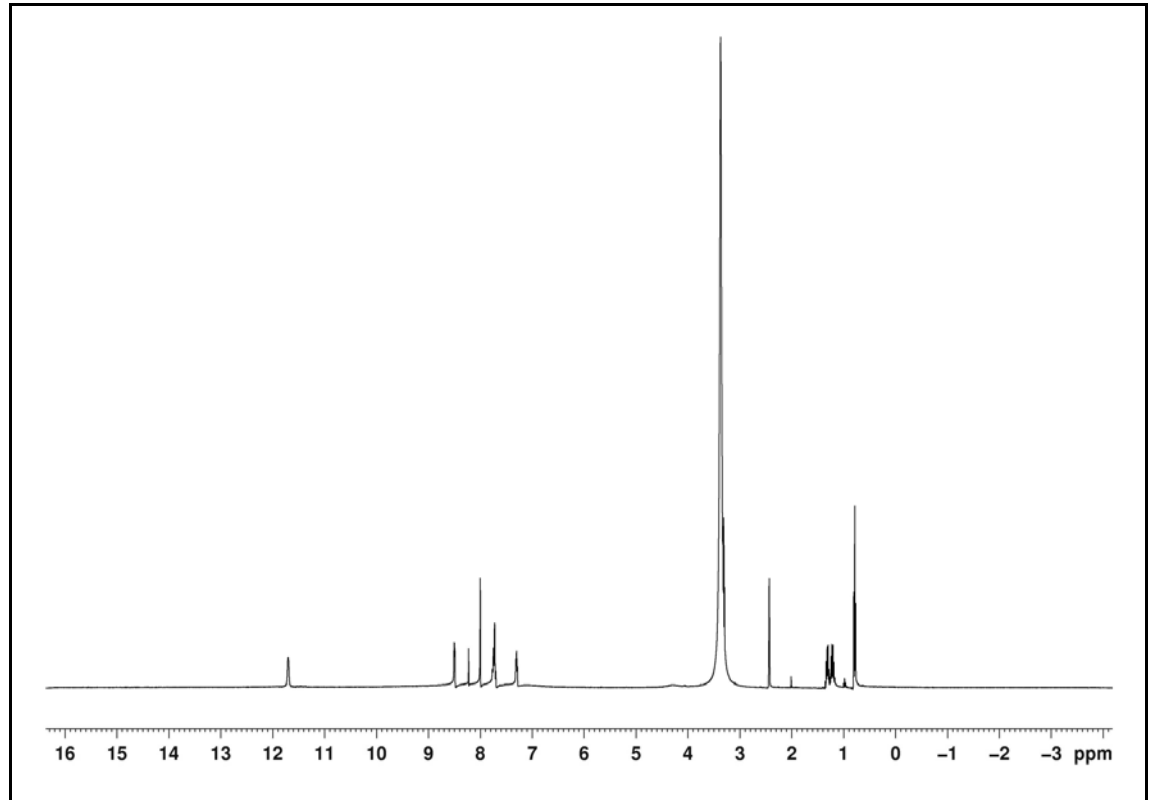
Zirkonyum tetra n-bütoksit ile fenil-2-pridil ketoksimin in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.14. $\text{Zr}(\text{OBu}^t)_2(\text{PA})_2$ kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 3.3. Zr(OBuⁿ)₂(PA)₂ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet)

Grup	IR piki [$\nu(\text{cm}^{-1})$]
O–H gerilme titreşimi	3392
C–H alifatik gerilme titreşimi	2977, 2870
C–H aromatik düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları	2000-1600
C=C aromatik gerilme titreşimi	1560, 1434
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (–CH ₂ –)	1456
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (–CH ₃)	1384
C–O gerilme titreşimi	1097
M–O gerilme titreşimi	642
C=N gerilme titreşimi	1611
N–O gerilme titreşimi	996
M–N gerilme titreşimi	469



Şekil 3.15. Zr(OBuⁿ)₂(PA)₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 3.4. $Zr(OBu^n)_2(PA)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)

Grup	1H -NMR spektrumu [δ (ppm)]
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (triplet)	0,79
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (multiplet)	1,21
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (multiplet)	1,31
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (triplet)	3,25
- $CH=N$ - (singlet)	8,00
Pridil grubu protonlar	7,30 7,73 8,49
= $N-OH$	11,72

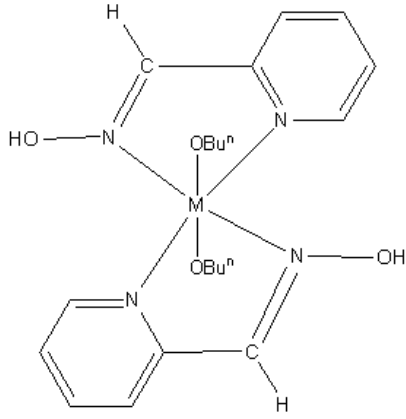
Zirkonyum tetra n-bütoksit ile 2-pridinaldoksım ketoksiminin reaksiyonu sonucu elde edilen $Zr(OBu^n)_2(PA)_2$ kompleksinin Çizelge 3.3'de karakteristik IR spektrum verileri ve Çizelge 3.4'de karakteristik 1H -NMR spektrum verileri ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde oksim ligandına ait olan IR gerilme ve eğilme titreşimleri ve oksim ligandına ait olan proton pikleri gözlenmektedir. Liganda bulunmayan bütoksit grubuna ait olan, IR spektrumunda alifatik eğilme, gerilme titreşimleri ve 1H -NMR spektrumunda proton piklerinin varlığı komplekste bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. Komplekste oksim $-OH$ protonu 1H -NMR spektrumunda aynı bölgede gelmiştir. Buda komplekste moleküller arası hidrojen köprüsünün oluşmadığını göstermektedir. Ayrıca IR spektrumunda, M-O, M-N, C-O gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.

Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:49,87 (49,32) H:6,28 (5,33) N:11,63 (12,57)

Elementel analiz, IR spektrumları ve 1H -NMR spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.16.'deki gibi olduğu düşünülmektedir.

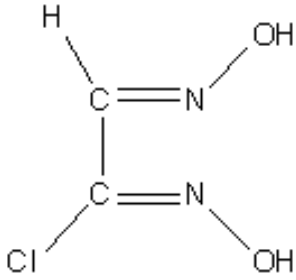


Şekil 3.16. $M(OBu^n)_2(PA)_2$ komplekslerin muhtemel yapısı (M: Ti, Zr)

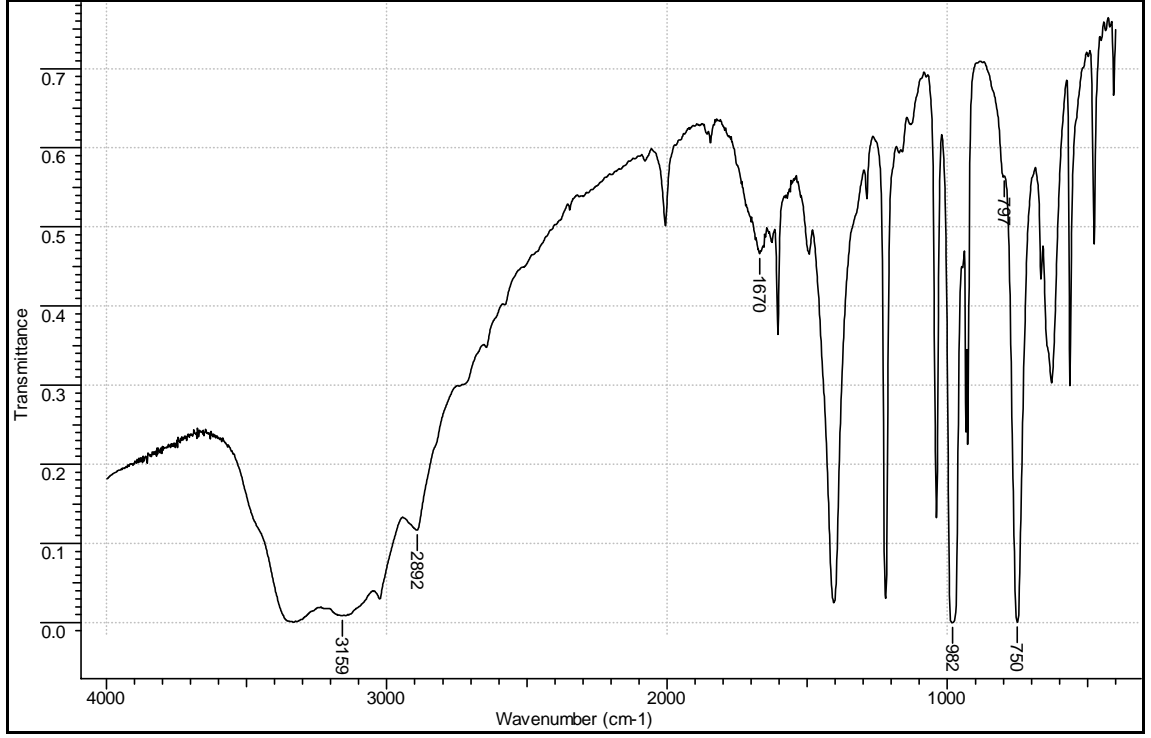
3.2. Sentezlenen vic-dioksimler ve bu vic-dioksimlerin titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapılarının aydınlatılması

Anti-klorogliksim

vic-Dioksim ligantlarının çıkış maddesi olarak kullanılan anti-klorogliksime ait elementel analiz, IR ve 1H -NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

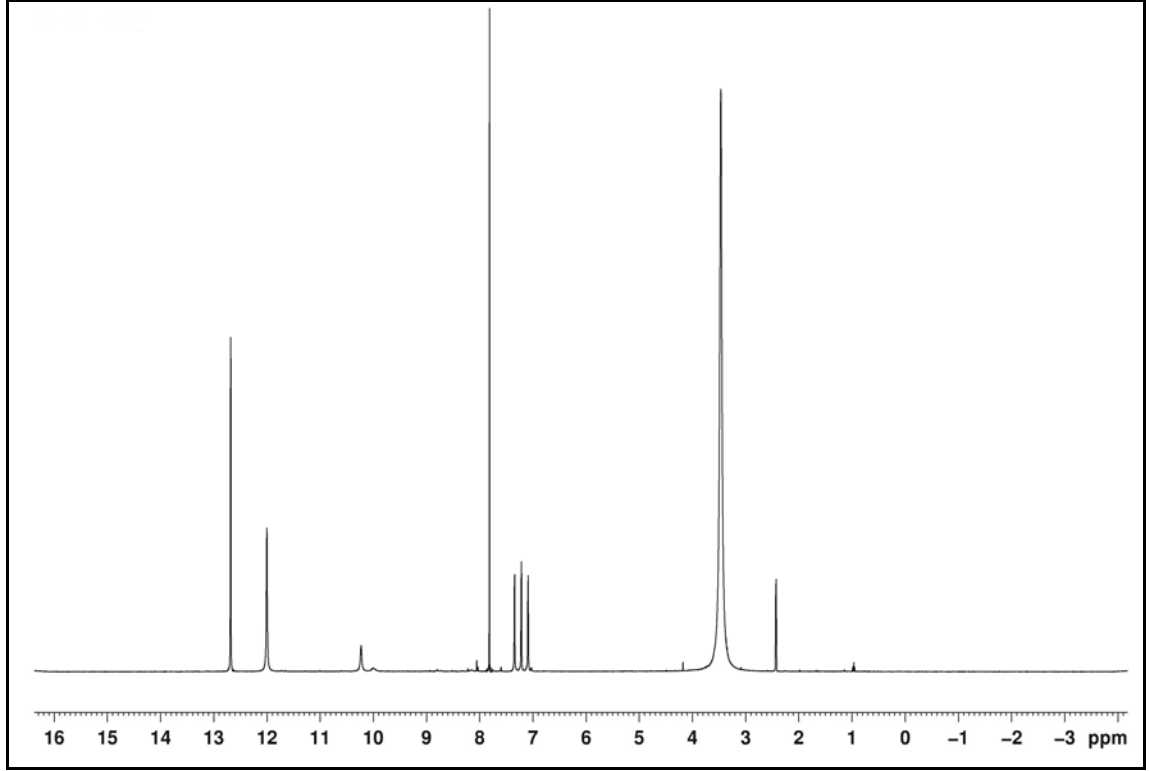


Şekil 3.17. anti-Klorogliksimin çıkış maddesi



Şekil 3.18. anti-Klorogliksimin IR spektrumu

Şekil 3.18’de verilen anti-klorogliksimin IR spektrumunda, 3159 cm^{-1} ’deki pik oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi, 2892 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H gerilme titreşimini, 1670 cm^{-1} C=N gerilme titreşimi, 982 cm^{-1} ’deki pik N-O gerilme titreşimi ve 750 cm^{-1} ’deki pik C-Cl gerilme titreşimi ifade etmektedir.

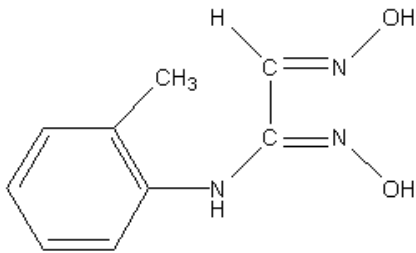


Şekil 3.19. anti-Klorogliksimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

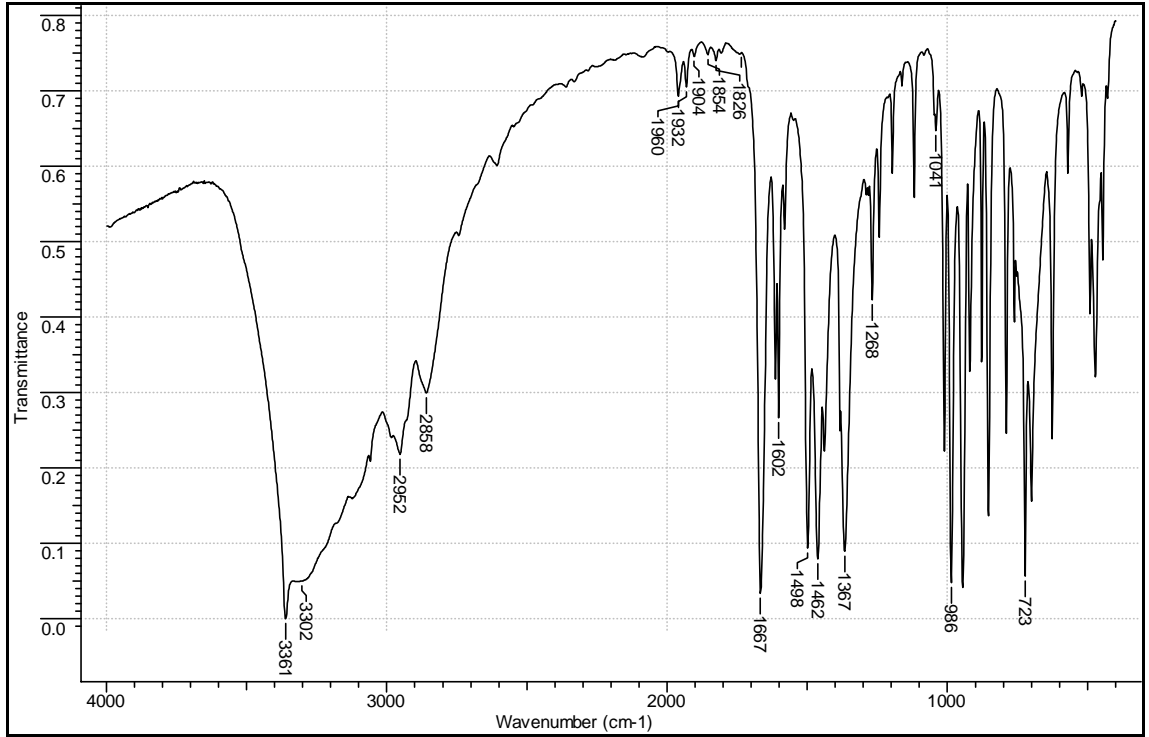
Şekil 3.19'deki anti-klorogliksim çıkış maddesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, $-\text{CH=N}-$ grubuna ait proton 7,83 ppm'de singlet olarak, oksim hidroksil protonu 12,01 ve 12,69 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

3.2.1. 2-metil benzoaminogliksim ligandı

Anti-klorogliksimin o-toluidin ile reaksiyonu sonucu elde edilen 2-metil benzoaminogliksim ligandına ait elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri aşağıda verilmiştir.



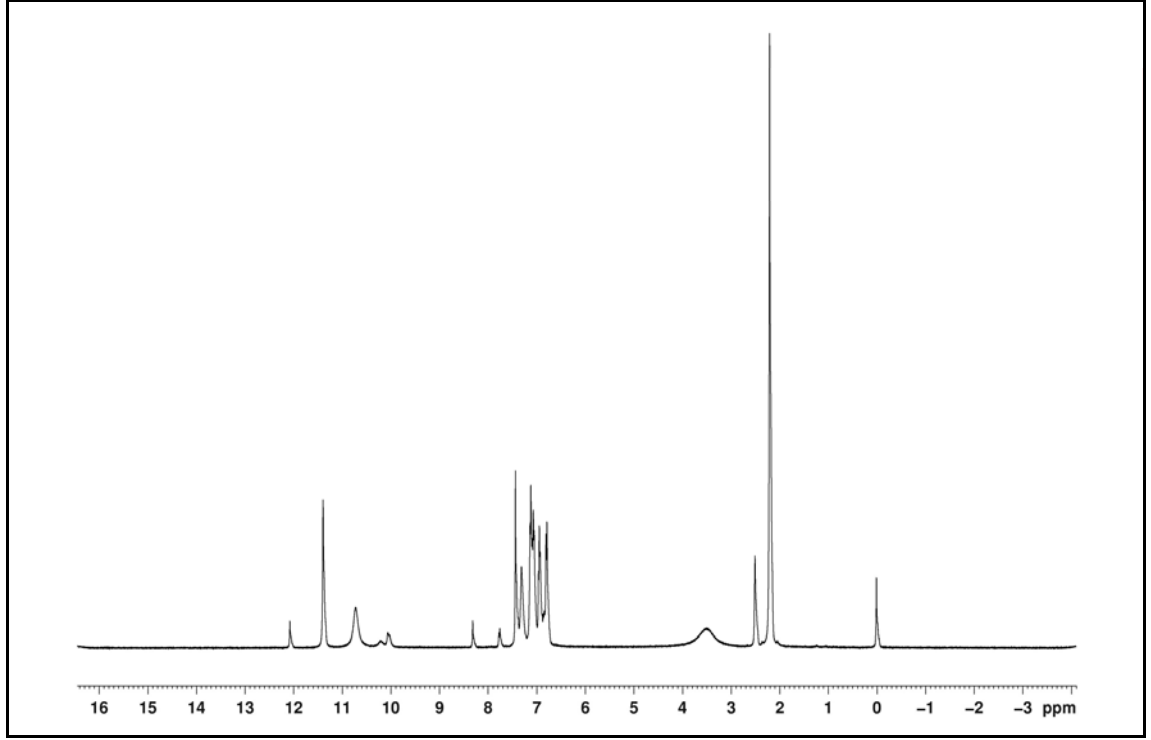
Şekil 3.20. 2-metil benzoaminogliksim (MBAG) ligandı



Şekil 3.21. 2-metil benzoaminogliksim IR spektrumu

Şekil 3.21’de verilen MBAG ligandının IR spektrumunda, 3361 cm^{-1} ’deki pik N-H gerilme titreşimini, 2952 ve 2858 cm^{-1} ’deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimini $2000-1600\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını, 1602 , 1498 ve 1462 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1367 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi, 1268 ve 1041 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 723 cm^{-1} ’deki pik aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini ifade etmektedir.

Aynı zamanda, oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3302 cm^{-1} ’de, C=N gerilme titreşimi 1667 cm^{-1} ve N-O gerilme titreşimi 986 cm^{-1} ’de gözlenmektedir.



Şekil 3.22. 2-metil benzoaminoglioksim $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

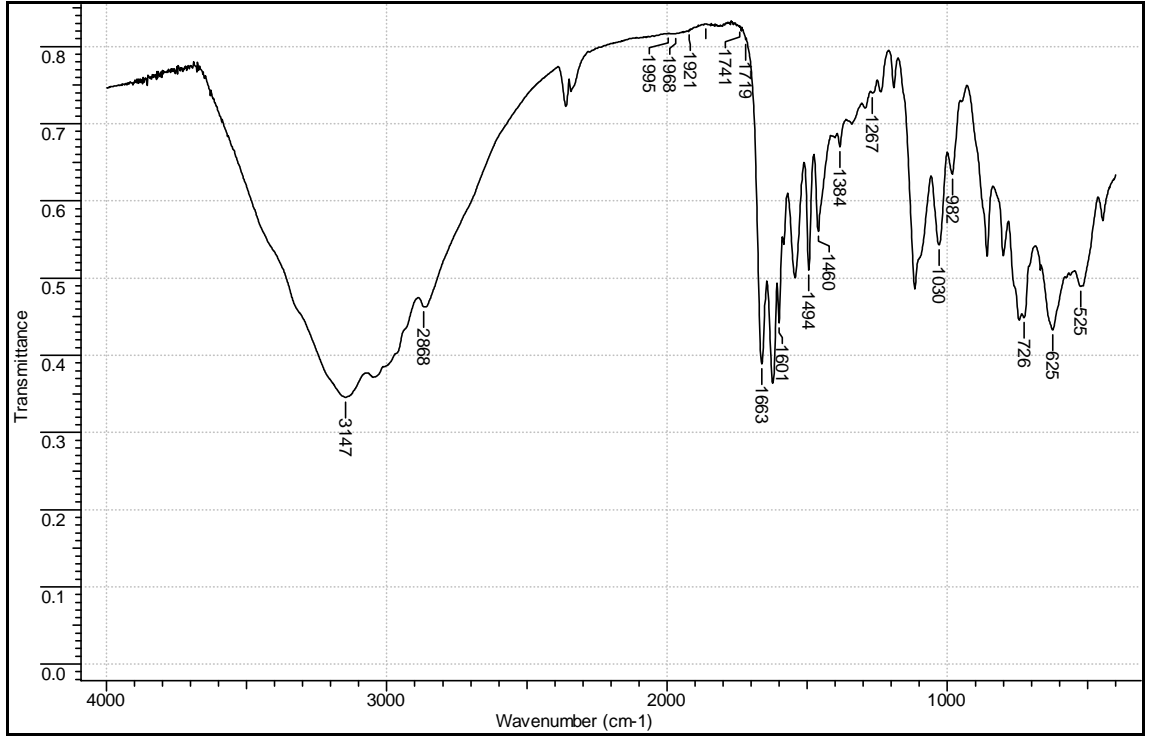
Şekil 3.22'deki MBAG ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar 2,20 ppm'de singlet olarak, $-\text{NH}-$ grubuna ait proton 3,50 ppm'de geniş bir singlet olarak, aromatik protonlar 6,78-7,31 ppm arasında, $-\text{HC}=\text{N}-$ grubuna ait proton 7,43 ppm'de singlet olarak, oksim hidroksil protonları 11,39 ve 12,08 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C: 55,95 (54,14) H: 5,74 (6,82) N:21,75 (21,07)

3.2.2. 2-metil benzoaminoglioksim'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması

Titanyum tetra n-bütoksit ile 2-metil benzoaminoglioksim'in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri aşağıda verilmiştir.

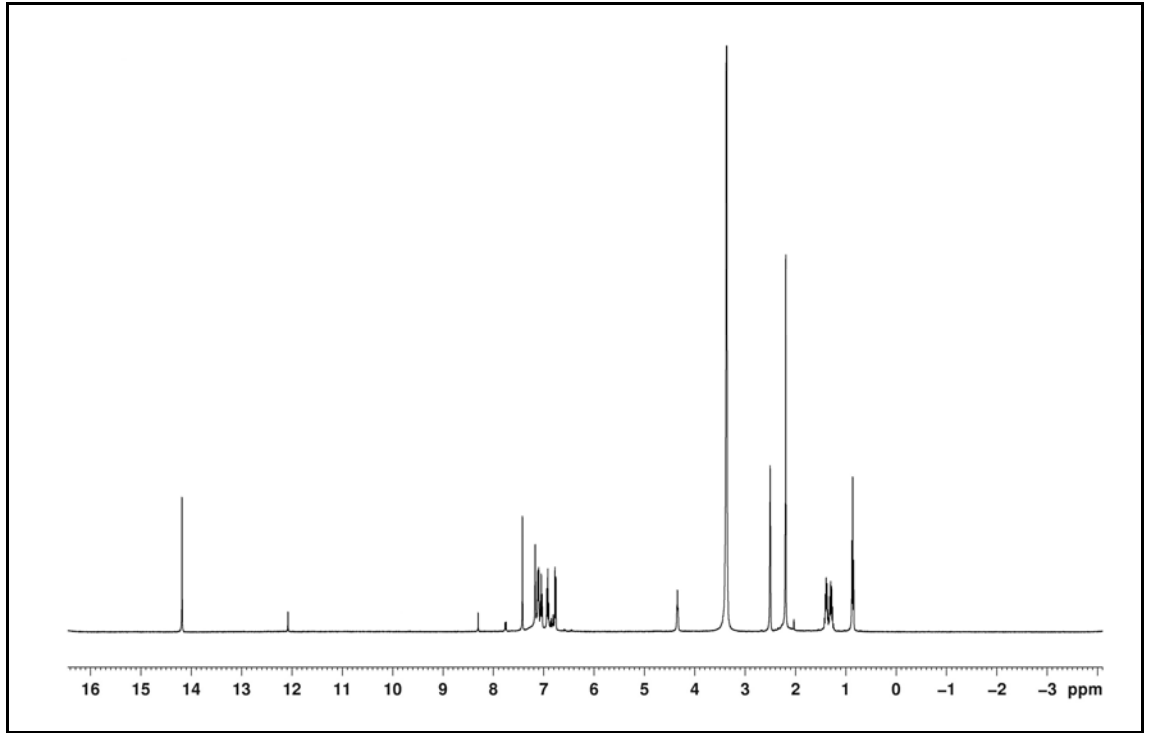


Şekil 3.23. $Ti(OBu^n)_2(MBAG)_2$ kompleksinin IR spektrumu

$Ti(OBu^n)_2(MBAG)_2$ kompleksinin KBr ile pellet hazırlanarak alınan IR spektrumunda oksim ligandından kaynaklanan karakteristik pikler gözlenmektedir. Burada, 3147 cm^{-1} 'deki pik O-H gerilme titreşimi 2961 ve 2868 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimini, $2000-1600\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını, 1601 ve 1494 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1384 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi, 1267 ve 1080 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 726 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H düzlem dışı eğilme ifade etmektedir. Ayrıca oluşan komplekste bütoksit grubundan kaynaklanan, alifatik C-H gerilme titreşimi 2968 ve 2868 cm^{-1} 'de, $-CH_2-$ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1460 cm^{-1} ve $-CH_3$ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1384 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. M-O gerilme titreşimi 625 cm^{-1} 'de ve C-O gerilme titreşimi de 1030 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Bradley 2001). Kompleksin IR spektrumundaki bu pikler bütoksit grubunun varlığını kanıtlamaktadır.

MBAG ligandının IR spektrumunda 1666 cm^{-1} 'de gözlenen C=N gerilme titreşimi, kompleks oluşumuyla 1663 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu titanyum'un MBAG

ligandına azot üzerinden bağlandığını göstermektedir. Çünkü metal, oksim grubunun azot atomuna koordine olursa C=N gerilme titreşiminin frekansında azalma gerçekleşmektedir (Mehrotra 1975). Ayrıca, 525 cm⁻¹'deki zayıf pik M-N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Dolaz vd 2001, Serin 2001, Çelik vd 2003). Bu da, titanyumun oksime azot üzerinden koordine olmasının bir diğer kanıtıdır. IR spektrumunda 982 cm⁻¹'deki pik N-O gerilme titreşimine aittir. 1741 cm⁻¹'deki zayıf pik moleküller arası hidrojen köprüsünün (O-H...O) eğilme titreşimini ifade etmektedir.



Şekil 3.24. Ti(OBuⁿ)₂(MBAG)₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Kompleksin DMSO-d₆ çözüne kullanılarak alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde liganda ait protonlar gözlenmektedir. Burada, -CH₃ grubuna ait protonlar 2,19 ppm'de singlet olarak, -NH- grubuna ait proton 4,35 ppm'de singlet olarak, aromatik protonlar 6,76-7,14 ppm arasında, -HC=N- grubuna ait proton 7,43 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Ayrıca 0,80 ppm'deki triplet, bütoksit grubunun CH₃ protonlarına, 1,23 ppm'deki multiplet, bütoksit grubunun -CH₂- protonlarına, 1,32 ppm'deki multiplet, bütoksit grubunun diğer -CH₂- protonlarına, 3,30 ppm'deki triplet (çözgen pikiyle çakışmaktadır), bütoksit grubunun -CH₂O- protonlarına karşılık

gelmektedir. Buda yapıda bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. 11,39 ve 12,08 ppm'de singlet olarak gözlenen oksim hidroksil protonlarına ait pikler gözlenmemektedir. 14,18 ppm'deki singlet, moleküller arası hidrojen köprüsü (O-H...O) protonuna aittir. Buda yapıda moleküller arası hidrojen köprüsünün oluştuğunu ifade etmektedir.

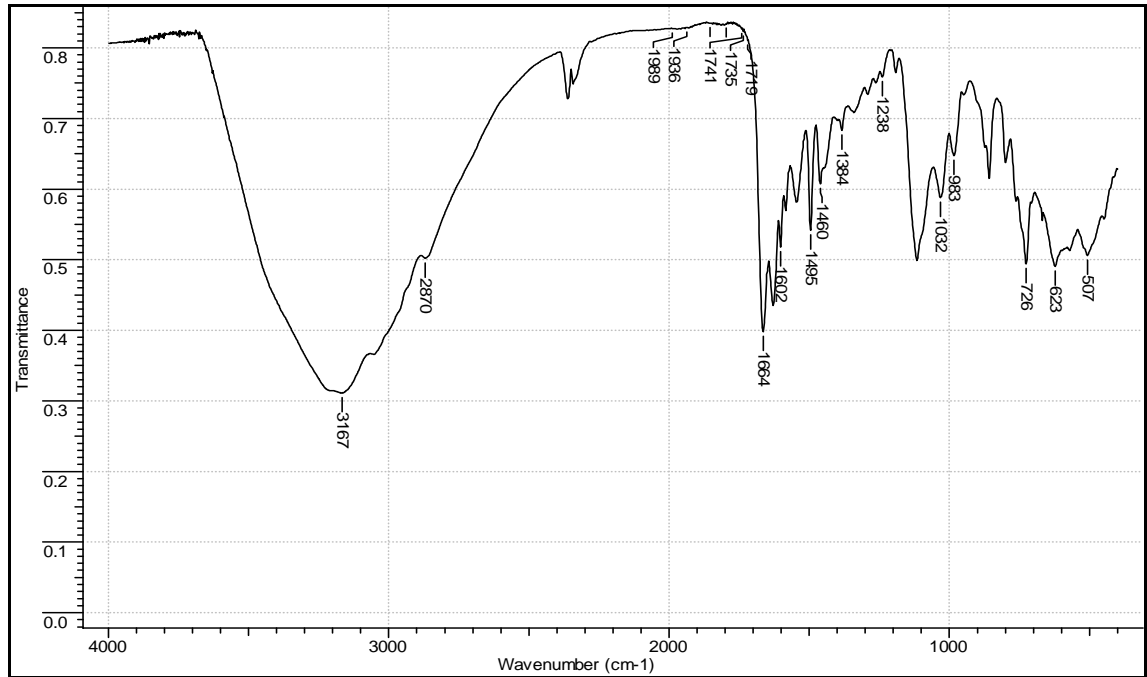
Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:53,98 (54,41) H:6,62 (5,92) N:13,51 (15,21)

Elementel analiz, IR spektrumları ve ¹H-NMR spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.27'deki gibi olduğu düşünülmektedir.

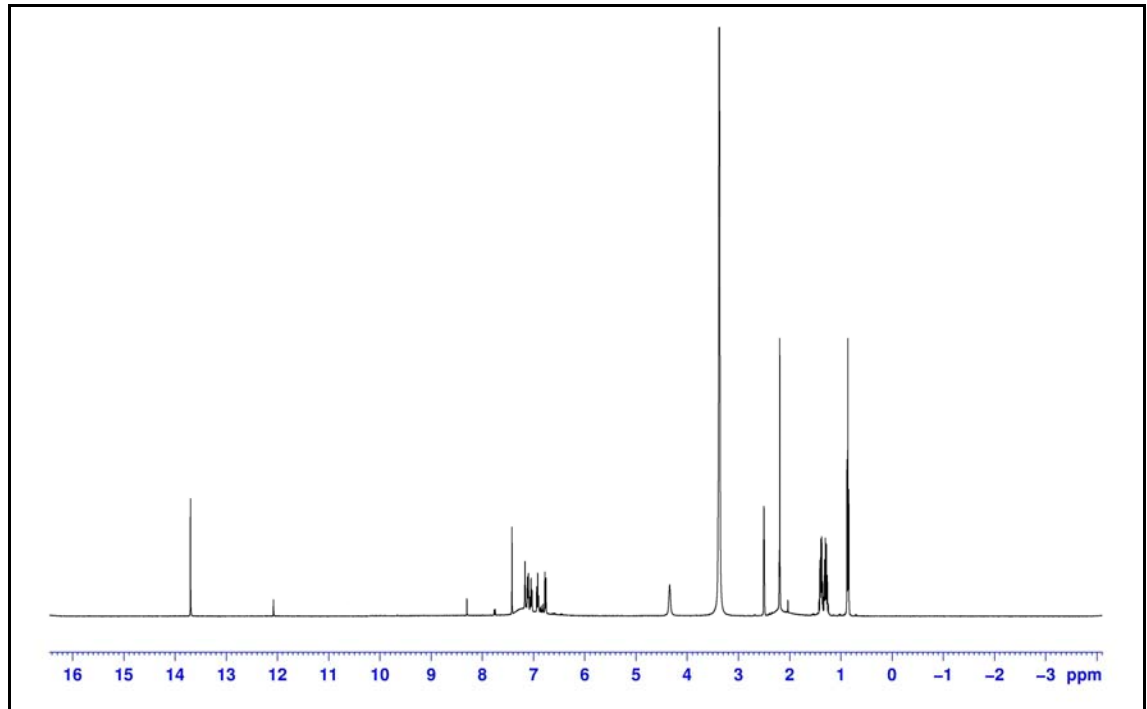
Zirkonyum tetra n-bütoksit ile 2-metil benzoaminogliksim'in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve ¹H-NMR spektrumu verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.25. Zr(OBu^t)₂(MBAG)₂ kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 3.5. $Zr(OBu^n)_2(MBAG)_2$ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet)

Grup	IR piki [$\nu(\text{cm}^{-1})$]
O–H gerilme titreşimi	3167
C–H alifatik gerilme titreşimi	2960, 2870
C–H aromatik düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları	2000-1600
C–H aromatik düzlem içi eğilme titreşimi	1238
C–H aromatik düzlem dışı eğilme titreşimi	726
C=C aromatik gerilme titreşimi	1602, 1495
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (–CH ₂ –)	1460
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (–CH ₃)	1384
C–O gerilme titreşimi	1032
M–O gerilme titreşimi	623
C=N gerilme titreşimi	1664
N–O gerilme titreşimi	983
M–N gerilme titreşimi	507
O–H···O eğilme titreşimi	1741



Şekil 3.26. $Zr(OBu^n)_2(MBAG)_2$ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 3.6. $Zr(OBu^n)_2(MBAG)_2$ kompleksinin karakteristik ^1H-NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)

Grup	^1H-NMR spektrumu [$\delta(ppm)$]
$CH_3CH_2CH_2CH_2O-$ (triplet)	0,79
$CH_3CH_2CH_2CH_2O-$ (multiplet)	1,21
$CH_3CH_2CH_2CH_2O-$ (multiplet)	1,31
$CH_3CH_2CH_2CH_2O-$ (triplet)	3,25
$-C_6H_5-CH_3$ (singlet)	2,19
$-NH-$ (singlet)	4,36
aromatik protonlar	6,76-7,43
$-CH=N-$ (singlet)	7,77
$-O-H\cdots O-$	13,70

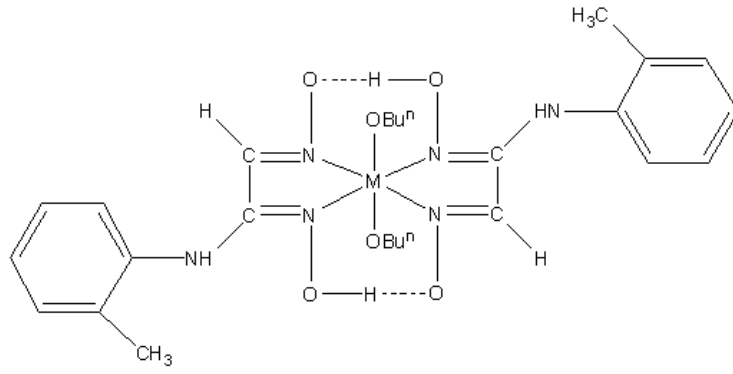
Zirkonyum tetra n-bütoksit ile 2-metil benzoaminogliksimin reaksiyonu sonucu elde edilen $Zr(OBu^n)_2(MBAG)_2$ kompleksinin Çizelge 3.5’de karakteristik IR spektrum verileri ve Çizelge 3.6’da karakteristik ^1H-NMR spektrum verileri ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde oksim ligandına ait olan IR gerilme ve eğilme titreşimleri ve oksim ligandına ait olan proton pikleri gözlenmektedir. Liganda bulunmayan bütoksit grubuna ait olan, IR spektrumunda alifatik eğilme, gerilme titreşimleri ve ^1H-NMR spektrumunda proton piklerinin varlığı komplekste bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. Kompleksin hem IR hem de ^1H-NMR spektrumunda moleküller arası hidrojen köprüsüne oluşmadığını gösteren pikler mevcuttur. Ayrıca IR spektrumunda, M-O, M-N, C-O gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.

Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:50,22 (49,12) H:6,16 (6,84) N:13,51 (14,33)

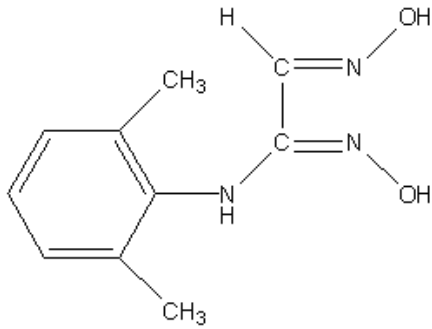
Elementel analiz, IR spektrumları ve ^1H-NMR spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.27’deki gibi olduğu düşünülmektedir.



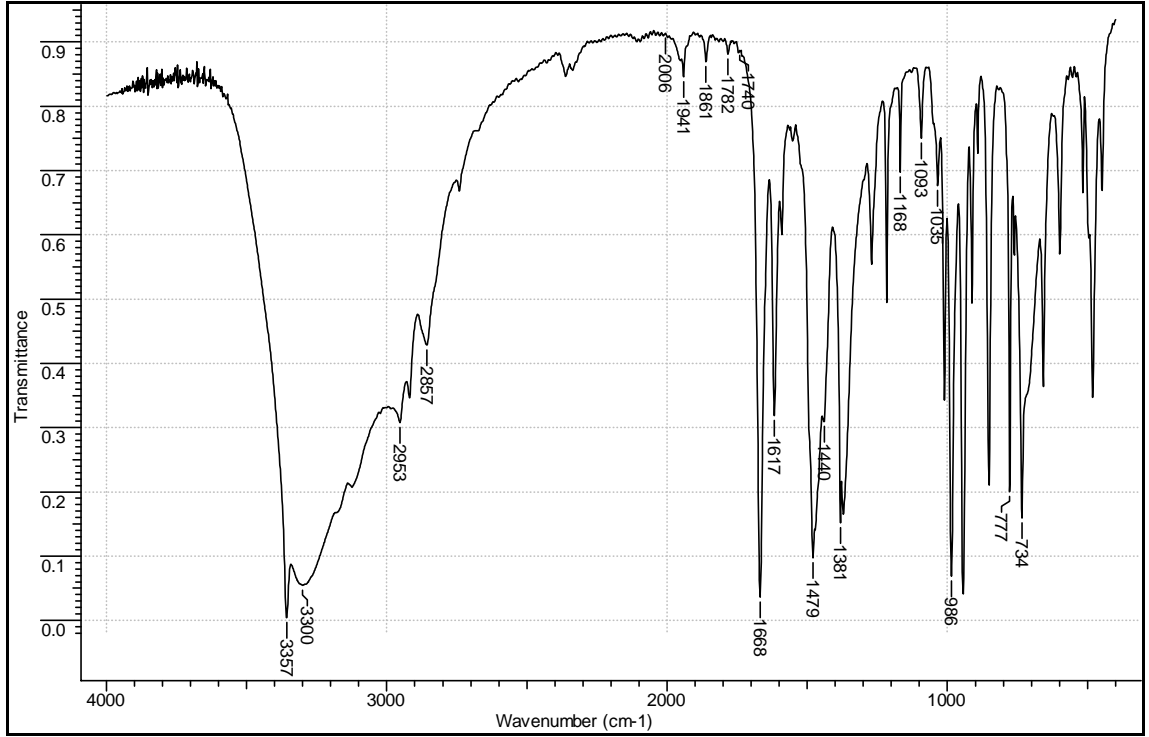
Şekil 3.27. $M(OBu^n)_2(MBAG)_2$ komplekslerin muhtemel yapısı (M : Ti, Zr)

3.2.3. 2,6-dimetil benzoaminogliksim ligandı

Anti-klorogliksimin 2,6 dimetilanilin ile reaksiyonu sonucu elde edilen 2,6-dimetil benzoaminogliksim ligandına ait elementel analiz, IR ve 1H -NMR spektrumu verileri aşağıda verilmiştir.



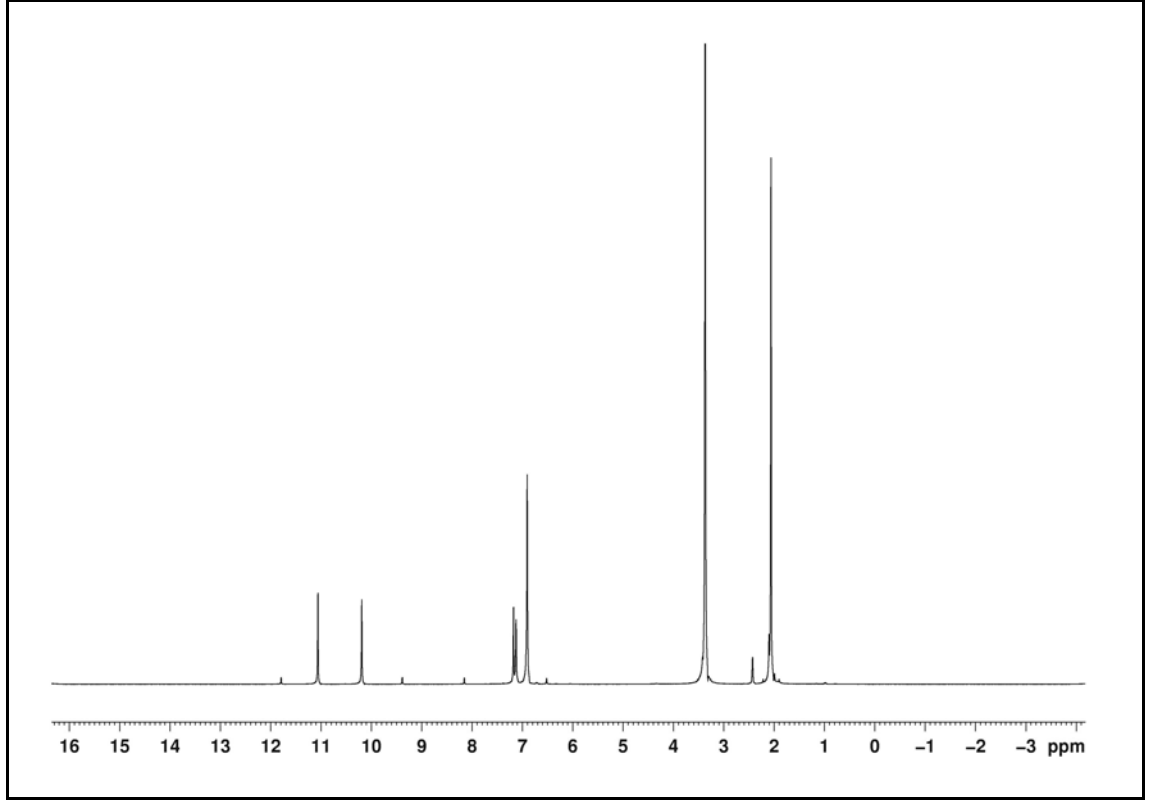
Şekil 3.28. 2,6-dimetil benzoaminogliksim (DMBAG) ligandı



Şekil 3.29. 2,6-dimetil benzoaminoglioksimin IR spektrumu

Şekil 3.29’da verilen DMBAG ligandının IR spektrumunda, 3357 cm^{-1} ’deki pik N-H gerilme titreşimini, 2953 ve 2857 cm^{-1} ’deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimini, $2000-1600\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını, 1617 , 1479 ve 1440 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1381 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi, 1168 , 1093 ve 1035 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 777 ve 734 cm^{-1} ’deki pik aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini ifade etmektedir.

Aynı zamanda, oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3300 cm^{-1} ’de, C=N gerilme titreşimi 1668 cm^{-1} ve N-O gerilme titreşimi 986 cm^{-1} ’de gözlenmektedir.



Şekil 3.30. 2,6-dimetil benzoaminoglioksim ¹H-NMR spektrumu

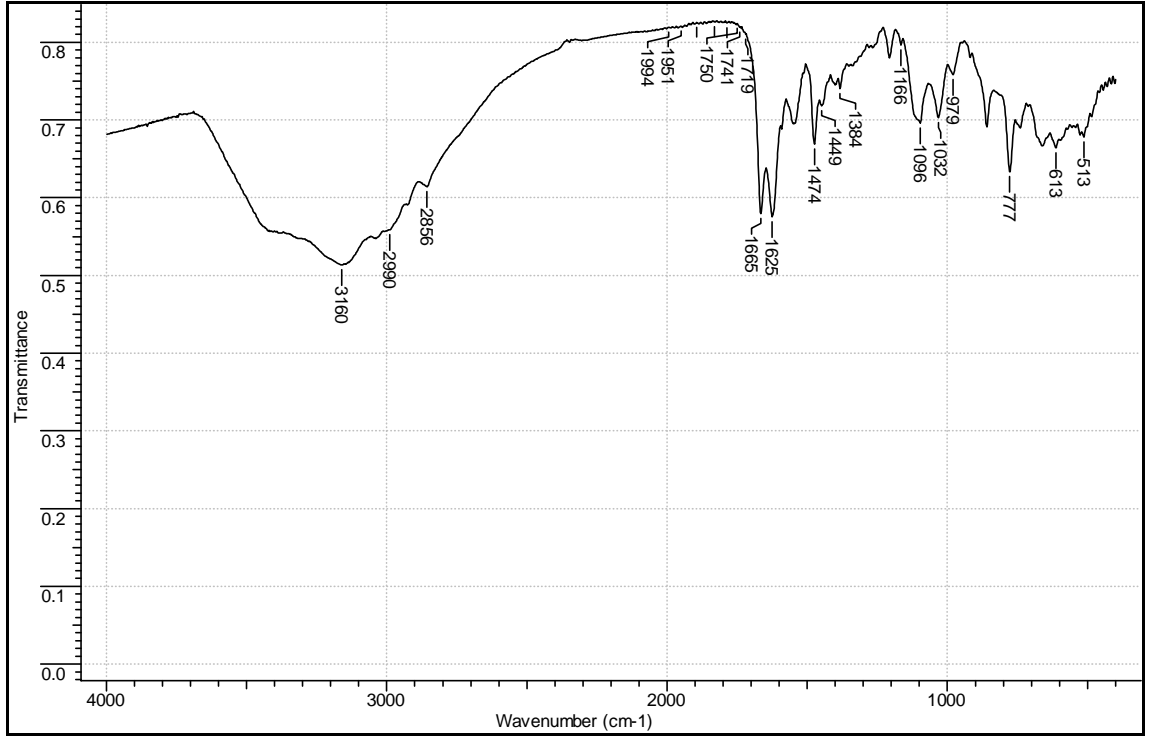
Şekil 3.30'daki DMBAG ligandının ¹H-NMR spektrumunda, -CH₃ gruplarına ait protonlar 2,06 ppm'de singlet olarak, aromatik protonlar 6,91-7,13 ppm arasında, -HC=N- grubuna ait proton 7,18 ppm'de singlet olarak, oksim hidroksil protonları 10,20 ve 11,07 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C: 57,96 (56,46) H: 6,32 (7,44) N: 20,28 (19,27)

3.2.4. 2,6-dimetil benzoaminoglioksim'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması

Titanyum tetra n-bütoksit ile 2,6-dimetil benzoaminoglioksim'in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve ¹H-NMR spektrumu verileri aşağıda verilmiştir.

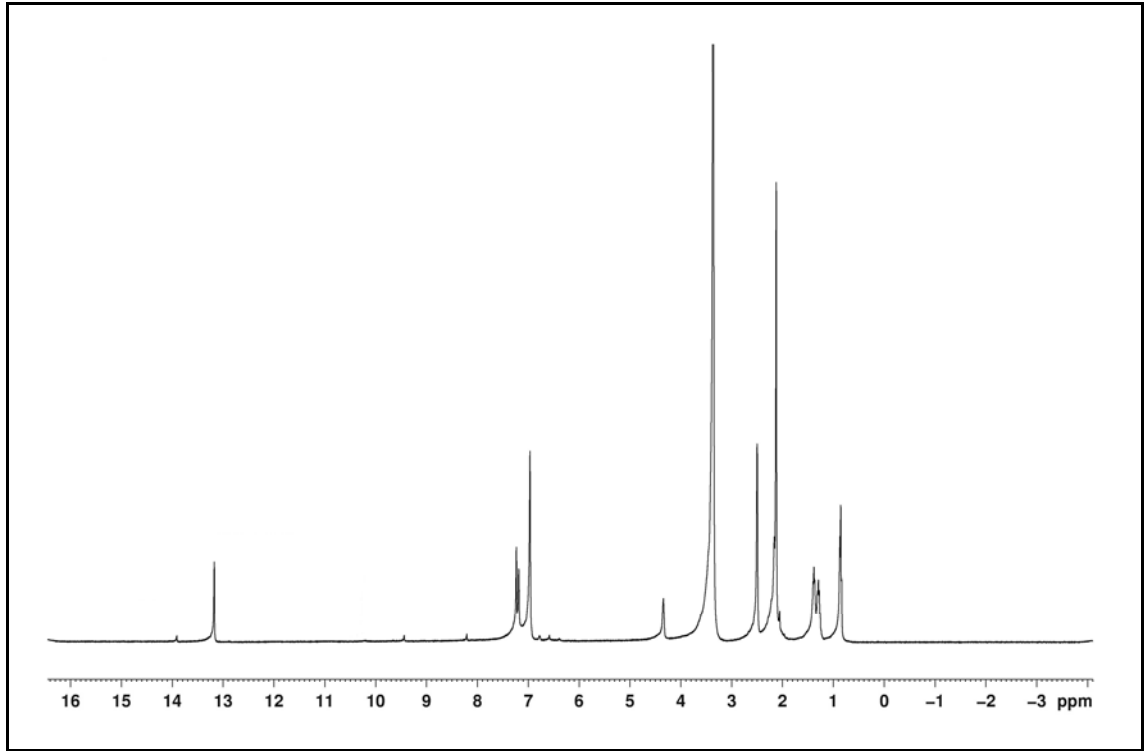


Şekil 3.31. $Ti(OBu^n)_2(DMBAG)_2$ kompleksinin IR spektrumu

$Ti(OBu^n)_2(DMBAG)_2$ kompleksinin KBr ile pellet hazırlanarak alınan IR spektrumunda oksim ligandından kaynaklanan karakteristik pikler gözlenmektedir. Burada, 3160 cm^{-1} 'deki pikler O-H gerilme titreşimi, 2960 ve 2856 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimini, $2000-1600\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını, 1625 ve 1474 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1384 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi, 1166 ve 1096 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 777 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H düzlem dışı eğilme ifade etmektedir. Ayrıca oluşan komplekste bütoksit grubundan kaynaklanan, alifatik C-H gerilme titreşimi 2960 ve 2856 cm^{-1} 'de, $-CH_2-$ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1449 cm^{-1} ve $-CH_3$ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1384 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. M-O gerilme titreşimi 613 cm^{-1} 'de ve C-O gerilme titreşimi de 1032 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Bradley 2001). Kompleksin IR spektrumundaki bu pikler bütoksit grubunun varlığını kanıtlamaktadır.

DMBAG ligandının IR spektrumunda 1668 cm^{-1} 'de gözlenen C=N gerilme titreşimi, kompleks oluşumuyla 1665 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu titanyum'un DMBAG

ligandına azot üzerinden bağlandığını göstermektedir. Çünkü metal, oksim grubunun azot atomuna koordine olursa C=N gerilme titreşiminin frekansında azalma gerçekleşmektedir. Ayrıca, 513 cm^{-1} 'deki pik M-N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu da, titanyumun oksime azot üzerinden koordine olmasının bir diğer kanıtıdır. IR spektrumunda 979 cm^{-1} 'deki pik N-O gerilme titreşimine aittir. 1719 cm^{-1} 'deki zayıf pik moleküller arası hidrojen köprüsünün (O-H...O) eğilme titreşimini ifade etmektedir.



Şekil 3.32. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_2(\text{DMBAG})_2$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Kompleksin DMSO-d_6 çözüne kullanılarak alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde liganda ait protonlar gözlenmektedir. Burada, $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar 2,12 ppm'de singlet olarak, $-\text{NH}-$ grubuna ait proton 4,34 ppm'de singlet olarak, aromatik protonlar 6,97-7,19 ppm arasında, $-\text{HC}=\text{N}-$ grubuna ait proton 7,24 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Ayrıca 0,84 ppm'deki triplet, bütoksit grubunun CH_3 protonlarına, 1,28 ppm'deki multiyet, bütoksit grubunun $-\text{CH}_2-$ protonlarına, 1,37 ppm'deki multiyet, bütoksit grubunun diğer $-\text{CH}_2-$ protonlarına, 3,30 ppm'deki triplet (çözgen pikiyle çakışmaktadır), bütoksit grubunun $-\text{CH}_2\text{O}-$ protonlarına karşılık

gelmektedir. Buda yapıda bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. 10,20 ve 11,07 ppm'de singlet olarak gözlenen oksim hidroksil protonlarına ait pikler gözlenmemektedir. 13,19 ppm'deki singlet, moleküller arası hidrojen köprüsü (O-H...O) protonuna aittir. Buda yapıda hidrojen köprüsünün oluştuğunu ifade etmektedir.

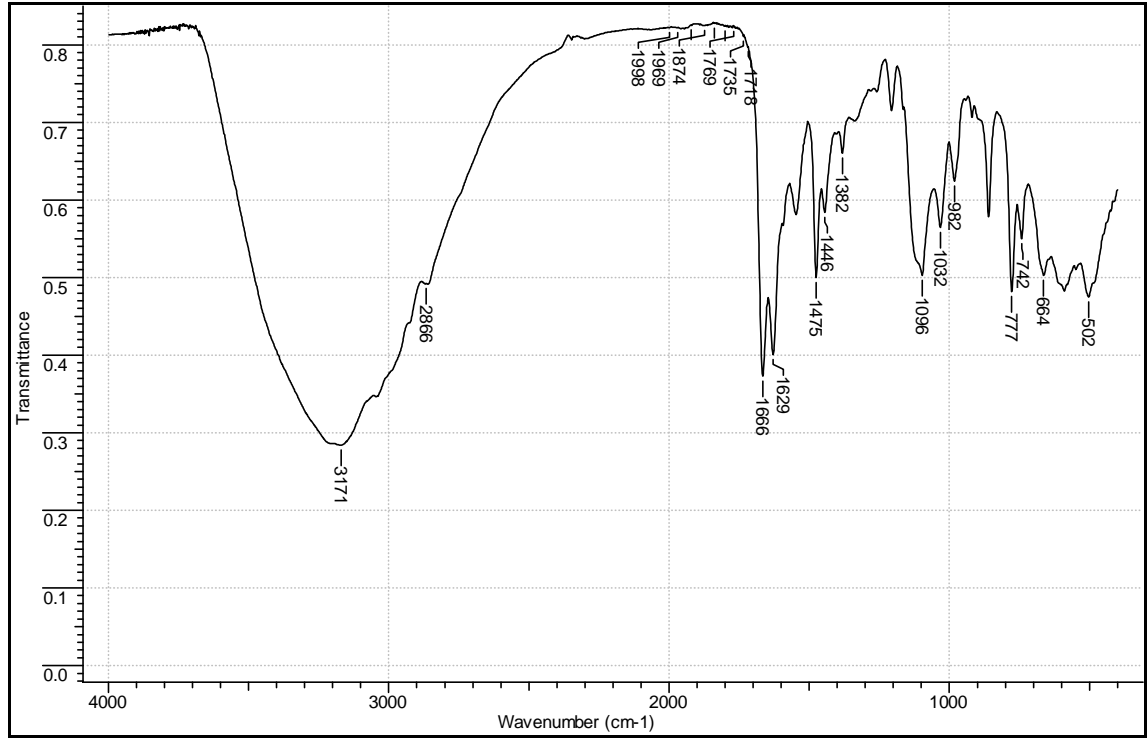
Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:55,45 (55,97) H:6,98 (6,02) N:13,86 (12,91)

Elementel analiz, IR spektrumları ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.35'deki gibi olduğu düşünülmektedir.

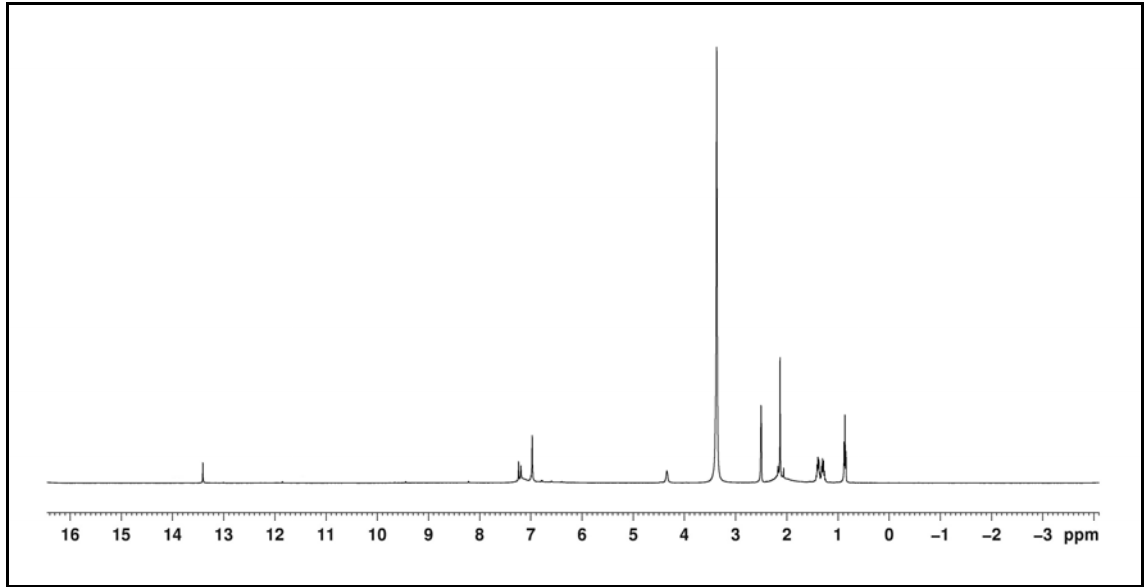
Zirkonyum tetra n-bütoksit ile 2,6-dimetil benzoaminogliksim'in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.33. $\text{Zr}(\text{OBu}^t)_2(\text{DMBAG})_2$ kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 3.7. $Zr(OBu^n)_2(DMBAG)_2$ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet)

Grup	IR piki [$\nu(\text{cm}^{-1})$]
O–H gerilme titreşimi	3171
C–H alifatik gerilme titreşimi	2960, 2866
C–H aromatik düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları	2000-1600
C–H aromatik düzlem içi eğilme titreşimi	1096
C–H aromatik düzlem dışı eğilme titreşimi	777,742
C=C aromatik gerilme titreşimi	1629, 1475
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (–CH ₂ –)	1446
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (–CH ₃)	1382
C–O gerilme titreşimi	1032
M–O gerilme titreşimi	664
C=N gerilme titreşimi	1666
N–O gerilme titreşimi	982
M–N gerilme titreşimi	502
O–H···O eğilme titreşimi	1718



Şekil 3.34. $Zr(OBu^n)_2(DMBAG)_2$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 3.8. $Zr(OBu^n)_2(DMBAG)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)

Grup	1H -NMR spektrumu [δ (ppm)]
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (triplet)	0,85
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (multiplet)	1,27
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (multiplet)	1,36
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (triplet)	3,25
$-C_6H_5-CH_3$ (singlet)	2,13
$-NH$ - (singlet)	4,35
aromatik protonlar	6,98-7,20
$-CH=N$ - (singlet)	7,25
$-O-H\cdots O$ -(singlet)	13,41

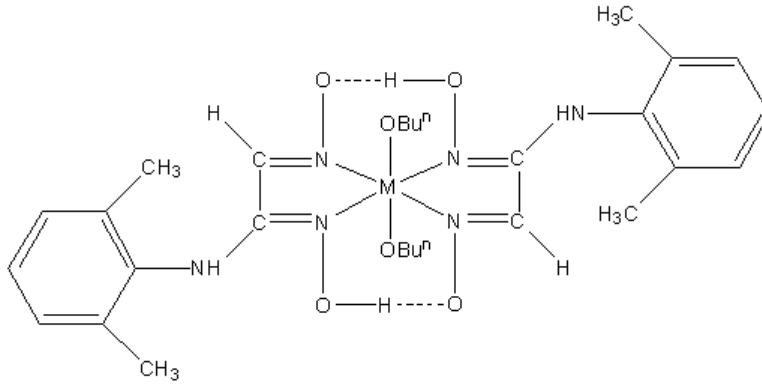
Zirkonyum tetra n-bütoksit ile 2,6-dimetil benzoaminoglioksimin reaksiyonu sonucu elde edilen $Zr(OBu^n)_2(DMBAG)_2$ kompleksinin Çizelge 3.7’de karakteristik IR spektrum verileri ve Çizelge 3.8’de karakteristik 1H -NMR spektrum verileri ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde oksim ligandına ait olan IR gerilme ve eğilme titreşimleri ve oksim ligandına ait olan proton pikleri gözlenmektedir. Liganda bulunmayan bütoksit grubuna ait olan, IR spektrumunda alifatik eğilme, gerilme titreşimleri ve 1H -NMR spektrumunda proton piklerinin varlığı komplekste bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. Kompleksin hem IR hem de 1H -NMR spektrumunda moleküller arası hidrojen köprüsüne oluşmadığını gösteren pikler mevcuttur. Ayrıca IR spektrumunda, M-O, M-N, C-O gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.

Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:51,75 (50,89) H:6,51 (7,21) N:12,93 (13,22)

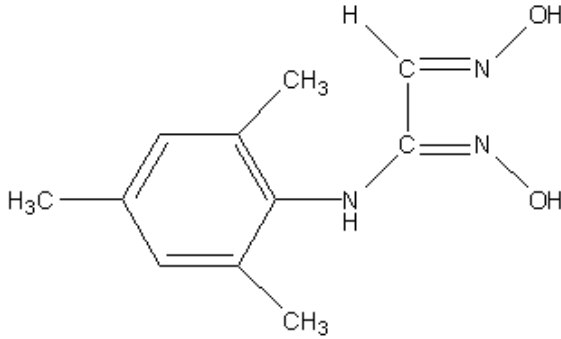
Elementel analiz, IR spektrumları ve 1H -NMR spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.35’deki gibi olduğu düşünülmektedir.



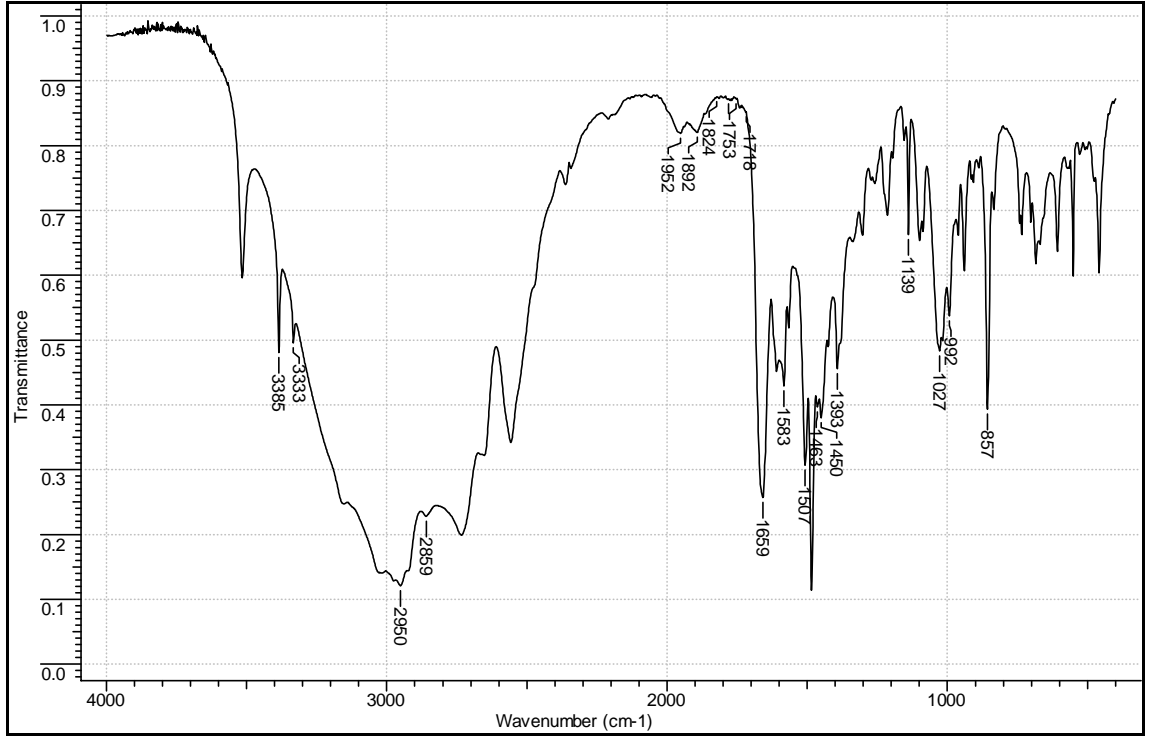
Şekil 3.35. $M(OBu^n)_2(DMBAG)_2$ komplekslerin muhtemel yapısı (M : Ti, Zr)

3.2.5. 2,4,6-trimetil benzoaminogliksim ligandı

Anti-klorogliksimin 2,4,6 trimetilanilin ile reaksiyonu sonucu elde edilen 2,4,6-trimetil benzoaminogliksim ligandına ait elementel analiz, IR ve 1H -NMR spektrumu verileri aşağıda verilmiştir.



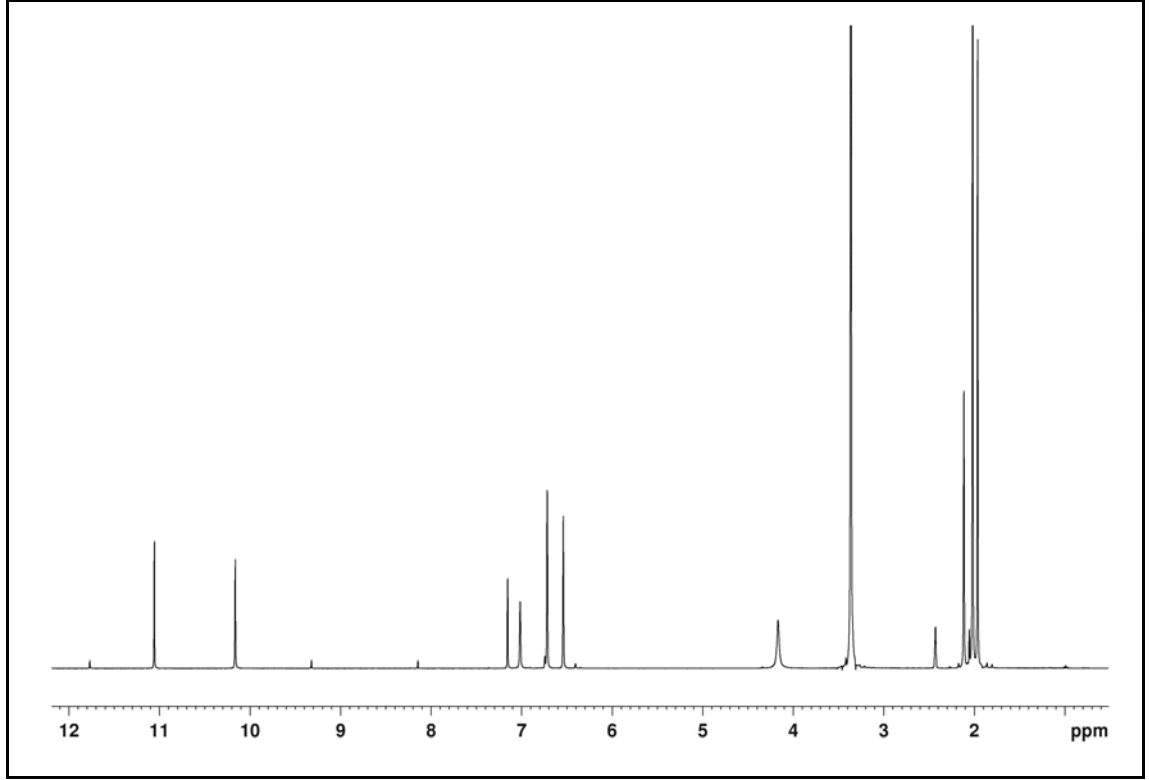
Şekil 3.36. 2,4,6-trimetil benzoaminogliksim (TMBAG) ligandı



Şekil 3.37. 2,4,6-trimetil benzoaminogliksim IR spektrumu

Şekil 3.37’de verilen TMBAG ligandının IR spektrumunda, 3385 cm^{-1} ’deki pik N-H gerilme titreşimini, 2950 ve 2859 cm^{-1} ’deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimini, 2000-1600 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını, 1583, 1507 ve 1463 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1393 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi, 1139 ve 1027 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 857 cm^{-1} ’deki pik aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini ifade etmektedir (Erdik 2005).

Aynı zamanda, oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3333 cm^{-1} ’de, C=N gerilme titreşimi 1659 cm^{-1} ve N-O gerilme titreşimi 992 cm^{-1} ’de gözlenmektedir.



Şekil 3.38. 2,4,6-trimetil benzoaminoglioksim ¹H-NMR spektrumu

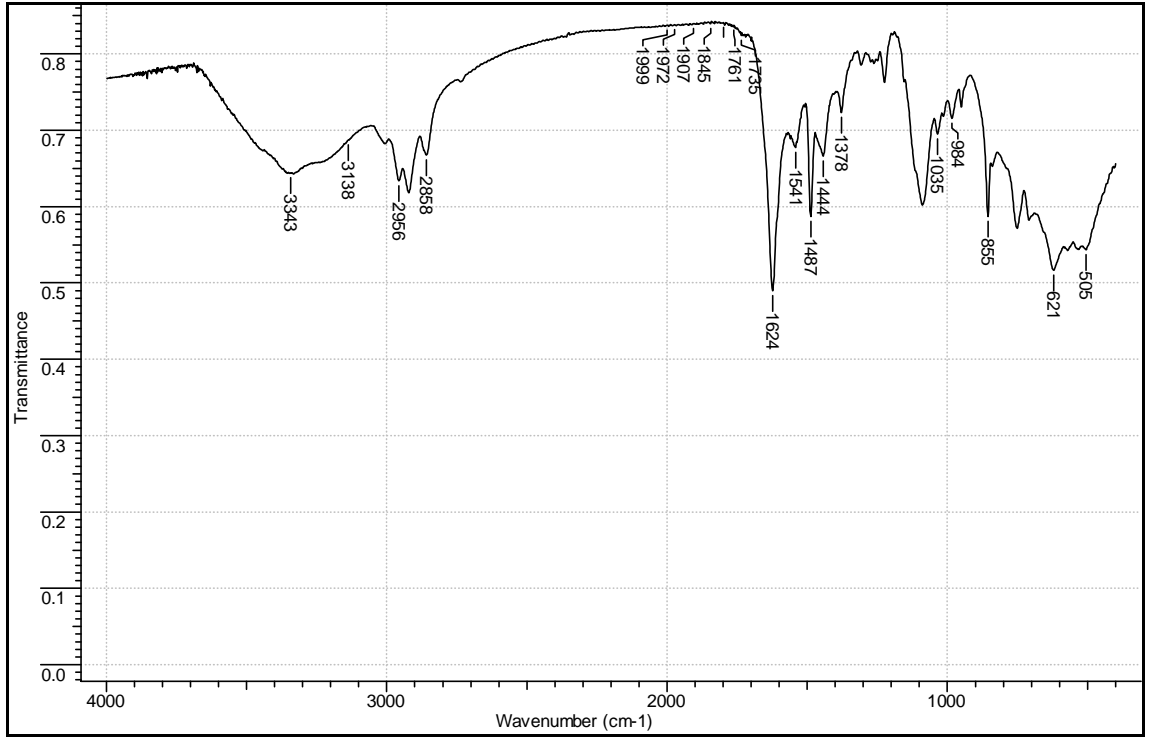
Şekil 3.38'deki TMBAG ligandının ¹H-NMR spektrumunda, -CH₃ gruplarına ait protonlar 2,02 ve 2,12 ppm'de singlet olarak, -NH- grubuna ait proton 4,17 ppm'de geniş bir singlet olarak, aromatik protonlar 6,54 ve 6,72 ppm singlet olarak, -HC=N- grubuna ait proton 7,16 ppm'de singlet olarak, oksim hidroksil protonları 10,17 ve 11,06 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:57,71 (58,81) H:6,83 (7,21) N: 18,99 (17,51)

3.2.6. 2,4,6-trimetil benzoaminoglioksim'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapısının aydınlatılması

Titanyum tetra n-bütoksit ile 2,4,6-trimetil benzoaminoglioksim'in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve ¹H-NMR spektrumu verileri aşağıda verilmiştir.

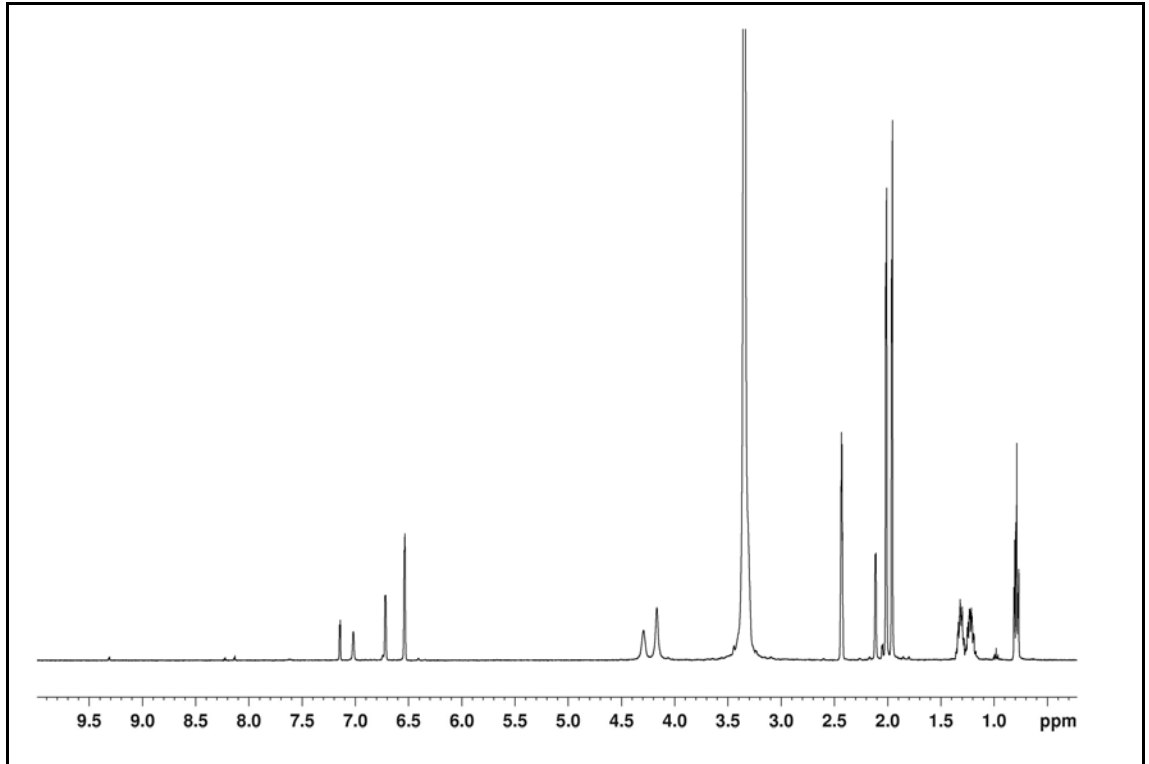


Şekil 3.39. $Ti(OBu^n)_2(TMBAG)_2$ kompleksinin IR spektrumu

$Ti(OBu^n)_2(TMBAG)_2$ kompleksinin KBr ile pellet hazırlanarak alınan IR spektrumunda oksim ligandından kaynaklanan karakteristik pikler gözlenmektedir. Burada, 3343 cm^{-1} 'deki pik N-H gerilme titreşimini, 3138 cm^{-1} 'deki pik O-H gerilme titreşimi, 2956 ve 2888 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimini, $2000-1600\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarını ait pikler gözlenmemekte, 1541 ve 1487 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1384 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi, 855 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H düzlem dışı eğilme ifade etmektedir. Ayrıca oluşan komplekste bütoksit grubundan kaynaklanan, alifatik C-H gerilme titreşimi 2960 ve 2856 cm^{-1} 'de, $-CH_2-$ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1444 cm^{-1} ve $-CH_3$ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1378 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. M-O gerilme titreşimi 621 cm^{-1} 'de ve C-O gerilme titreşimi de 1035 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kompleksin IR spektrumundaki bu pikler bütoksit grubunun varlığını kanıtlamaktadır.

TMBAG ligandının IR spektrumunda 1659 cm^{-1} 'de gözlenen C=N gerilme titreşimi, kompleks oluşumuyla 1624 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu titanyum'un TMBAG

ligandına azot üzerinden bağlandığını göstermektedir. Çünkü metal, oksim grubunun azot atomuna koordine olursa C=N gerilme titreşiminin frekansında azalma gerçekleşmektedir (Mehrotra 1975). Ayrıca, 505 cm^{-1} 'deki pik M-N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu da, titanyumun oksime azot üzerinden koordine olmasının bir diğer kanıtıdır. IR spektrumunda 984 cm^{-1} 'deki pik N-O gerilme titreşimine aittir. 1735 cm^{-1} 'deki zayıf pik moleküller arası hidrojen köprüsünün (O-H \cdots O) eğilme titreşimini ifade etmektedir.



Şekil 3.40. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_2(\text{TMBAG})_2$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Kompleksin DMSO-d_6 çözüne kullanılarak alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde liganda ait protonlar gözlenmektedir. Burada, $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar 2,01 ve 2,12 ppm'de singlet olarak, $-\text{NH}-$ grubuna ait proton 4,17 ppm'de singlet olarak, aromatik protonlar 6,97-7,19 ppm arasında, $-\text{HC}=\text{N}-$ grubuna ait proton 7,15 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Ayrıca 0,84 ppm'deki triplet, bütoksit grubunun CH_3 protonlarına, 1,29 ppm'deki multiyet, bütoksit grubunun $-\text{CH}_2-$ protonlarına, 1,34 ppm'deki multiyet, bütoksit grubunun diğer $-\text{CH}_2-$ protonlarına, 3,30 ppm'deki triplet (çözgen pikiyle çakışmaktadır), bütoksit grubunun $-\text{CH}_2\text{O}-$ protonlarına karşılık

gelmektedir. Buda yapıda bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. 10,17 ve 11,06 ppm'de singlet olarak gözlenen oksim hidroksil protonlarına ait pikler gözlenmemektedir. Ayrıca, moleküller arası hidrojen köprüsü (O-H...O) protonuna ait olan pik de gözlenmemektedir.

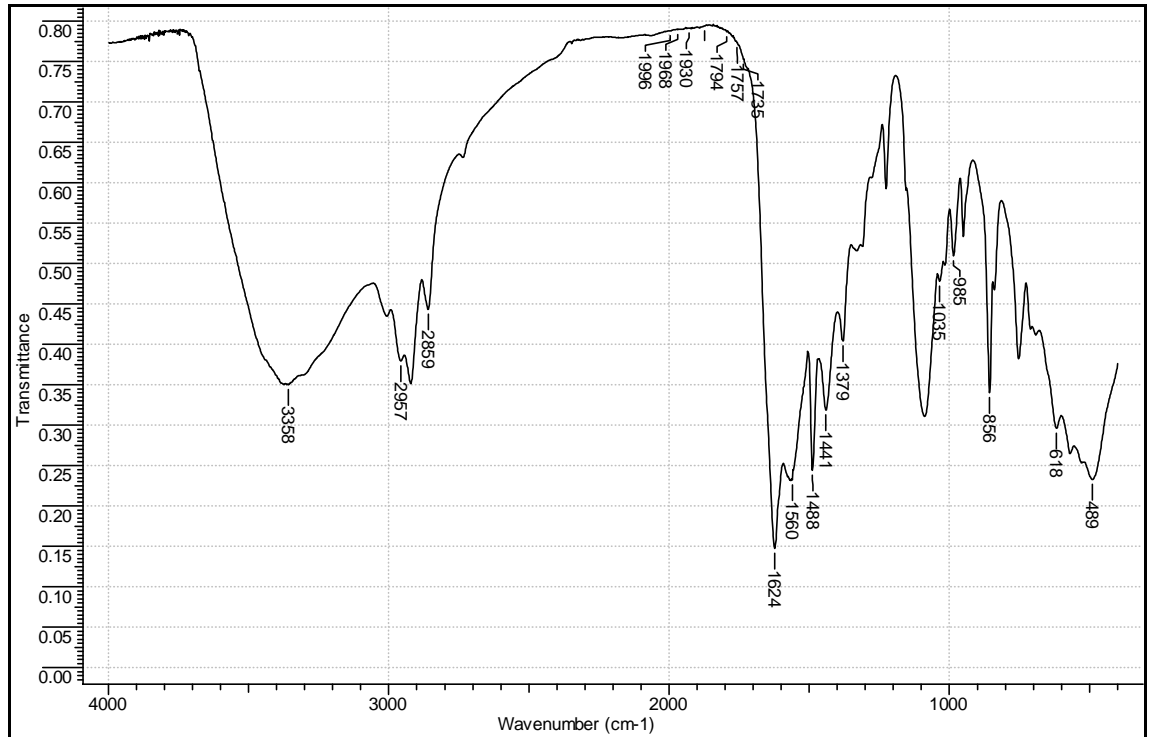
Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:56,78 (56,44) H:7,31 (7,94) N: 13,24 (12,52)

Elementel analiz, IR spektrumları ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.43'deki gibi olduğu düşünülmektedir.

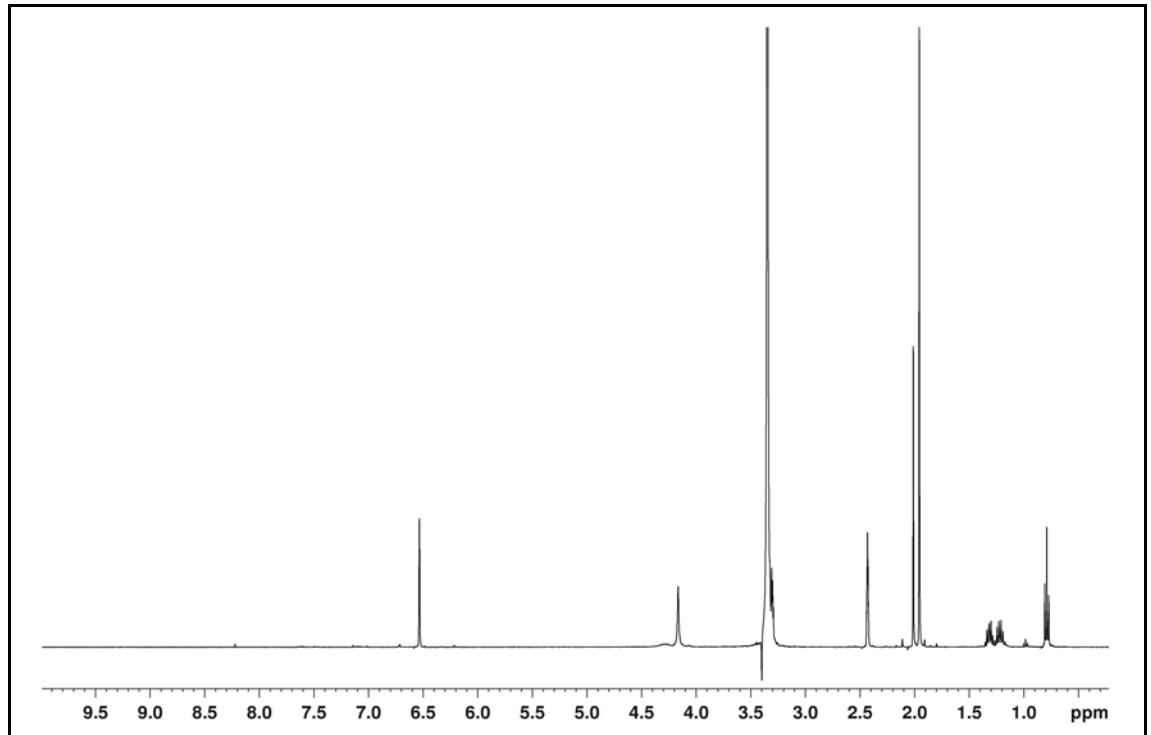
Zirkonyum tetra n-bütoksi ile 2,4,6-trimetil benzoaminoglioksim in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.41. $\text{Zr}(\text{OBu}^t)_2(\text{TMBAG})_2$ kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 3.9. Zr(OBuⁿ)₂(TMBAG)₂ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet)

Grup	IR piki [$\nu(\text{cm}^{-1})$]
N–H gerilme titreşimi	3358
O–H gerilme titreşimi	3160
C–H alifatik gerilme titreşimi	2957, 2859
C–H aromatik düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları	2000-1600
C–H aromatik düzlem dışı eğilme titreşimi	856
C=C aromatik gerilme titreşimi	1560, 1488
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (–CH ₂ –)	1441
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (–CH ₃)	1379
C–O gerilme titreşimi	1035
M–O gerilme titreşimi	618
C=N gerilme titreşimi	1624
N–O gerilme titreşimi	985
M–N gerilme titreşimi	489
O–H···O eğilme titreşimi	1735



Şekil 3.42. Zr(OBuⁿ)₂(TMBAG)₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 3.10. $Zr(OBu^n)_2(TMBAG)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)

Grup	1H -NMR spektrumu [δ (ppm)]
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (triplet)	0,85
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (multiplet)	1,28
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (multiplet)	1,35
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (triplet)	3,35
$-C_6H_5-CH_3$ (singlet)	1,96 2,01
$-NH-$ (singlet)	4,17
aromatik protonlar	6,54

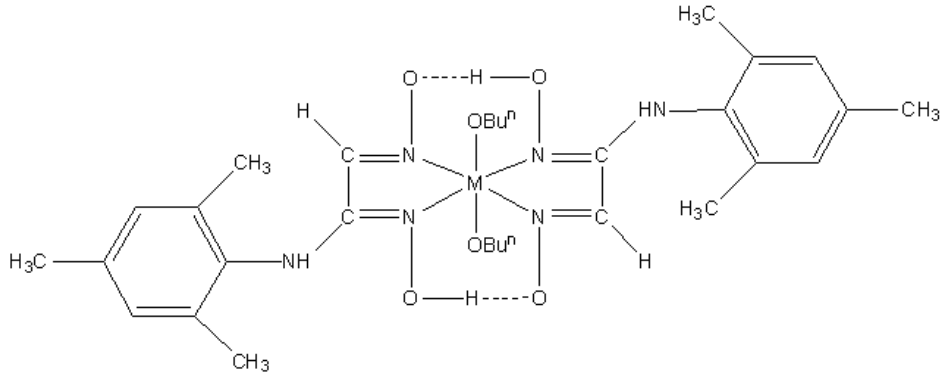
Zirkonyum tetra n-bütoksit ile 2,4,6-trimetil benzoaminogliksimin reaksiyonu sonucu elde edilen $Zr(OBu^n)_2(TMBAG)_2$ kompleksinin Çizelge 3.9'da karakteristik IR spektrum verileri ve Çizelge 3.10'da karakteristik 1H -NMR spektrum verileri ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde oksim ligandına ait olan IR gerilme ve eğilme titreşimleri ve oksim ligandına ait olan proton pikleri gözlenmektedir. Liganda bulunmayan bütoksit grubuna ait olan, IR spektrumunda alifatik eğilme, gerilme titreşimleri ve 1H -NMR spektrumunda proton piklerinin varlığı kompleksde bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. Kompleksin hem IR hem de 1H -NMR spektrumunda moleküller arası hidrojen köprüsüne ait pikler mevcut değildir. Ayrıca IR spektrumunda, M-O, M-N, C-O gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.

Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:53,15 (53,98) H:6,84 (6,42) N:12,40 (11,99)

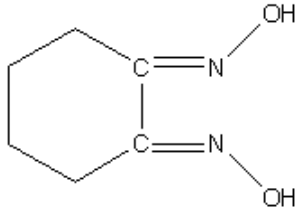
Elementel analiz, IR spektrumları ve 1H -NMR spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.43'deki gibi olduğu düşünülmektedir.



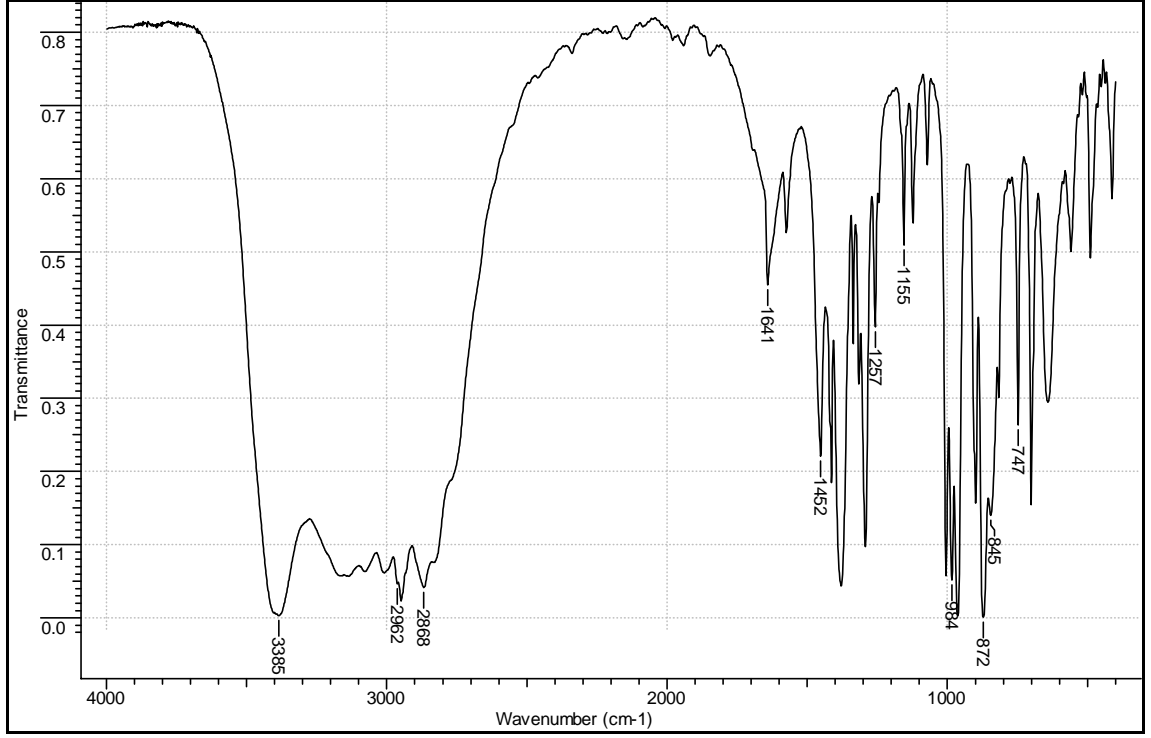
Şekil 3.43. $M(OBu^n)_2(TMBAG)_2$ komplekslerin muhtemel yapısı (M : Ti, Zr)

3.3. 1,2-sikloheksadion dioksim (nioksim)'in titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile oluşturduğu komplekslerin yapılarının aydınlatılması

Ligant olarak kullanılan 1,2-sikloheksadion dioksimin IR ve 1H -NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.



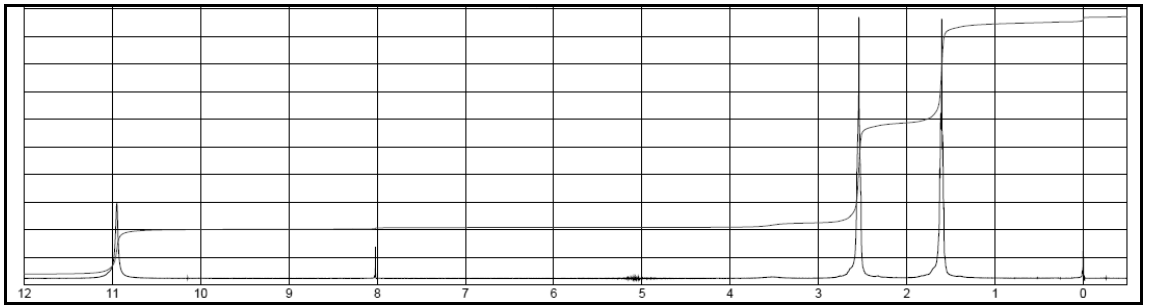
Şekil 3.44. 1,2-sikloheksadion (SHD) dioksim ligandı



Şekil 3.45. 1,2-sikloheksadion dioksim'in IR spektrumu

Şekil 3.45'de verilen 1,2-sikloheksadion dioksim'in IR spektrumunda, 2962 ve 2868 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimini, 2770, 1452, 1257 ve 1155 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 872 ve 845 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini ifade etmektedir (Erdik 2005).

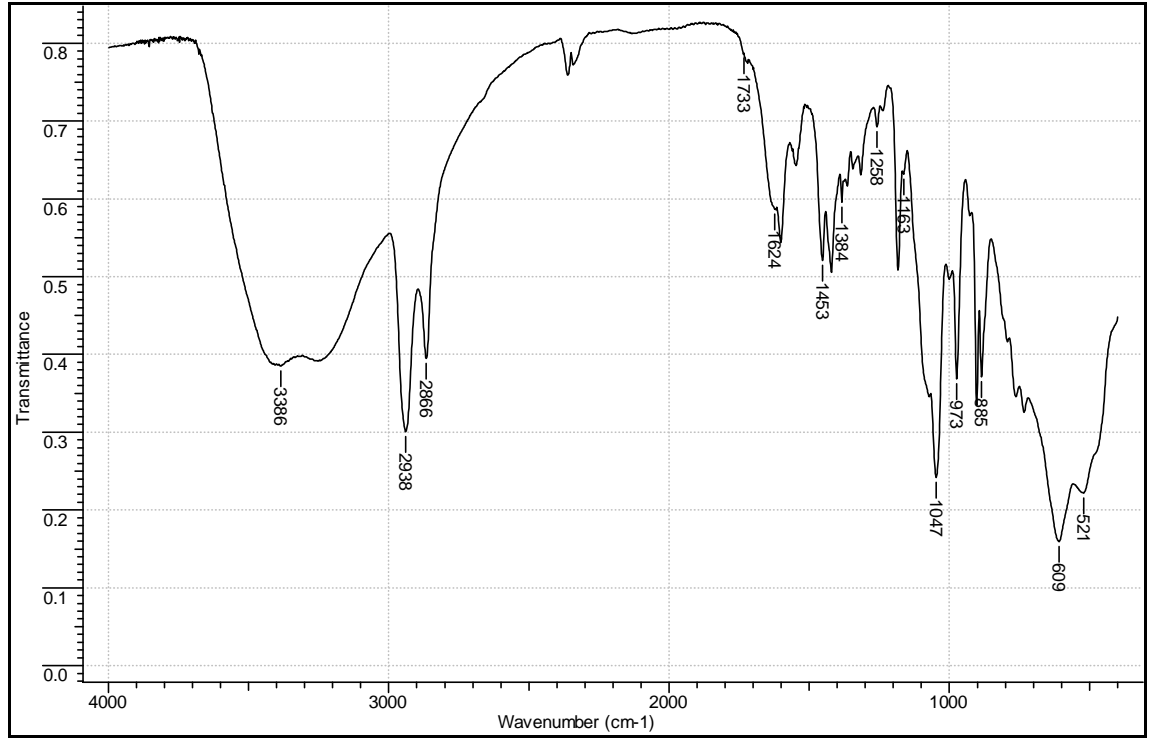
Aynı zamanda, oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3385 cm^{-1} 'de, C=N gerilme titreşimi 1641 cm^{-1} ve N-O gerilme titreşimi 984 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



Şekil 3.46. 1,2-sikloheksadion dioksim'in ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.46'daki 1,2-sikloheksadion dioksım ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, sikloheksan protonları 1,80 ve 2,70 ppm'de multipler ve triplet olarak, oksim hidroksil protonu 10,95 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

Titanyum tetra n-bütoksit ile 1,2-sikloheksadion dioksım in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

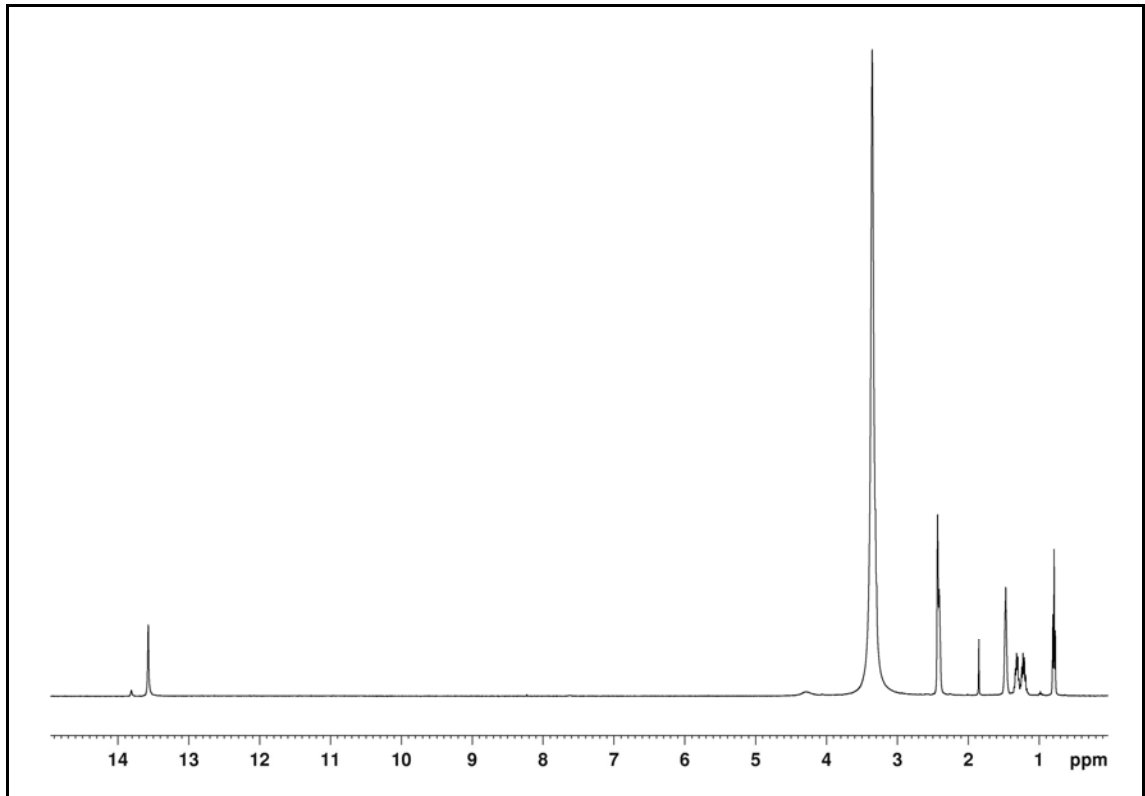


Şekil 3.47. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_2(\text{SHD})_2$ kompleksinin IR spektrumu

$\text{Ti}(\text{OBu}^n)_2(\text{SHD})_2$ kompleksinin KBr ile pellet hazırlanarak alınan IR spektrumunda oksim ligandından kaynaklanan karakteristik pikler gözlenmektedir. Burada, 3386 cm^{-1} 'deki pik O-H gerilme titreşimi, 2938 ve 2866 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimini, 1453, 1258 ve 1163 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 885 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini ifade etmektedir. Ayrıca oluşan komplekste ligant ve bütoksit grubundan kaynaklanan, alifatik C-H gerilme titreşimi 2938 ve 2866 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_2-$ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimi 1453 cm^{-1} ve bütoksit $-\text{CH}_3$ gruplarına ait C-H düzlem

içi eğilme titreşimi 1384 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. M-O gerilme titreşimi 609 cm^{-1} 'de, C-O gerilme titreşimi de 1047 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kompleksin IR spektrumundaki bu pikler bütoksit grubunun varlığını göstermektedir.

SHD ligandının IR spektrumunda 1641 cm^{-1} 'de gözlenen C=N gerilme titreşimi, kompleks oluşumuyla 1624 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu titanyum'un TMBAG ligandına azot üzerinden bağlandığını göstermektedir. Çünkü metal, oksim grubunun azot atomuna koordine olursa C=N gerilme titreşiminin frekansında azalma gerçekleşmektedir (Mehrotra 1975). Ayrıca, 521 cm^{-1} 'deki pik M-N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu da, titanyumun oksime azot üzerinden koordine olmasının bir diğer kanıtıdır. IR spektrumunda 973 cm^{-1} 'deki pik N-O gerilme titreşimine aittir. 1733 cm^{-1} 'deki zayıf pik moleküller arası hidrojen köprüsünün (O-H...O) eğilme titreşimini ifade etmektedir.



Şekil 3.48. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_2(\text{SHD})_2$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Kompleksin DMSO-d₆ çözüne kullanılarak alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde liganda ait protonlar gözlenmektedir. Ayrıca 0,79 ppm'deki triplet, bütoksit grubunun -CH₃ protonlarına, 1,23 ppm'deki multipler, bütoksit grubunun -CH₂- protonlarına, 1,30 ppm'deki multipler, bütoksit grubunun diğer -CH₂- protonlarına, 3,30 ppm'deki triplet (çözgen pikiyle çakışmaktadır), bütoksit grubunun -OCH₂- protonlarına karşılık gelmektedir. Buda yapıda bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. 10,95 ppm'de singlet olarak gözlenen oksim hidroksil protonlarına ait pikler gözlenmemektedir. 13,57 ppm'deki singlet, moleküller arası hidrojen köprüsü (O-H...O) protonuna aittir. Buda yapıda hidrojen köprüsünün oluştuğunu ifade etmektedir.

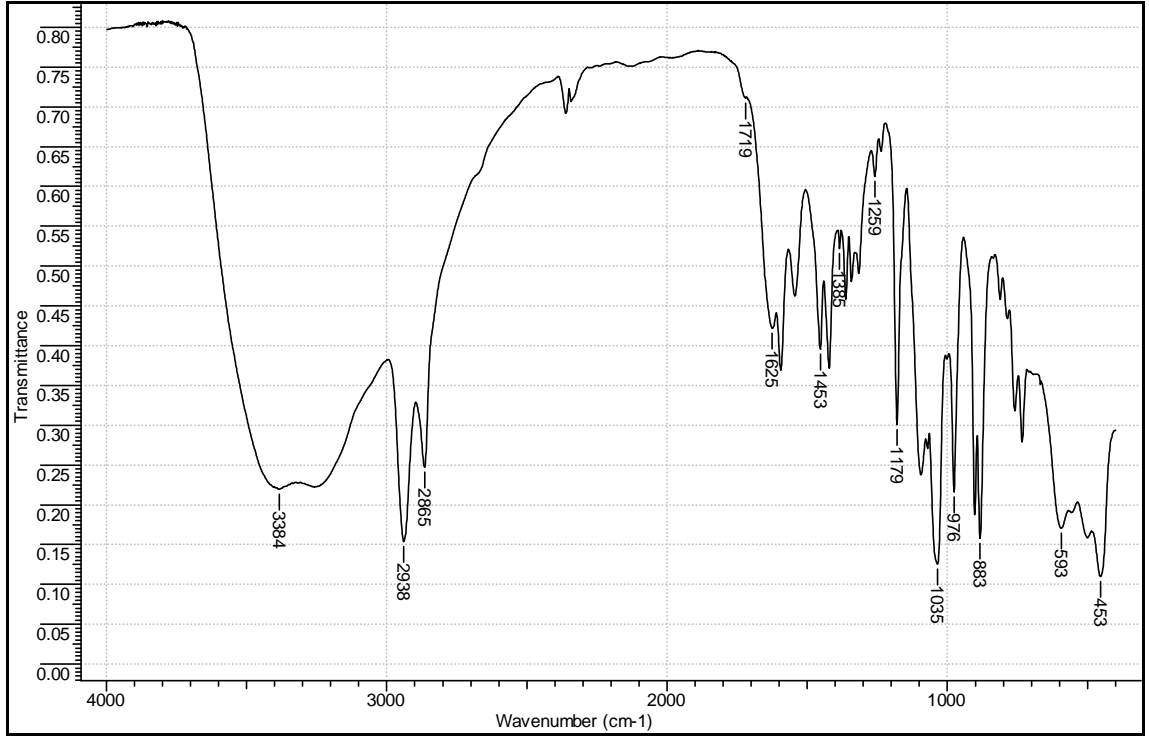
Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:54,05 (54,99) H:8,16 (7,35) N:12,61 (12,30)

Elementel analiz, IR spektrumları ve ¹H-NMR spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.51'deki gibi olduğu düşünülmektedir.

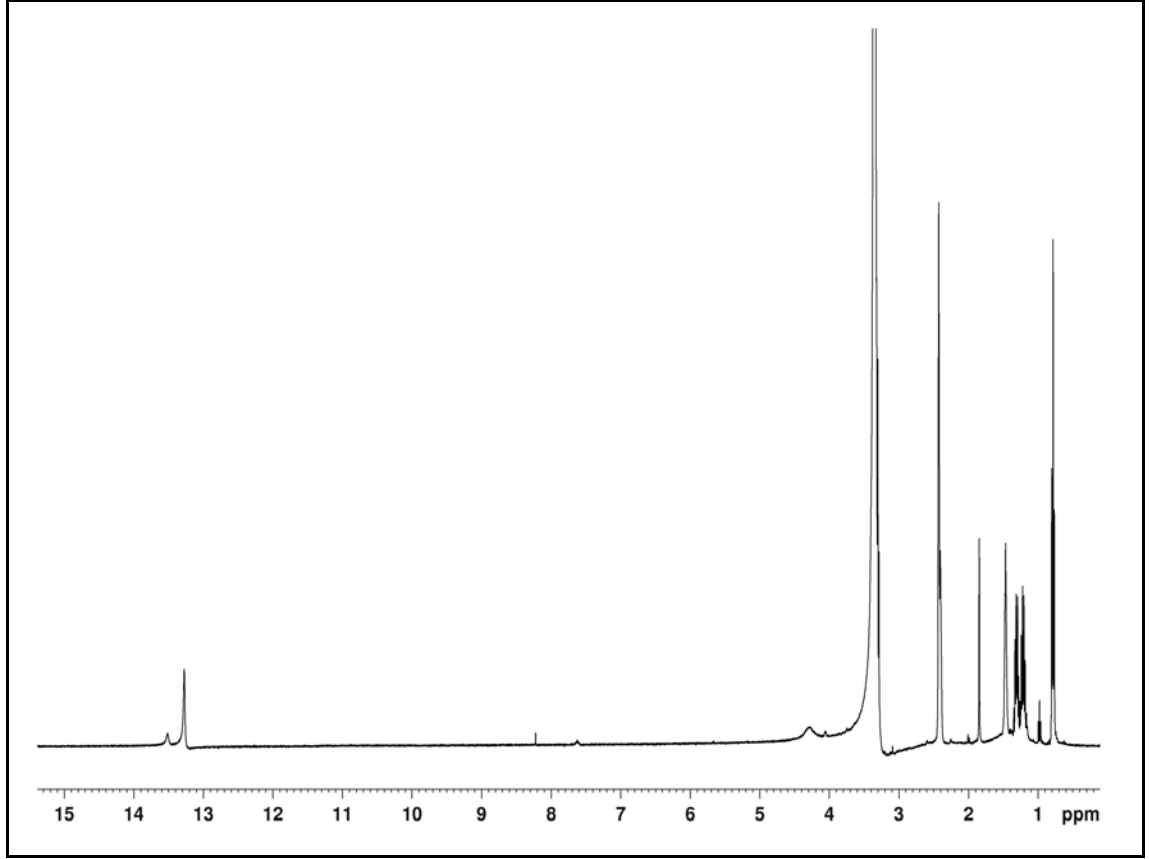
Zirkonyum tetra n-bütoksit ile 1,2-sikloheksadion dioksim in reaksiyonu sonucu elde edilen komplekse ait elementel analiz, IR ve ¹H-NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.49. $Zr(OBu^n)_2(SHD)_2$ kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 3.11. $Zr(OBu^n)_2(SHD)_2$ kompleksinin karakteristik IR pikleri (KBr pellet)

Grup	IR piki [$\nu(\text{cm}^{-1})$]
O–H gerilme titreşimi	3384
C–H alifatik gerilme titreşimi	2938, 2865
C-H alifatik düzlem içi eğilme titreşimini	1453, 1259 ve 1179
C–H alifatik düzlem dışı eğilme titreşimi	883
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (-CH ₂ -)	1453
C–H düzlem içi eğilme titreşimi (-CH ₃)	1385
C–O gerilme titreşimi	1035
M–O gerilme titreşimi	593
C=N gerilme titreşimi	1625
N–O gerilme titreşimi	976
M–N gerilme titreşimi	453
O–H···O eğilme titreşimi	1719



Şekil 3.50. $Zr(OBu^n)_2(SHD)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu

Çizelge 3.12. $Zr(OBu^n)_2(SHD)_2$ kompleksinin karakteristik 1H -NMR spektrumları (Çözgen:DMSO- d_6)

Grup	1H -NMR spektrumu [δ (ppm)]
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (triplet)	0,79
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (multiplet)	1,24
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (multiplet)	1,30
$CH_3CH_2CH_2CH_2O$ - (triplet)	3,30
$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (sikloalkan) (multiplet)	1,47
$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (sikloalkan) (triplet)	1,85
$O-H \cdots O$ (singlet)	13,26

Zirkonyum tetra n-bütoksit ile 1,2-sikloheksadion dioksimin reaksiyonu sonucu elde edilen $Zr(OBu^n)_2(SHD)_2$ kompleksinin Çizelge 3.11’de karakteristik IR spektrum verileri ve Çizelge 3.12’de karakteristik 1H -NMR spektrum verileri ayrıntılı olarak

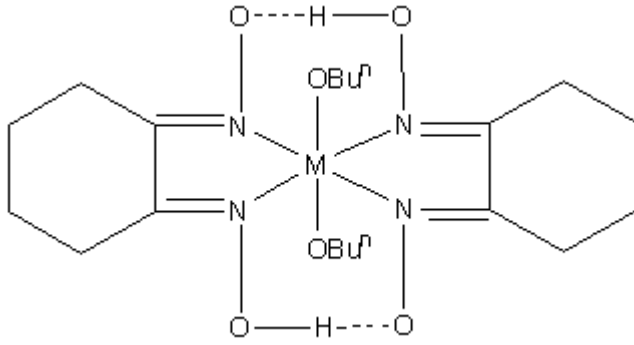
verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde oksim ligandına ait olan IR gerilme ve eğilme titreşimleri ve oksim ligandına ait olan proton pikleri gözlenmektedir. Liganda bulunmayan bütoksit grubuna ait olan, IR spektrumunda alifatik eğilme, gerilme titreşimleri ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda proton piklerinin varlığı komplekste bütoksit grubunun bulunduğunu ifade etmektedir. Kompleksin hem IR hem de $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda moleküller arası hidrojen köprüsüne oluşmadığını gösteren pikler mevcuttur. Ayrıca IR spektrumunda, M-O, M-N, C-O gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir.

Komplekse ait elementel analiz verileri aşağıdaki verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz:

% teorik (deneysel) C:49,25 (49,72) H:7,44 (6,44) N:11,49 (11,33)

Elementel analiz, IR spektrumları ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.51'deki gibi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.51. $\text{M}(\text{OBu}^n)_2(\text{SHD})_2$ komplekslerin muhtemel yapısı (M:Ti, Zr)

4. SONUÇ

Bu çalışmada, metal alkoksitlerin koordinasyon kimyasında kuvvetli bir kelat özelliğe sahip pridil monoksim ve vic-dioksimlerle kompleksleşme reaksiyonları incelenmiş ve oluşturulan komplekslerin yapısı aydınlatılmıştır. Önce anti-kloroglioksim sentezlenmiş, daha sonra bunlar o-toluidin, 2,6-dimetil anilin ve 2,4,6-trimetil anilin gruplarıyla reaksiyona sokularak yeni ligantlar elde edilmiştir. Bu ligantların titanyum tetra n-bütoksit ($Ti(OBu^n)_4$) ve zirkonyum tetra n-bütoksit ($Zr(OBu^n)_4$) ile kompleksleşme reaksiyonları incelenmiştir. Elementel analiz, FT-IR ve 1H -NMR spektrumları sonucunda komplekslerin 1:2 metal alkoksit:ligant oranında kompleksler oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ticari olarak mevcut olan vic-dioksim grubu olan 1,2-sikloheksadion dioksim ligandı titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit ile kompleksleştirilmiştir. Elementel analiz, FT-IR ve 1H -NMR spektrumları sonucunda komplekslerin 1:2 metal alkoksit:ligant oranında kompleksler oluşturduğu tespit edilmiştir. Yine aynı metal alkoksitlerin ticari olarak mevcut olan fenil-2pridil ketoksim ve 2-pridin aldoksim, pridil monoksim ligantlarıyla kompleksleştirilmiş ve elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve 1H -NMR spektrumları kullanılarak aydınlatılmıştır. Bunlarda da aynı şekilde 1:2 metal alkoksit:ligat oranında kompleksler oluşturmaktadır.

Bu çalışma sonucunda metal alkoksitlerin hidroliz reaksiyonlarının kontrollü bir şekilde gerçekleşmesi için şu ana kadar kullanılan organik ligantların dışında pridil monoksimler ve ticari olarak mevcut olan, farklı yöntemlerle sentezlenecek olan vic-dioksim ligantları çalışılmıştır. Koordinasyon kimyasında iyi bir şelat oluşturucu ligant olan oksimlerin metal alkoksitlerle olan reaksiyonları üzerine literatürde çok az bilgiye rastlanmaktadır. Bu çalışmadan elde edilen komplekslerin, temel kimya bilimine katkısının yanında sol-jel yöntemiyle uygulama alanları incelenerek farklı özelliklere sahip yeni malzemelerin sentezine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Metal alkoksitlerin farklı pridil monoksim ve vic-dioksim ligantlarıyla reaksiyonları sonucunda elde edilen kompleksler incelendiğinde, kuvvetli bir kelat özelliğe sahip olan pridil monoksim ve vic-dioksimlerin, sol-jel yönteminde en

önemli çıkış maddelerinden olan metal alkoksitlerin modifikasyonunda kullanılabileceği anlaşılmıştır.

5. KAYNAKLAR

- AAKERÖY, C.B., BEATTY A.M. and LEINEN, D.S. 2000. New building blocks for crystal engineering Syntheses and crystal structures of oxime-substituted pyridines. *Crystengcomm*, 27: 1-6.
- BABONNEAU, F., COURY, L. and LIVAGE, J. 1990. Aluminium sec-butoxide modified with ethylacetoacetate: an attractive precursor for the sol-gel synthesis of ceramics. *J. Non-Cryst. Solids*, 121: 153-157.
- BANK, C., TREFZER, K., GÜL, A. and BEKAROĞLU, Ö. 1984. Synthesis of dibenzo [b,h][1,4,7,10] tetra-azacyclododecine. *J. Chem. Res.*, 1: 168-169.
- BAUMANN, S.O., PUCHBERGER M., SCHUBERT, U. 2011. Oximate-substituted zirconium alkoxides. *Dalton T.*, 85 (6): 1401-1406.
- BAUMANN, S.O., BENDOVA, M., FRIC, H., PUCHBERGER, M., VISINESCU, C. and SCHUBERT, U. 2009. Ketoximate Derivatives of Titanium Alkoxides and Partial Hydrolysis Products Thereof. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 22: 3333-3340.
- BAYIR, Z.A. and BEKAROĞLU, Ö. 1997. A convenient new route to perimidine-2-formaldoxime 2-2'-biperimidine and its metal complexes. *Synth. React. Inorg. M.*, 27 (10): 1483-1490.
- BEKAROĞLU, Ö. 1972. Kordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fak. Yayını. 470 s. İSTANBUL.
- BEKAROĞLU, Ö. 1990. Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerinin Sentezi. Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. 19 Mayıs Üniv. Fen Dergisi Özel Sayısı. 2 (1): 41-50.
- BERNASEK, E. 1957. Pyridineamidoximes. *J. Org. Chem.*, 22 (10): 1263-1263.
- BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C. and GAUR, D.P. 1978. Metal alkoxides. Academic Press, pp. 411, London.
- BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C., ROTHWELL, I.P. and SING, A. 2001. Alkoxo and aryloxo derivatives of metals. Academic Press, pp. 73-77, 108-109, 125-130, London.
- BRINTZINGER, H. and TITZMANN, R. 1952. Notiz über einige halogenierte aliphatische Oxime. *Chem. Ber.*, 85 (4): 344-345.
- BURAKEVICH, J.V., LORE, A.M., and VOLPP, G.P. 1971. Phenylglyoxime. Separation, characterization, and structure of three isomers. *J. Org. Chem.*, 36 (1): 1-4.

- BÜYÜKTAŞ, B.Ş. and AKTAŞ, O. 2006. Complexation of titanium n-butoxide $Ti(OBu^n)_4$ and zirconium n-butoxide $Zr(OBu^n)_4$ with some oxime ligands and structural analysis of the complexes. *Transit. Metal Chem.*, 31: 56-61.
- CANDLIN, J.P., TAYLOR, K.A. and THOMPSON, D.T. 1968. Reactions of Transition Metal complexes. Elsevier, Amsterdam, Library of Congress Catalog Card No. 67-19855.
- CHAKRAVORTY, A. 1974. Structural Chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordin. Chem. Rev.*, 13: 1-46.
- COURY-BONHOMME, L., BABONNEAU, F. and LIVAGE, J. 1994. Investigation of sol-gel chemistry of ethylacetoacetate modified aluminium sec-butoxide. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 3: 157-168.
- ÇELİK, C., ULUKANLI, Z., TÜMER, M. and SERİN, S. 2003. Spectroscopic characterization of oxime ligands and their complexes. *Spectrosc. Lett.*, 36 (1,2): 51-70.
- DIRÉ, S., BABONNEAU, F., SANCHEZ, C. and LIVAGE, J. 1992. Sol-gel synthesis of siloxane-oxide hybrid coatings $[Si(CH_3)_2OMO_x:M=Si, Ti, Zr, Al]$ with luminescent properties. *J. Mater. Chem.*, 2 (2): 236-244.
- DOLAZ, M., TÜMER, M. GÖLCÜ, A. and SERİN, S. 2001. Synthesis and spectrophotometric investigation of a new vic-dioxime ligand and its transition metal complexes. *Turk. J. Chem.*, 25: 491-500.
- ERDİK, E. 2005. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, pp. 82-315, Gazi Kitabevi, Ankara.
- FRICKE, J. 1986. Aerogels. *Springer Proc. Phys.*, 6: 49-56.
- GÖK, Y. 1981. Yeni α -dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, K.T.Ü, Trabzon.
- GÜROL, I. and AHSEN, V. 2001. Synthesis and complexation of a new soluble multidentate diaminoglyoxime derivative. *Synth. React. Inorg. M.*, 31 (1): 127-138.
- GÜL, A. and BEKAROĞLU Ö. 1982. The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Ditjhydrocyclopent [f,g] Acenaphtylene-1,2- Dione Dioxime. *Synth. React. Inorg. M.*, 12 (7): 889-897.
- GRUNDMANN, C. MINI, V., DEAN J.M. and FROMMELD, H.D. 1965. Über Nitroxide IV-Dicyan-Di-N-Oxide. *Liebigs Ann. Chem.*, 687: 191-214.
- HAMURYUDAN, E., BAYIR, Z.A. and BEKAROĞLU, Ö. 2000. Synthesis and Complexation of a New vic-Dioxime Ligand. *Monatsh. Chem.*, 131: 175-180.

- HOEBBEL, D., REINERT, T., SCHMIDT H. and ARPAÇ, E. 1997. On the hydrolytic stability of organic ligands in Al-, Ti- and Zr- alkoxide complexes. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 10 (2): 115-126.
- KALLALA, M., SANCHEZ, C. and CABANE, B. 1993. Structure of inorganic polymers in sol-gel process based on titanium oxide. *Phys. Rev. E*, 48 (5): 3692-3703.
- KEENEY, M.E. and OSSEO-ASARE K. 1984. Transition Metal Hydroxime Complexes. *Coordin. Chem. Rev.*, 59:141-201.
- KOÇAK, M. and Ö. BEKAROĞLU. 1985. The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methylpyridyl)aminoglyoxime. *Synth. React. Inorg. M.*, 15 (4):479-491.
- KURTOĞLU, M. and SERİN, S. 2001. Synthesis and complex formation of di[4-(11-chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylamino]glyoxime. *Synth. React. Inorg. M.*, 31 (7): 1229-1237.
- KURTOĞLU, M. and SERİN, S. 2002. Syntheses and characterization of 4-(11-chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylaminoglyoxime and its complexes with copper(II), nickel(II) and cobalt(II). *Synth. React. Inorg. M.*, 32 (3): 629-637.
- KROSCWITZ, J.I. and HOWE-GRANT, M. 1992. Alkoxides, metal. In: Kirk-Other Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 2, John Wiley&Sons, pp. 35-52, New York.
- LÉAUSTIC, A., BABONNEAU, F. and LIVAGE, J. 1989. Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides, $Ti(OR)_4$, (OR=OⁱPr, OEt) modified by acetylacetone. from the modified precursor of the solids. *Chem. Mater.*, 1,2: 248-252.
- LIVAGE, J., HENRY, M. and SANCHEZ, C. 1989. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Reprints Progress in Solid State Chemistry, pp. 83, France.
- LIVAGE, J. and SANCHEZ, C. 1992. Sol-gel chemistry. *J. Non-Cryst. Solids*, 145: 11-19.
- LORENZ, A., KICKELBICK, G. and SCHUBERT, U. 1997. Metal complexes in inorganic matrixes. 18. phosphanyl-substituted titanium and zirconium alkoxides for tethering metal complexes on titania or zirconia and x-ray structure analysis of polymeric $Zr(OPr)(O_3SMe)_3$. *Chem. Mater.*, 9: 2551-2560.
- MEHROTRA, R.C., RAI, A.K., SING, A. And BOHRA, R. 1975. Oxime and hydroxylamine derivatives of metals and metalloids. *Inorg. Chim. Acta*, 13: 91-103.
- MEHROTRA, R.C., BOHRA, R. and GAUR, D.P. 1978. Metal β -diketonates and allied derivatives. Academic Press, pp. 1-10, London.

- MEHROTRA, R.C. and BOHRA, R. 1983. Metal carboxylates. Academic Press, pp. 396, London.
- MEHROTRA, R.C. 1988. Synthesis and reactions of metal alkoxides. *J. Non-Cryst. Solids*, 100: 1-15.
- MEHROTRA, R.C. 1989. Metal alkoxides and their derivatives with carboxy and β -diketo as precursor in sol-gel process, proceeding of the winter school on glasses and ceramics from gels. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, World Scientific, 40-60, Sao Carlos.
- MEHROTRA, R.C. 1992. Precursor for aerogels. *J. Non-Cryst. Solids*, 145: 1-10.
- MILIOS, C.J., STAMATATOS, T.C. and PERLEPES, S.P. 2006. The coordination chemistry of pyridyl oximes. *Polyhedron*, 25: 134–194.
- MOLLER, C.R. 1966. Chemistry of Open Compounds. 3rd. Edition, Philadelphia, W.B., Saunders Company.
- MURMAN, R.K. 1965. Inorganic Complex Compounds, Chapman-Hall Ltd. London.
- NESMEYANOV, A.N. and NESMEYANOV, N.A. 1976. Fundamentals of organic chemistry. Vol II., pp. 166. Revised from the Russian ed.
- PENG, S.M, GORDON, G.C. and GOEDKEN, L. 1978. Template Condensation; Metal-Ion- Directed Synthesis of Macrocyclic complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehyde or Ketons. *Inorg. Chem.*, 17 (1): 119-126.
- POUCHERT, C.J. 1981. The aldrich library of infrared spectra. Edition III, Ald. Cat. No. Z-10,750,6, pp. 1425-1432.
- SANCHEZ, C. and LIVAGE, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New J. Chem.*, 14: 513-521.
- SANCHEZ, C. and RIBOT, F. 1994. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New J. Chem.*, 18: 1007-1047.
- SARIKAVAKLI, N. and İREZ, G. 2005. Synthesis and Complex Formation of Some Novel vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones. *Turk. J. Chem.*, 29: 107-115.
- SCHUBERT, U., ARPAÇ, E., GLAUBITT, W., HELMERICH, C. and CHAU, C. 1992. Primer hydrolysis products of methacrylate modified Ti- and Zr- alkoxide. *Chem. Mater.*, 4: 291-295.
- SCHMIDT, H. 1988. Chemistry of materials preparation by the sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids*, 100: 51-64.

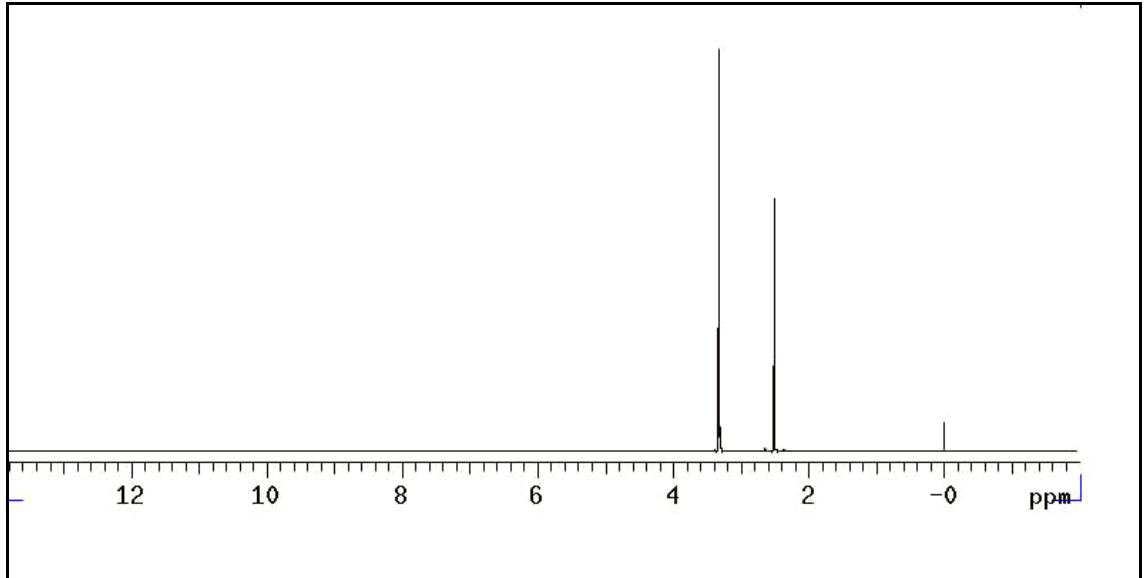
- SMITH, P.A.S. 1966. The Chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, 3: 29-68, Benjamin, New York.
- SERİN, S. and BEKAROĞLU, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydroximino)-Imidazoline, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496: 197-204.
- SERİN, S., OKSAL, B.Ş. and SERİNDAĞ, O. 1992. Synthesis of N-(substituted)arylamino glyoximato nickel (II) complexes. *Synth. React. Inorg. M.*, 22 (2,3): 195-200.
- SERİN, S. 2001. New vic-dioxime transition metal complexes. *Transit. Metal Chem.*, 26: 300-306.
- SING, A., RAI, A.K. and MEHROTRA, R.C., 1972. Reactions of oximes with zirconium isopropoxide. *Inorg. Chim. Acta*, 7 (3): 450-452.
- TADANAGA, K., IWAMI, T., TOHGE, N. and MINAMI, T. 1994. Precursor structure and hydrolysis gelation process of Al(O-sec-Bu)₃ modified with ethylacetoacetate. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 3: 5-10.
- THOMPSON, M.C. and BUSCH, D.E. 1964. Reactions of Coordination Ligands. VI. Reactions of Coordinated Ligands. VI. Metal Ion Control in the Synthesis of Planar Nickel(II) Complexes of α -Diketo-bis-mercaptoimines. *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (2): 213-217.
- TOHGE, N. 1994. Effects of UV irradiation on the formation of oxide thin films from chemically modified metal alkoxides. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2: 581-585.
- TUROVA, N.Y., TUREVSKAYA, E.P. KESSLER, V.G. and YANOVSKAYA M.I. 2002. The Chemistry Of Metal Alkoxides Kluwer Academic Publishers, pp. 115-122, 315-367. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
- UÇAN, H.I. and MİRZAOĞLU, R. 1990. Synthesis and complex formation of six new unsymmetrical vic-dioximes. *Synth. React. Inorg. M.*, 20 (4): 437-449.
- YANOVSKAYA, M.I., OBVINTSEVA, I.E., KESSLER, V.G. GALYAMOV, B.S., KUCHEIKO, S.F., SHIFRINA, R.R. and TUROVA, N.Y. 1990. Hydrolysis of molybdenum and tungsten alkoxides. *J. Non-Cryst. Solids*, 124: 155-166.
- YOLDAŞ, B. 1993. Technological significance of sol-gel process and process included variations in sol-gel materials and coatings. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 1: 65-77.
- ZAITSEV, A.B., VASILTSOV, A.M., SCHMIDT, E.Y., MIKHALEVA, A.I., MOROZOVA, L.V., AFONİN, A.V., USKAKOV, I.A. and TROFIMOV, B.A. 2002. o-Vinyldiaryl- and o-vinylaryl(hetaryl)ketoximes: a breakthrough in o-vinylloxime chemistry. *Tetrahedron* 58: 10043-10046.

WEN, S. and WILICES, G.L. 1996. Organic-inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chem. Mater.*, 8: 1667-1681.

WHO W. 1982. Metal Complexes May be Better Anticancer Drugs. *Chem. Eng. News.*, 60 (16): 36-53.

6. EKLER

EK-1. DMSO-d₆'nin ¹H-NMR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Özgür AKTAŞ 1979 yılında Antalya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya’da tamamladı. 1997 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2001 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Şubat 2002 - Aralık 2005 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Ocak 2005’de Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora öğrenimine başladı. Ağustos 2002-Temmuz 2011 tarihleri arasında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. Temmuz 2011’de Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Akdeniz Su Ürünleri Araştırma Üretme ve Eğitim Enstitüsüne kimyager olarak atandı. Halen Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Akdeniz Su Ürünleri Araştırma Üretme ve Eğitim Enstitüsünde kimyager olarak görevini sürdürmektedir.