

57055

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ amphi- VE anti- vic-DİOKSİMLERİN SENTEZİ
VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Emin KARAPINAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 06./08/1996

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr.Emine ÖZCAN

Eylül-1996
DENİZLİ

Emin KARAPINAR'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Yeni amphi- ve anti- vic-Dioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

02.09.1996

Üye: Yrd.Doç.Dr.Emine ÖZCAN

Emine Özcan

Üye: Prof.Dr.Halil ÇETİŞLİ

Halil Çetışli

Üye: Yrd.Doç.Dr.Hasalettin DELİGÖZ

Hasalettin Deligöz

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05.09.1996 gün ve 17/6 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

H. Rende

Prof.Dr.Hikmet RENDE

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans programında yapılmıştır.

Bu çalışma, Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd.Doç.Dr.Emine ÖZCAN yönetiminde yapılarak Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve himayelerini esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Emine ÖZCAN'a en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın bütün basamaklarında yardımda bulunan eşim Arş.Gör.Nazan KARAPINAR'a ve Öğr.Gör.Baki DEMİRTAŞ'a ayrıca yardımlarını gördüğüm Yrd.Doç.Dr.Hasalettin DELİGÖZ'e ve bazı analizlerin yapılmasında yardımcı olan Yrd.Doç.Dr.Ali İhsan PEKACAR'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof.Dr.Hasan ERDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Emin KARAPINAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR	IX
1.GİRİŞ	1
2.OKSİMLER	2
2.1.Oksimlerin İsimlendirilmesi, Yapıları ve Geometrik İzomerleri	2
2.2.Oksimlerin Eldesi	5
2.3.Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	5
2.4.Oksimlerin Kompleksleri	6
2.5.Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	8
3.KULLANILAN MADDE VE ALETLER	10
4.DENEYSEL BÖLÜM	11
4.1.Klor- <u>amphi</u> -glioksim Sentezi	11
4.2.Klor- <u>anti</u> -glioksim Sentezi	11
4.3.Ligandların ve Komplekslerin Eldesi	12
4.3.1.N(Anilini)amino- <u>amphi</u> -glioksim	12
4.3.1.1. N(Anilini)amino- <u>amphi</u> -glioksim'in Ni(II) Kompleksi	13
4.3.1.2. N(Anilini)amino- <u>amphi</u> -glioksim'in Co(II) Kompleksi	13
4.3.1.3. N(Anilini)amino- <u>amphi</u> -glioksim'in Cu(II) Kompleksi	13
4.3.2.N(Anilini)amino- <u>anti</u> -glioksim	14
4.3.2.1. N(Anilini)amino- <u>anti</u> -glioksim'in Ni(II) Kompleksi	14
4.3.2.2. N(Anilini)amino- <u>anti</u> -glioksim'in Co(II) Kompleksi	15
4.3.2.3. N(Anilini)amino- <u>anti</u> -glioksim'in Cu(II) Kompleksi	15

4.3.2.4. N(Anilinil)amino- <u>anti</u> -glioksim'in Cd(II) Kompleksi	15
4.3.3.N(4-Etilfenil)amino- <u>amphi</u> -glioksim	16
4.3.3.1.N(4-Etilfenil)amino- <u>amphi</u> -glioksim'in Ni(II) Kompleksi	16
4.3.3.2.N(4-Etilfenil)amino- <u>amphi</u> -glioksim'in Co(II) Kompleksi	17
4.3.3.3.N(4-Etilfenil)amino- <u>amphi</u> -glioksim'in Cu(II) Kompleksi	17
4.3.3.4.N(4-Etilfenil)amino- <u>amphi</u> -glioksim'in Cd(II) Kompleksi	17
4.3.4.N(4-Etilfenil)amino- <u>anti</u> -glioksim	18
4.3.4.1.N(4-Etilfenil)amino- <u>anti</u> -glioksim'in Ni(II) Kompleksi	18
4.3.4.2.N(4-Etilfenil)amino- <u>anti</u> -glioksim'in Co(II) Kompleksi	19
4.3.4.3.N(4-Etilfenil)amino- <u>anti</u> -glioksim'in Cu(II) Kompleksi	19
4.3.4.4.N(4-Etilfenil)amino- <u>anti</u> -glioksim'in Cd(II) Kompleksi	19
4.3.4.5.N(4-Etilfenil)amino- <u>anti</u> -glioksim'in Zn(II) Kompleksi	20
5.SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	21
6.EKLER	28
7.KAYNAKLAR	38
8.ÖZGEÇMİŞ	42

ÖZET

Bu çalışmada dört yeni amino-glioksim, N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim, N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim, N(Anilini)amino-amphi-glioksim ve N(Anilini)amino-anti-glioksim, amphi-klorglioksim, anti-klorglioksim ve değişik yapıda aromatik aminlerden sentezlenmiştir. Bunların Nikel(II), Kobalt(II), Bakır(II), Kadmiyum(II) ve Çinko(II) ile kompleksleri izole edildi.

Sonuç olarak 4 ligand ve 16 kompleks izole edilerek; ¹H-N.M.R., I.R. ve elementel analiz sonuçlarına göre yapıları aydınlatıldı.



ABSTRACT

In this study, four new substituted aminoglyoximes; N(4-Ethylphenyl)amino-amphi-glyoxime, N(4-Ethylphenyl)amino-anti-glyoxime, N(Anilini)amino-amphi-glyoxime and N(Anilini)amino- anti-glyoxime have been synthesized from amphi-Chloroglyoxime and anti-Chloroglyoxime and the corresponding aromatic amines. Their complexes with nickel(II), cobalt(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) have been isolated.

As a conclusion of above work 4 separate ligands and 16 complexes were isolated and their structural characters were determined employing, ¹H-NMR, IR, and elemental analytical technics.



ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil-5.1. amphi- ve anti-N-aminoglioksim genel formülü ile elde edilen dört yeni ligandın anti- ve amphi- formülleri
- Şekil-5.2. Dioksimlerin aldoksim ve amidoksim grupları
- Şekil-5.3. Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin stereo yapısı
- Şekil-5.4. Ligandların Co(II), Cd(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin izomer yapısı
- Şekil-5.5. Cd(II) kompleksinin stereo yapısı
- Şekil-5.6. Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerinin stereo yapısı
- Şekil-6.1. N(Anilil)amino-anti-glioksim ¹H-NMR spektrumu
- Şekil-6.2. N(Anilil)amino-anti-glioksim ¹H-NMR spektrumu (D₂O ilavesi)
- Şekil-6.3. N(Anilil)amino-amphi-glioksim ¹H-NMR spektrumu
- Şekil-6.4. N(Anilil)amino-amphi-glioksim ¹H-NMR spektrumu (D₂O ilavesi)
- Şekil-6.5. N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim ¹H-NMR spektrumu
- Şekil-6.6. N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim ¹H-NMR spektrumu (D₂O ilavesi)

TABLolar DİZİNİ

Tablo.I. Ligandların ve Komplekslerin Karakteristik I.R. Bantları

Tablo.II. Ligandların ve Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları

Tablo.III: Ligandların DMSO-d₆ da ¹H-NMR Spektrumları (ppm)



SİMGELER ve KISALTMALAR

DMSO	:Dimetilsülfoksit
DMF	:Dimetilformamid
B	:Baz
ml	:Mililitre
NMR	:Nükleer magnetik rezonans
IR	.İnfrared spektrometresi
DMG	:Dimetilglioksim
Pyr	:Pridin
Alkol	:Etanol
Eter	:Dietileter
D ₂ H ₂	:Dimetilglioksim

1. GİRİŞ

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte, gittikçe önem kazanmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri, teknikte, ilaç kimyasında boyarmadde olarak ve daha bir çok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde de yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için, bir veya birkaç yöntem kullanılabileceği gibi, denenmemiş yeni bir yöntem aramak da gerekebilir. Ancak, seçilecek yöntem ve teknik, elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır/1/.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanın günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması kompleksler “özellikle vic-dioksim kompleksleri” üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. vic-dioksim komplekslerinin vitamin B₁₂ ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini artırmıştır/2,3/.

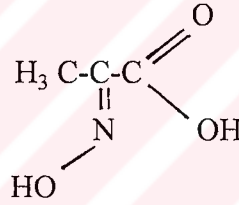
Oksimlerin sağlık alanında kullanılması son yıllarda giderek artmıştır. Bazı çalışmalarda oksimlerin analjezik (ağrı kesici) etkilerinin /4,5/ yanısıra lokal anestezi (uyuşturucu) etkilerinin de bulunduğu gösterilmiştir /6,7/. Oksimlerin çoğunun antimikrobiyal (bakteri öldürücü) etkilere sahip oldukları belirlenerek, antibiyotik olarak yararlanılmaktadır /8,9,10/. Bazı oksim türevlerinin parazit öldürücü etkiye sahip oldukları açıklanmıştır /11,12/. Aritmi (kalbin düzensiz çalışması) gibi bazı kalp hastalıklarında oksimlerden yararlanılmaktadır /13/. Göz içi tansiyonunu düşürmede oksim türevlerinin etkili oldukları tesbit edilmiştir /14,15/. Acil tedavi ünitelerinde, organofosforlu bileşik (böcek öldürücü maddeler) şikayeti ile gelen hastalar “atropin + oksim” ile tedavi edilmektedir /16,17,18/. Bazı tip psikiyatri hastalıklarında yine oksimlerden yararlanılmaktadır /19/.

2.OKSİMLER

2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi,Yapıları ve Geometrik İzomerleri

($R_1R_2C=NOH$) Oksi-imin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler, zayıf bazik karakterde ($>C=N-$) grubu ile zayıf asidik karakterli (-OH) grubunu ihtiva eden amfoter maddelerdir/3/.

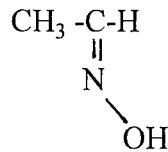
Oksim genel bir isimlendirilmez. Önceleri aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilirdi. Aseton oksim $[(CH_3)_2C=NOH]$, asetal oksim $(CH_3-CH=NOH)$, benzaldoksim $(C_6H_5-CH=NOH)$ v.b. gibi. Bugün ise, ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla, “hidroksiimino” eki ile isimlendirilmektedir/3/.



2-Hidroksiimino propiyonik asit

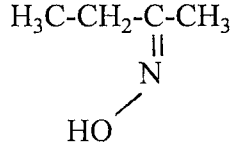
Oksimler (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R_1 ve R_2 (R_1 ve R_2 , aril, alkil, v.b.) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür ve genellikle, syn-, amphi- ve anti- ön ekleriyle adlandırılır/20/.

Asimetrik keton ve aldehit gruplarının ayırteilmesi gerekir. Aldehitlerde hidrojen ve oksijenlerin aynı tarafta olması durumunda syn- eki kullanılır .

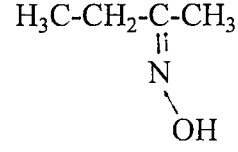


syn-Asetaldoksim

Asimetrik ketonlar ile ketoksim grupları bulunan oksimlerde bu ekler referans olarak alınan süstitüentün yerine göre seçilir.

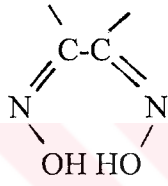


syn-Etilmetil ketoksim

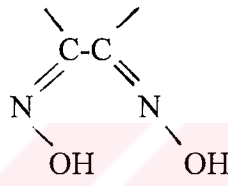


anti-Etilmetil ketoksim

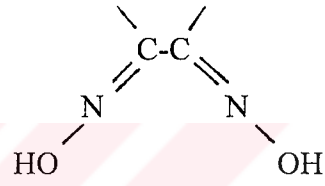
vic-Dioksimlerde ise bu ekler; -OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır /21/.



syn-



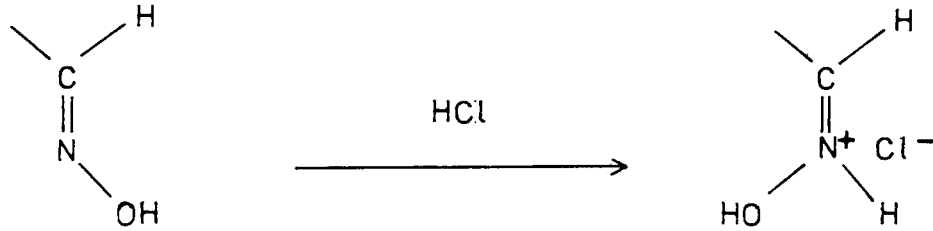
amphi-



anti-

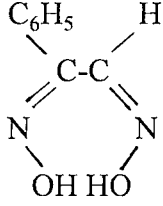
Çok sayıda aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bunların bir çoğu birbirlerine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0,5 ile 5 kcal/mol arasında değişir. İzomerizasyon ısıları yapılarına bağlıdır.

syn- ve amphi- izomerleri HCl ile reaksiyona girer ve anti- izomerlerinin hidroklorürleri teşekkül eder /20/.



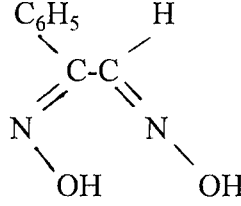
Genellikle vic-dioksim konfigürasyonlarında anti- formu amphi- formuna nazaran daha düşük enerjili yani daha karardır. Aynı zamanda anti- formlarının erime noktası

amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir/22/. Ancak bunun istisnaları da vardır /23/.



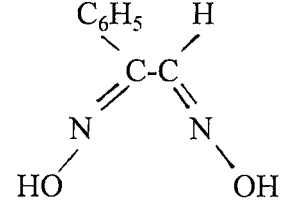
syn-Fenilglioksim

e.n: 170 °C



amphi-Fenilglioksim

e.n: 180 °C

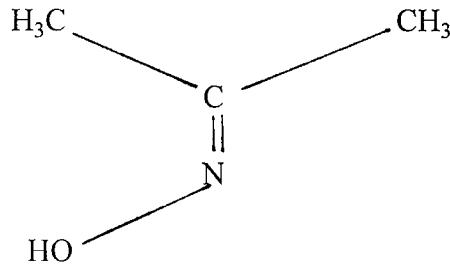


anti-Fenilglioksim

e.n: 166-168 °C

Oksimlerin zayıf asidik özellikleri vardır ve sulu NaOH' de çözünecek kuvvete sahiptir. Fakat CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pKa' sı 10-12 arasındadır/24/. anti-keto grubunun asit gücünü artırmasından dolayı anti-dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asitlerdir/25/. Glioksimlerde, pKa: 9 iken, dimetilglioksimlerde pKa: 10,7 civarındadır. Aminoglioksimlerde, R- grublarının yerine -NH₂ grubunun geçmesiyle molekülün bazikliğinin artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir/20,28/.

X-ışınları kristalografi metoduyla değişik oksim türevlerinin yapıları incelenmiş ve aşağıda görülen değerler aseton oksim için tayin edilmiştir/20/.



C=N :	1,29 Å
N-O :	1,36 Å
C-C (syn-) :	1,49 Å
C-C (anti-) :	1,55 Å
CNO :	111°
CCN (syn-) :	131°
CCN (anti-) :	113°

2.2. Oksimlerin Eldesi

vic-Dioksimlerin sentezi için klasik yöntem; anti-diketonların uygun bir çözücünde ve uygun bir baz yanında, hidroksilamin hidroklorür tuzu ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir/20/. Kloralhidrattan çıkılarak elde edilen anti-kloroglioksim ve amphi-kloroglioksim ile değişik amin türevlerinin reaksiyonu sonucu birçok vic-dioksim elde edilmiştir/23,26,27/.

Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği çok önemlidir. Reaksiyon hızının çözelti pH'sına bağlı olarak incelendiğinde nötral noktaya yakın bir yerde maksimum olduğu gözlenir/28/. Zor çözünen ketonların oksimlenmesinde hem baz hem de çözücü görevini piridin yapar/29,30/.

Aktif metilen grubuna sahip ketonların nitrolanmasıyla ketoksimler sentezlenebilir/31/. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle veya primer aminlerin yükseltgenmesiyle çeşitli oksimler üretilebilir/32/.

Oksimler; nitrolama yoluyla/33/, primer aminlerin H_2O_2 ile oksitlenmesiyle/34/, ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan/35/, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan/36,37/, ketonların (aseton) nitrozil klorür ile reaksiyonundan, klorometilglioksimin eldesi/38,39/, alkenlerin N_2O_3 ile muamelesinden, 1,2-hidroksilamino oksim/40/, aminoglioksimin eldesi/41/, alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle/34/, aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan/35/ ve 1,2-diaminlerle aminlere di-siyan-di-N-oksit katılmasıyla/42,43/ elde edilir.

2.3. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Kovalent yarıçap ve elektronegatiflik değerlerini göz önüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları (C=N) için 1.27 \AA , (N-O) için ise 1.44 \AA dir. Oksimlerde (C=N) bağı için ölçülebilen değerler genellikle $\pm 0,02 \text{ \AA}$ luk bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterir.

X-ışını difraksiyon çalışmaları yapılamayan oksimlerin yapısını aydınlatmak için IR ve 1H -NMR spektrumları geniş ölçüde yardımcı olur. Aldoksim ve ketoksimler için

karakteristik bantlar $3300-3130\text{ cm}^{-1}$ deki (OH), $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ deki (C=N) ve $1000-930\text{ cm}^{-1}$ deki (NO) titreşimleridir.

Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksimin (OH) grubuna ait gerilme titreşimi $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ de çıkar, bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasıdır. vic-Dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirine göre 3 farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. anti-Dioksimlerde (OH) grupları birbirine zıt doğrultularda yönlenmiştir/44/.

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde (C=N) bandı $1685-1650\text{ cm}^{-1}$ de görülürse de vic-dioksimlerde söz konusu bant 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. anti-glioksimlerde (C=N) titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir bant olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir.

Oksimlerde bir çift bağa komşu, (N-O) titreşimine tekabül eden N-O bandı $970-925\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı sübstituentlerin özelliğine göre değişir. Dimetilglioksimde 952 cm^{-1} , anti glioksimlerde 978 cm^{-1} , anti-diklorglioksimlerde ise 1000 cm^{-1} de görülür/44-48/.

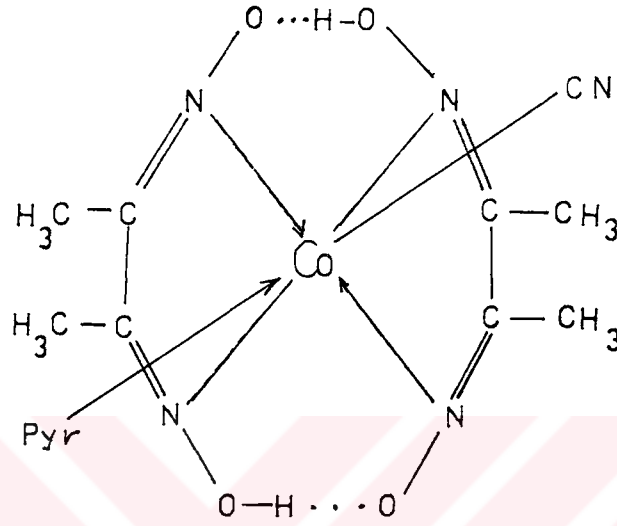
Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tesbit edilen (OH) kimyasal kaymaları $11.00-10.00\text{ ppm}$. arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde $12.50-11.00\text{ ppm}$. arasında değerler ölçülmüştür/49,50/.

2.4. Oksimlerin Kompleksleri

vic-Dioksimlerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler hakkında oldukça fazla çalışma vardır/45-52/.

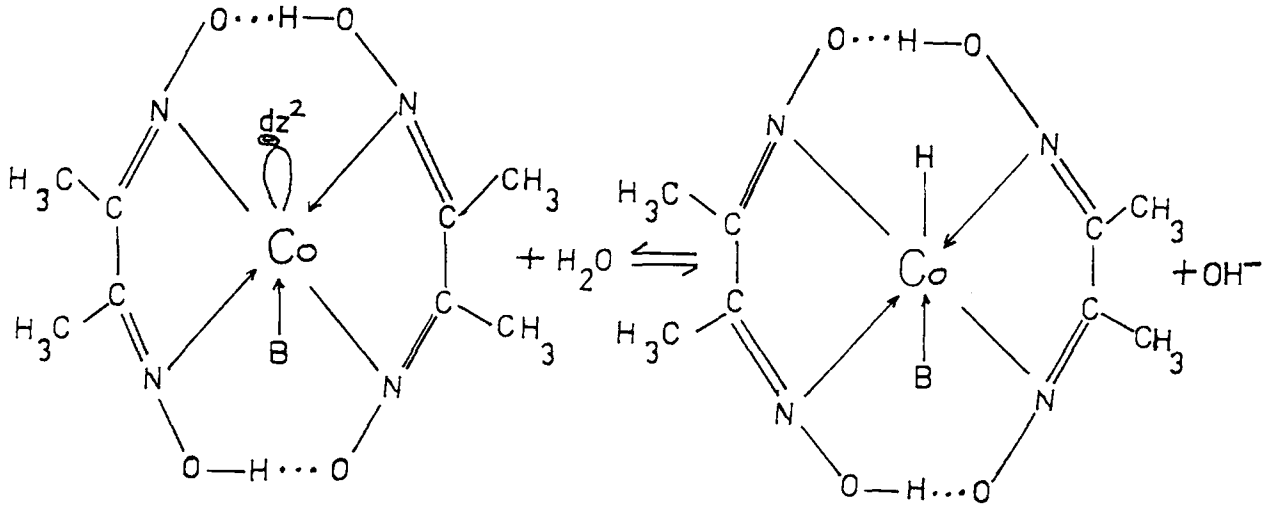
İlk defa 1905'de Tschugaeff/53/ tarafından nikel dimetilglioksim elde edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Yine Tschugaeff tarafından 1907'de DMG'in Co(III) ile verdiği kompleksin elde edilmesi ve daha sonra elde edilen vic-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için, model bileşik olarak kullanılması vic-dioksimlerin önemini daha da arttırmıştır/54/. Bu kompleksler Tschugaeff tarafından genel olarak $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$ şeklinde verilmiştir. Burada X, bir asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- , v.b.) ve B, bir bazdır (piridin, imidazol v.b.). Açık bir

formül verilmemesine rağmen, oktahedral tipinde oldukları anlaşılan bu kompleksler de, Co-X bağının reaksiyon verme yatkınlığına sahip olduğu ve daha sonraki çalışmalarda kobalt atomunun, aynen B₁₂ vitamini ve koenzim komplekslerinde olduğu gibi, beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir/55/..



Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması açısından bis(dimetilglioksim) kobalt kompleksi önem kazanarak üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Yukarıda görüldüğü gibi, iki dimetilglioksim molekülü, karedüzlem simetride bir molekül oluşturarak ve her bir dimetilglioksimin oksim grupları üzerinde bulunan hidrojenler, bir hidrojen köprüsü oluşturarak sağlam bir yapı meydana getirir. Bu yapı kompleksin kararlılığını o kadar yükseltir ki, kompleks bozulmadan kobalt atomu +1 değerliğine kadar indirgenebilir/55/. Böyle indirgenmiş kobalt içeren komplekse, B₁₂ vitaminine uygun olarak, “Kobaloksims” denilmektedir

Bu madde azot gazı altında, çözeltide mevcut olup indirgenmiş B₁₂ vitaminine “Vitamin B_{12s}” benzer reaksiyonlar verdiği gözlenmiştir. Yapıdaki kararlı Co-C bağı mümkün olabildiğinden, değişik gruplar bağlamak suretiyle bir dizi kompleks elde edilmiş ve bu komplekslerle yer değiştirme reaksiyonları yapılarak B₁₂ vitamini ve koenzimlerinin biyolojik mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.



+1 değerlikli kobalt ihtiva eden bu dioksim kompleksinin yapısı yukarıda görüldüğü gibi dz^2 orbitaline, serbest elektron çiftinden dolayı, bir protonu bağlamak mümkün olabilmektedir. Ancak, azot atmosferinde ve çözelti halinde elde edilebilen son kompleks diamagnetik olup, hava ile temasa gelir gelmez derhal paramagnetik Co(II) üzerinden diamagnetik Co(III) haline geçmektedir/55/.

Ayrıca, vic-dioksimleri tabii reçinelere fonksiyonel grup olarak bağlamak suretiyle elde edilen türevlerin kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilceği ve kromatografik olarak nükleosid ve nükleotidlerin ayrılmasında kullanılabilceği gösterilmiştir/56/.

2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Teknikte boya sanayinde ve biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılan ve antitümör etkisinden dolayı kanser araştırmalarında da önem kazanan vic-dioksimler ve stereoizomerleri gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Sağlık alanında oksimlerin kullanımının artması oksimleri daha da önemli hale getirmiştir. Literatürlerde az sayıda bulunan bu bileşiklere yeni ilaveler yapmak ve elde edilen vic-dioksimlerin ve komplekslerinin geometrik yapılarını açıklayarak bu alandaki çalışmalara faydalı olması bakımından, literatüre kazandırmak bu çalışmanın amacını oluşturmuştur.

Bunun için, klor-amphi-glioksim ve klor-anti-glioksim ile aromatik amin bileşiklerinden fenil hidrazin ve 4-Etilanilin'den yola çıkılarak N(4-Etilfenil)amino-

amphi-glioksim, N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim, N(Anilini)amino-amphi-glioksim, N(Anilini)amino-anti-glioksim ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen vic-dioksim ligandların yapıları; elementel analiz, IR ve ¹H-NMR değerlerine göre aydınlatılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen bu liganların, Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) ve Zn(II) metal tuzları ile kompleksleri izole edilip, IR ve elementel analiz yardımıyla açıklanmaya çalışılmıştır.



3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Maddeler: Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Carlo-Erba'dan temin edilmiştir.

Aletler:

-IR Spektrofotometresi: JASCO,FT/IR-300E Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-Niğde

-pH metre: WTW, pH.537 Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-Denizli

-¹H-N.M.R. Spektrofotometresi: TÜBİTAK-Enstrümantal Analiz Laboratuvarı Beşevler-ANKARA

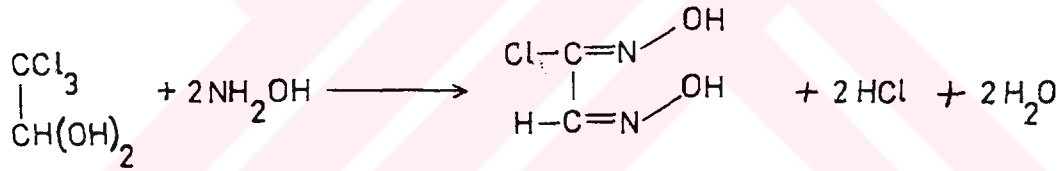
-Elementel Analizler: TÜBİTAK-Enstrümantal Analiz Laboratuvarı Beşevler-ANKARA

4.DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Klor-amphi-Gliksim Sentezi :

Literatürde bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir/43,57,58,59/.

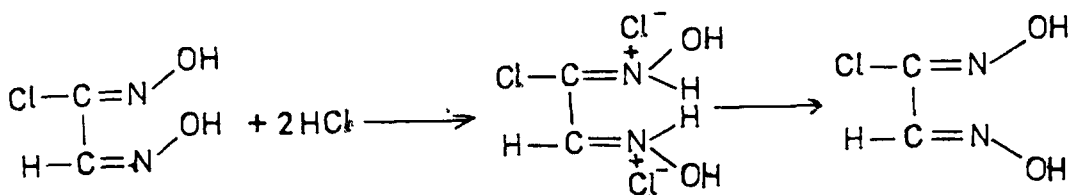
63 g (0,9 mol) $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 200 ml suda çözülür ve 48 g (0,45 mol) Na_2CO_3 ile nötralleştirilir. Bu çözeltiliye 50 g kloralhidrat katılarak bir gece kendi haline bırakılır. Derişik çözeltilide tabakalar halinde kristaller oluşur. Soğutmalı sirkülasyon pompası ve banyosu ile soğutulan çözeltiliye 54 g NaOH 'ın 100 ml sudaki çözeltisi damla damla çözeltili sıcaklığı -5°C 'ı aşmayacak şekilde ilave edilir. Soğutulan çözeltiliye 32 ml % 98 lik derişik H_2SO_4 damla damla ilave edilir. $\text{pH}=3,5$ civarında lapamsı kristal bir kütle oluşur. Oluşan madde süzülür, kurutulur, eterle muamele edildikten sonra klor amphi-gliksim, eter fazına alınır. Eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde renksiz kristaller oluşur. 60°C civarında sudan kristallendirilen madde uzun parlak kristaller verir. Bir mol kristal suyu taşıyan madde vakum desikatöründe kurutulur. Madde (4.1.) 150°C de gaz çıkararak bozunur.



4.2. Klor-anti-Gliksim Sentezi :

Literatürde bulunan bu madde aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır/43,57,58,59/.

29,5 g Klor-amphi-gliksim 190 ml % 36,5 lik HCl de çözülür. Çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzülür ve kurutulur. Bu madde (4.2.) $169-171^\circ\text{C}$ de bozunmaktadır.



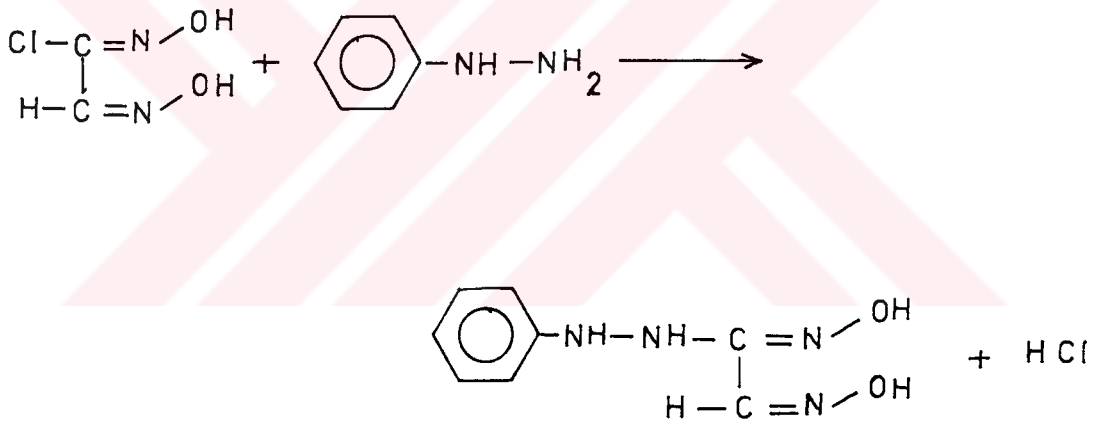
4.3.Ligandların ve Komplekslerin Eldesi:

Bu çalışmada klor-amphi-glioksim, klor-anti-glioksim ile aromatik aminler kullanılarak aşağıda isim ve numaraları verilen bileşikler (ligandlar) elde edilmiştir;

- 1) N(Anilini)amino-amphi-glioksim
- 2) N(Anilini)amino-anti-glioksim
- 3) N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim
- 4) N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim

Literatürde bulunmayan bu ligandlar ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri aşağıda belirtildiği şekilde sentezlenmiştir.

4.3.1. N(Anilini)amino-amphi-glioksim $C_8H_{10}N_4O_2$:



1,225 g (0,01 mol) klor-amphi-glioksim 30 ml 1:3 dietileter-petrol eteri karışımında çözülerek -10°C 'ye kadar soğutulur ve karıştırılarak taze distillenmiş 0,98 ml (0,01 mol) fenil hidrazinin etanoldeki çözeltisi ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra bir saat karıştırılan çözeltinin pH'sı 3,5-4,0 dolaylarındadır. Sarı renkte kristaller oluşur. Kristal haldeki ligand süzülerek petrol eteri ile yıkanır ve vakum desikatöründe kurutulur.

Verim : 1,94 g (%100), e.n.: 73°C

Etanol, DMSO, DMF, Dioksanda çözünür, su, CHCl_3 ve CCl_4 çözünmez.

4.3.1.1. N(Anilini)amino-amphi-glioksim'in Ni(II) Kompleksi ;

0,97 g (0,005 mol) N(Anilini)amino-amphi-glioksim, 30 ml 1:3 dietileter-petroleteri karışımında çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 1,19 g (0,005 mol) NiCl₂.6H₂O metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 3,5-4,0 olan pH %1'lik NaOH ile 5,5-6,0'ya kadar yükseltilir. 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması ve bir kısım eterin uzaklaşması için su banyosunda 30 dakika bekletilir.Çöken kompleks süzülür ve su ile yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

C₈H₁₃N₄O₄Ni : Koyu hardal renkli, Verim : 0,659 g (% 46), e.n.:160 °C (bozunma)

4.3.1.2. N(Anilini)amino-amphi-glioksim'in Co(II) Kompleksi ;

0,97 g (0,005 mol) N(Anilini)amino-amphi-glioksim, 30 ml 1:3 dietileter-petroleteri karışımında çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 1,19 g (0,005 mol) CoCl₂.6H₂O metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 3,5-4,0 olan pH %1'lik NaOH ile 5,5-6,0'ya kadar yükseltilir. 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması ve bir kısım eterin uzaklaşması için su banyosunda 30 dakika bekletilir.Çöken kompleks süzülür ve su ile yıkanır. Etüvde 60 °C'de kurutulur.

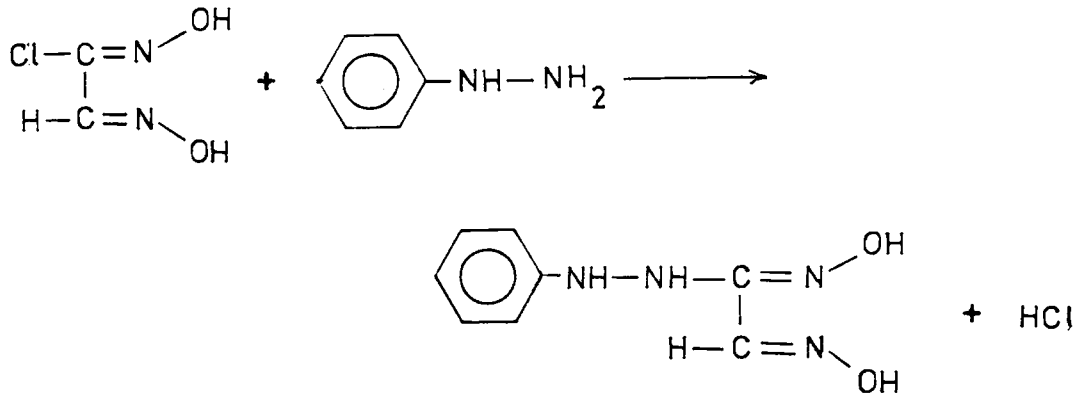
C₈H₁₃N₄O₄Co : Kahverengi, Verim : 1,425g (%99), e.n.:130 °C (bozunma)

4.3.1.3. N(Anilini)amino-amphi-glioksim'in Cu(II) Kompleksi ;

0,97 g (0,005 mol) N(Anilini)amino-amphi-glioksim, 30 ml 1:3 dietileter-petroleteri karışımında çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 0,85 g (0,005 mol) CuCl₂.2H₂O metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 3,5-4,0 olan pH %1'lik NaOH ile 5,5-6,0'ya kadar yükseltilir. 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması ve bir kısım eterin uzaklaşması için su banyosunda 30 dakika bekletilir.Çöken kompleks süzülür ve su ile yıkanır. Etüvde 60 °C'de kurutulur.

C₈H₁₃N₄O₄Cu : Siyah-yeşil renkte, Verim : 0,847 g (%58), e.n.: 128 °C (bozunma)

4.3.2. N(Anilinil)amino-anti-glioksim $C_8H_{10}N_4O_2$;



1,225 g (0,01 mol) klor-anti-glioksim 30 ml 1:1 dietil eter-diklor metan karışımında çözülerek -10°C 'ye kadar soğutulur ve karıştırılarak taze distillemiş 0,98 ml (0,01 mol) fenilhidrazinin 30 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra iki saat daha karıştırılır. $\text{pH}=3,5-4,0$ 'de çökelek oluşturabilmek için 50 ml diklormetan ilave edilir. Sarı renkte kristaller oluşur. Kristal haldeki ligand süzülerek diklor metan ile yıkanır ve vakum desikatöründe kurutulur.

Verim : 0,50 g (%25), e.n.: 186°C

Su, etanol, DMSO, DMF'de çözünür, CHCl_3 , CCl_4 ve dioksanda çözünmez.

4.3.2.1. N(Anilinil)amino-anti-glioksim'in Ni(II) Kompleksi ;

1,94 g (0,01 mol) N(Anilinil)amino-anti-glioksim, 30 ml 1:3 su-eter süspansiyonunda çözülür. Bu çözeltiliye karıştırılarak yavaş yavaş 1,19 g (0,005 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Metal tuzunun ilavesinden sonra 3,5-4,0'e düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5,0-5,5'e kadar yükseltilir. 15-20 dakika daha karıştırdıktan sonra kompleksin olgunlaştırılması için su banyosunda bir saat bekletilir. Çöken kompleks, süzülerek su ile yıkanır. Etüvde 100°C 'de kurutulur.

$[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]_2\text{Ni}$: Kiremit kırmızısı, Verim : 0,5167 g (%23), e.n.: 156°C (bozunma)

4.3.2.2. N(Anilini)amino-anti-glioksim'in Co(II) Kompleksi ;

1,94 g (0,01 mol) N(Anilini)amino-anti-glioksim 30 ml 1:3 su-eter süspansiyonunda çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 1,19 g (0,005 mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Metal tuzunun ilavesinden sonra 3,5-4,0'e düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5,0-5,5'e kadar yükseltilir. 15-20 dakika daha karıştırdıktan sonra kompleksin olgunlaştırılması için su banyosunda bir saat bekletilir. Çöken kompleks, süzülerek su ile yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

$[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Kahverengi, Verim : 0 504 g (%21), e.n.: 166 °C (bozunma)

4.3.2.3. N(Anilini)amino-anti-glioksim'in Cu(II) Kompleksi ;

1,94 g (0,01 mol) N(Anilini)amino-anti-glioksim 30 ml 1:3 su-eter süspansiyonunda çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 0,85 g (0,005 mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Metal tuzunun ilavesinden sonra 3,5-4,0'e düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5,0-5,5'e kadar yükseltilir. 15-20 dakika daha karıştırdıktan sonra kompleksin olgunlaştırılması için su banyosunda bir saat bekletilir. Çöken kompleks, süzülerek su ile yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

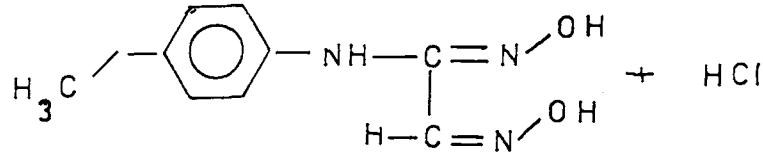
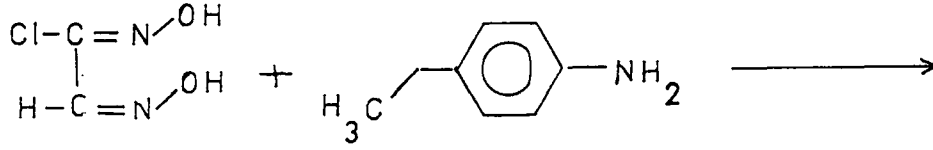
$[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]_2\text{Cu}$: Siyah, Verim : 0,946 g (%42), e.n.: 146 °C (bozunma)

4.3.2.4. N(Anilini)amino-anti-glioksim'in Cd(II) Kompleksi ;

1,94 g (0,01 mol) N(Anilini)amino-anti-glioksim, 30 ml 1:3 su-eter süspansiyonunda çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 1,09 g (0,005 mol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Metal tuzunun ilavesinden sonra 3,5-4,0'e düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5,0-5,5'e kadar yükseltilir. 15-20 dakika daha karıştırdıktan sonra kompleksin olgunlaştırılması için su banyosunda bir saat bekletilir. Çöken kompleks, süzülerek su ile yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

$[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Beyaz, Verim : 2,49 g (%93), e.n.: 282 °C (bozunma)

4.3.3.N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim $C_{10}H_{13}N_3O_2$;



1,225 g (0,01 mol) klor-amphi-glioksim 15 ml dietileterde çözülür. Karıştırılarak damla damla taze distillenmiş 1,25 ml (0,01 mol) 4-etilanilin 15 ml dietileterdeki çözeltisi ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra pH=3,0-3,5'den trietilamin ile pH=4,5-5,0'e kadar yükseltilir. Çökmeye başlayan ligand çökme tamamlandıktan sonra süzülür ve petrol eteri ile yıkanan çökelek beyaz kristaller halinde elde edilir. Vakumda kurutulur.

Verim : 1,37 g (%66), e.n.: 97 °C

Su, etanol, CHCl_3 , DMSO, DMF ve dioksanda çözünür, CCl_4 'de çözünmez.

4.3.3.1. N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim'in Ni(II) Kompleksi ;

1,035 g (0,005 mol) N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim 30 ml 1:1 alkol-su karışımında çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 1,19 g (0,005 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 4,5-5,0 olan ligand çözeltisinin pH'sı , metal tuzunun ilavesiyle 3,5-4,0'e kadar düşer. Düşen pH alkollü KOH ile pH 6'ya kadar yükseltilir. Su ile çökeltilmeye başlanan kompleks 15-20 dakika su banyosunda bekletilerek kompleksin tamamen çökmesi sağlanır. Çöken kompleks süzülerek su ile yıkanır. Etüvde 60 °C'de kurutulur.

$C_{10}H_{16}N_3O_4Ni$: Koyu hardal rengi, Verim : 1,146 g (%76), e.n.:105 °C (bozunma)

4.3.3.2. N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim'in Co(II) Kompleksi ;

1,035 g (0,005 mol) N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim 30 ml 1:1 alkol-su karışımında çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 1,19 g (0,005 mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Metal tuzunun ilavesiyle pH 5,0'de çökmeye başlayan kompleks, 15-20 dakika su banyosunda bekletilerek, kompleksin tamamen çökmesi sağlanır. Çöken kompleks süzülerek su ile yıkanır. Etüvde 60 °C'de kurutulur.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4\text{Co}$: Kahverengi Verim : 0,808 g (%54), e.n.:157 °C (bozunma)

4.3.3.3. N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim'in Cu(II) Kompleksi ;

1,035 g (0,005 mol) N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim 30 ml dietileterde çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 0,85 g (0,005 mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 4,5-5,0 olan ligand çözeltisinin pH'sı , metal tuzunun ilavesiyle 3,5-4,0'a kadar düşer. Ortamın pH'ı alkollü KOH ile pH 6'ya kadar yükseltilir. Çökmeye başlayan kompleks, 15-20 dakika su banyosunda bekletilerek, kompleksin tamamen çökmesi sağlanır. Çöken kompleks süzülerek su ile yıkanır. Etüvde 60 °C'de kurutulur.

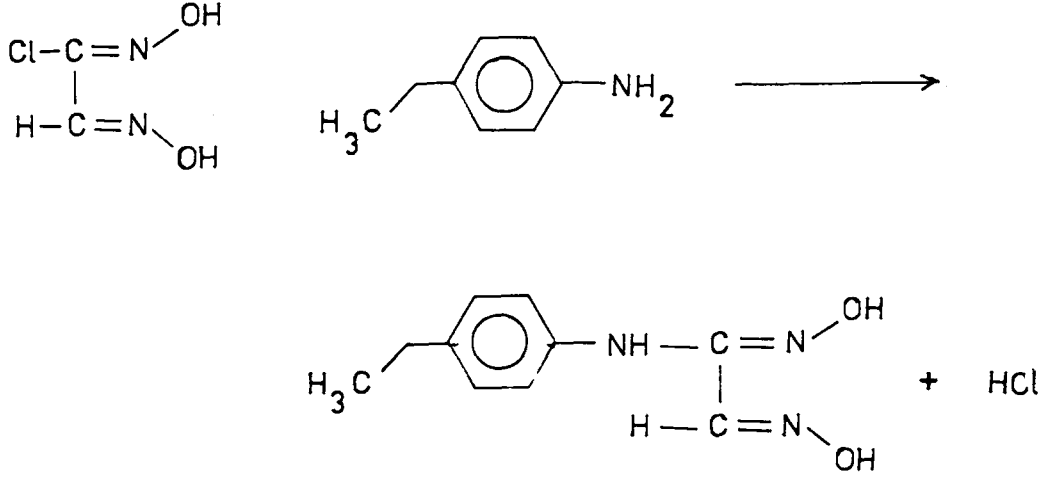
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cu}$: Koyu-kahve, Verim : 0,972 g (%64), e.n.:108 °C (bozunma)

4.3.3.4. N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim'in Cd(II) Kompleksi

1,035 g (0,005 mol) N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim 30 ml 1:1 alkol-su karışımında çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 1,09 g (0,005 mol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 4,5-5,0 olan ligand çözeltisinin pH'sı , metal tuzunun ilavesiyle 3,5-4,0'a kadar düşer. Düşen pH alkollü KOH ile pH 9'a kadar yükseltilir. Su ile çöktelmeye başlanan kompleks 15-20 dakika su banyosunda bekletilerek, kompleksin tamamen çökmesi sağlanır. Çöken kompleks süzülerek su ile yıkanır. Etüvde 60 °C'de kurutulur.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cd}$: Sarı, Verim : 1,762 g (%99), e.n.:120 °C (bozunma)

4.3.4. N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim $C_{10}H_{13}N_3O_2$;



1,225 g (0,01 mol) klor-anti-glioksim 15 ml dietileterde çözülür. Karıştırılarak damla damla taze distillenmiş 1,25 ml (0,01 mol) 4-etil anilinin 15 ml alkoldeki çözeltisi ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra bir saat daha karıştırmaya devam edilir. pH 3,0-3,5'dan alkollü KOH ile ligand çökünceye kadar (pH=4,0-4,5'e kadar) ilave edilir. Çöken beyaz renkli ligand süzülerek, petrol eterinde yıkanır. Vakum desikatöründe kurutulur.

Verim : 0,45 g (%21) , e.n.: 182 °C (bozunma)

Su'da çözünür, DMSO,DMF ve CCl₄'de az çözünür, CHCl₃'de çözünmez.

4.3.4.1 N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim'in Ni(II) Kompleksi;

2,07 g (0,01 mol) N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim, 30 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye karıştırılarak yavaş yavaş 1,19 g (0,005 mol) NiCl₂.6H₂O metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 4,0-4,5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzunun ilavesinden sonra 3,0-3,5 civarına kadar düşer. Ortamın pH'ı %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5,5-6,0'a kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su ile yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

[C₁₀H₁₂N₃O₂]₂Ni : Kiremit kırmızısı, Verim : 0,915 g (%39), e.n.: 250 °C (bozunma)

4.3.4.2. N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim'in Co(II) Kompleksi;

2,07 g (0,01 mol) N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim, 30 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 1,19 g (0,005 mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 4,0-4,5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzunun ilavesinden sonra 3,0-3,5 civarına kadar düşer. Ortamın pH'ı %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5,5-6,0'a kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su ile yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{Co}$: Koyu-kahve, Verim : 1,01 g (%43), e.n.: >300 °C

4.3.4.3. N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim'in Cu(II) Kompleksi;

2,07 g (0,01 mol) N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim, 30 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 0,85 g (0,005 mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 4,0-4,5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzunun ilavesinden sonra 3,0-3,5 civarına kadar düşer. Ortamın pH'ı %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5,5-6,0'a kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su ile yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{Cu}$: Siyah, Verim : 2,37 g (%99), e.n.: 152 °C (bozunma)

4.3.4.4. N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim'in Cd(II) Kompleksi;

1,035 g (0,005 mol) N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim, 30 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 1,09 g (0,005 mol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 4,0-4,5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzunun ilavesinden sonra 3,0-3,5 civarına kadar düşer. Ortamın pH'ı %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5,5-6,0'a kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su ile yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Açık sarı, Verim : 1,423 g (%80), e.n.: 189 °C (bozunma)

4.3.4.5. N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim'in Zn(II) Kompleksi;

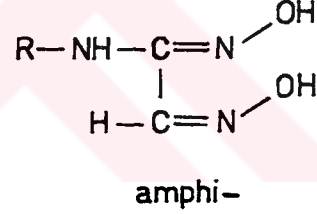
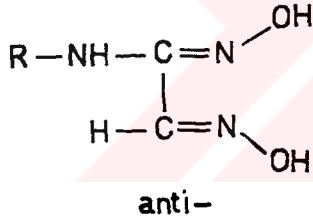
2,07 g (0,01 mol) N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim, 30 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye karıştırılarak yavaş yavaş 0,86 g (0,005 mol) $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ metal tuzunun sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 4,0-4,5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzunun ilavesinden sonra 3,0-3,5 civarına kadar düşer. Ortamın pH'ı %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5,5-6,0'a kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su ile yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

$[C_{10}H_{12}N_3O_2]_2Zn \cdot 2H_2O$: Açık krem, Verim : 1,308 g (%51), e.n.: 132°C (bozunma)

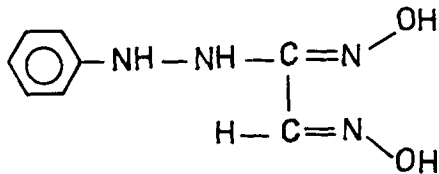
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ :

Monoklor-amphi-glioksim literatürde belirtildiği gibi %40 verimle elde edilir/43,57,58,59/. 150 °C'de gaz çıkararak bozunan maddenin yapısı önceden aydınlatılmıştır. Monoklor-amphi-glioksimdeki %40 verim -10 °C'nin üzerine çıkılmadan (-5 °C'nin üzerine çıktığı zaman disiyan-di-N-oksit radikali hızlı bir şekilde bozunmaya uğrayarak, patlayabilir) %60 verimle elde edilmiştir. Literatürde ifade edildiği gibi, monoklor-amphi-glioksim derişik HCl ile monoklor-anti-glioksim haline dönüştürülmüştür/43,57,58,59/.

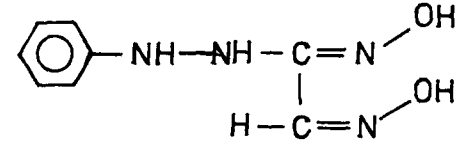
Bu çalışmada sentezlenen klor-amphi-glioksim ve klor-anti-glioksim ile fenilhidrazin ve 4-etilanilin kullanılarak literatürde bulunmayan dört yeni vic-dioksim bileşigi; N(Anilinin)amino-amphi-glioksim N(Anilinin)amino-anti-glioksim, N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim ve N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim sentezlendi. Elde edilen ligandlar, ¹H-NMR, IR ve elementel analizle aydınlatılmaya çalışılmıştır.



amphi- ve anti-N-aminoglioksimin genel formülü



N(Anilinin)amino-anti-glioksim



N(Anilinin)amino-amphi-glioksim

N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksimN(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim

Şekil-5.1. anti- ve amphi- amino glioksimin genel formülü ile elde edilen dört yeni ligandın formülleri

Tablodaki $^1\text{H-NMR}$ değerlerini incelediğimizde N(Anilnil)amino-amphi-glioksim'in (O-H) protonları 12,28-12,48 ppm, N(Anilnil)amino-anti-glioksim'in (O-H) protonları 10,15 ve 10,60 ppm, N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim'in (O-H) protonları 12,25-12,45 ppm'lerde kimyasal kayma değerleri göstermektedir.

N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim'in organik çözücülerde yeterli çözünürlüğü olmadığı için $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamamıştır.

N(Anilnil)amino-anti-glioksim ve N(Anilnil)amino-amphi-glioksim'in oksim gruplarına komşu (N-H) protonları 8,30 ppm civarında tesbit edilirken, N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksimde bu pik 4,60 ppm'de gözlenmiştir. Sonuçların literatürdeki benzerleriyle uyum içinde olması ligandların şekil-5.1.'deki gibi yapıda olduğunu gösterir. Çözeltiye D_2O ilave edildiğinde oynak protonlar döteryum ile yer değiştirerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kaybolan bantların (O-H) ve (N-H) protonlarına ait oldukları kesin olarak belirlenmiştir(Ekler:Şekil-6.2., 6.4., 6.6.). N(Anilnil)amino-anti- ve amphi-glioksim bileşiklerinin aromatik halkaya bağlı hidrazin grubuna ait diğer NH protonlarının sinyalleri de 3,35 ppm'de gözlenmiştir. N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim ligandında $(-\text{CH}_3)$ kimyasal kayma değeri 1,10 ppm de triplet, $(-\text{CH}_2-)$ 2,50 ppm de quartet kimyasal kayma değerleri göstermektedir.

Ligandlar asimetric bir dioksim olduğundan oksim gruplarından bir tanesi aldoksim ikincisi ise amidoksimdir. Oksim protonlarına ait piklerden düşük manyetik alanda görülen pik (12,48 , 10,60 , 12,45 ppm) amidoksim protonuna aittir. Yüksek alanda görülen pik ise (12,28 , 10,15 , 12,25 ppm) aldoksimin (O-H) protonunu temsil etmektedir.

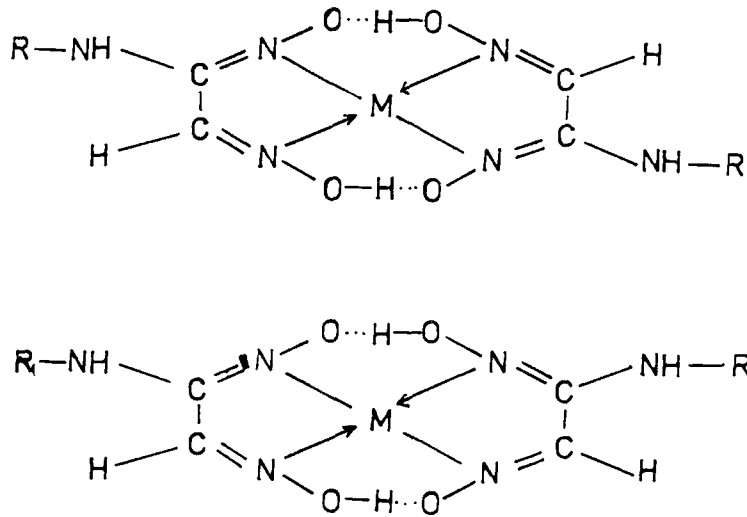


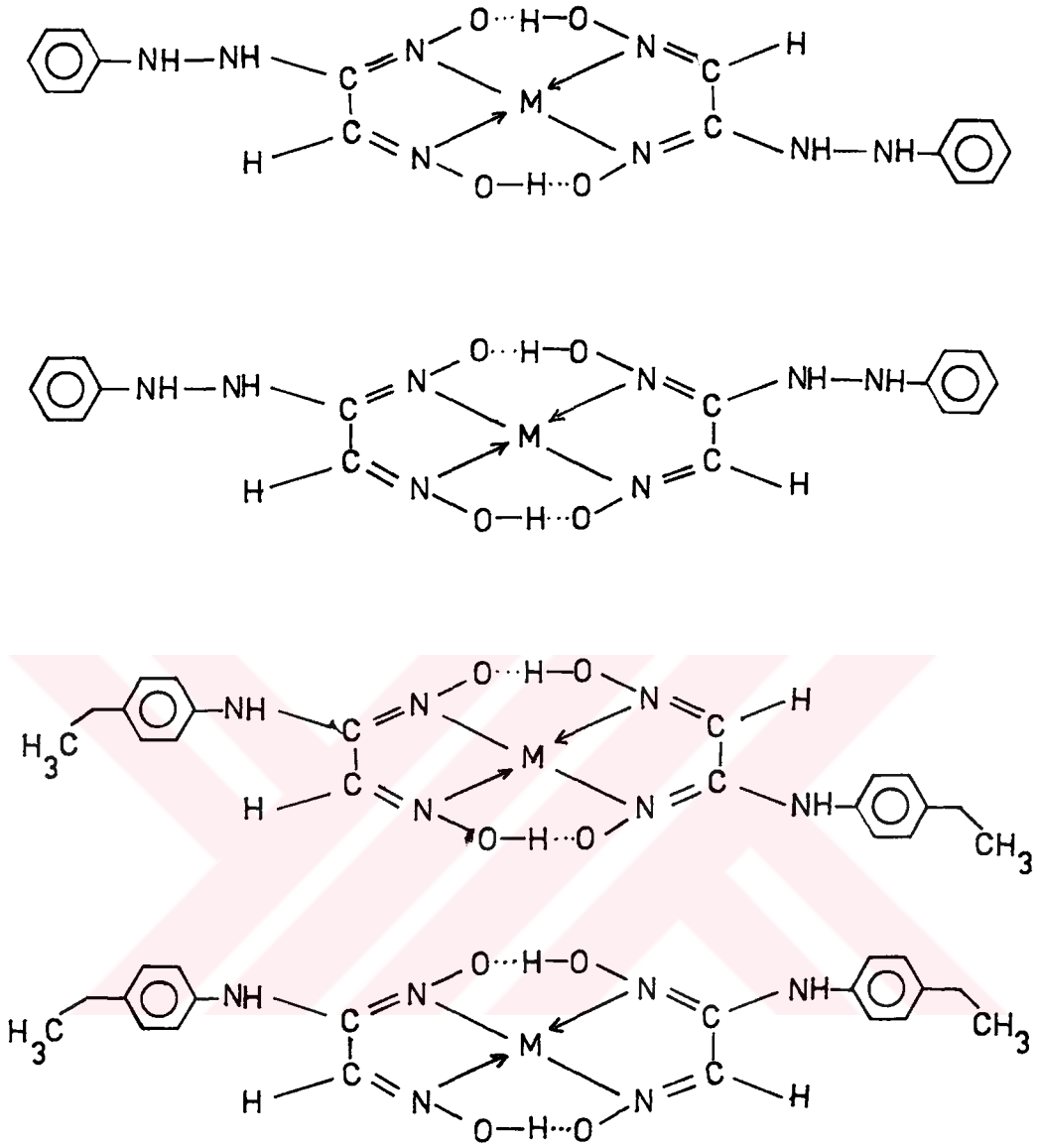
Şekil-5.2.Dioksimlerin, aldoksim ve amidoksim grupları

Ligandların IR spektrumları da tablo.I.'de görüldüğü gibi N-H gerilme titreşimleri 3600-3640 cm^{-1} civarında ortaya çıkmıştır. N-O-H bantları ise 3300-3340 cm^{-1} arasında görülmüştür. Bu değerler aminoglioksimler için ölçülen değerlerle uyum göstermektedir/44/. -C=N- bantları 1595-1610 cm^{-1} ve N-O 910-905 cm^{-1} civarında görülmektedir.

Sentezi yapılan 4 ayrı aminoglioksim ligandlarının Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerin çözünürlükleri yeterli olmadığı için $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamamıştır. Yapılarının aydınlatılmasında IR ile elementel analiz sonuçlarından faydalanılmıştır.

Komplekslerin elementel analizleri ve IR spektrum sonuçlarına göre anti formunda üç değişik yapıda kompleks olduğunu göstermektedir. Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri kare düzlem yapıya sahiptirler, metal/ligand oranı 1/2 şeklindedir/3,22,26,27,36/ (Şekil-5.3.).



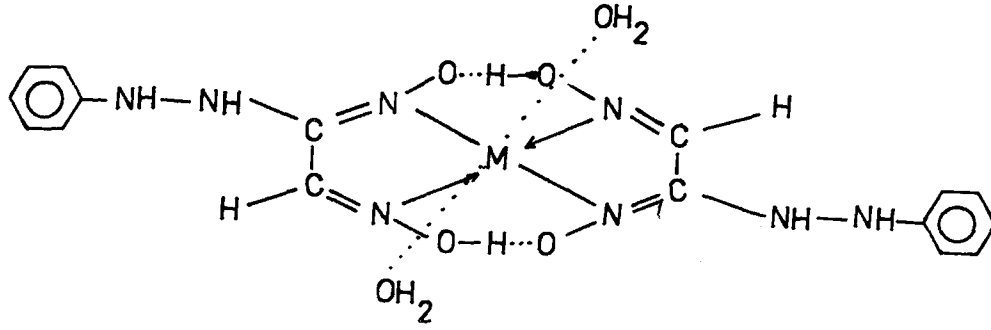


M = Ni(II) ve Cu(II)

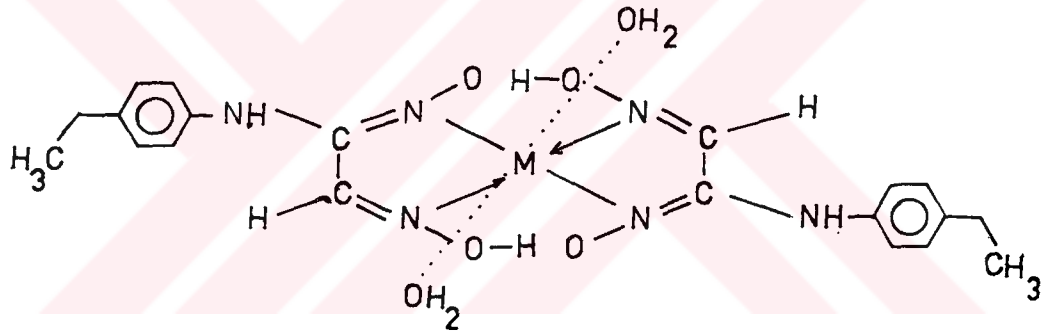
Şekil-5.3.Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin stereo yapıları

Dimetiloksimato Ni(II) komplekslerinde çok iyi bilinen 5 üyeli şelat yapı oluşmaktadır. Metal iyonu oksim gruplarının (N) atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Ayrıca iki dioksim molekülünden birer proton kopması sonucu iki (O-H⁺O) köprüsü olmuştur. Sentezi yapılan komplekslerde zayıf (O-H⁺O) titreşimleri 1735-1800 cm⁻¹ civarında görülmüştür. Ayrıca bu ligandların yaklaşık 1610-1620 cm⁻¹ de görülen

C=N titreşim bantları kompleks oluşturulduktan sonra $20-80\text{ cm}^{-1}$ kadar düşük enerji seviyesine kayması kompleksin N,N- üzerinden koordine olduğunu gösterir /22,27,30,36,37/.



M ; Co(II), Cd(II)

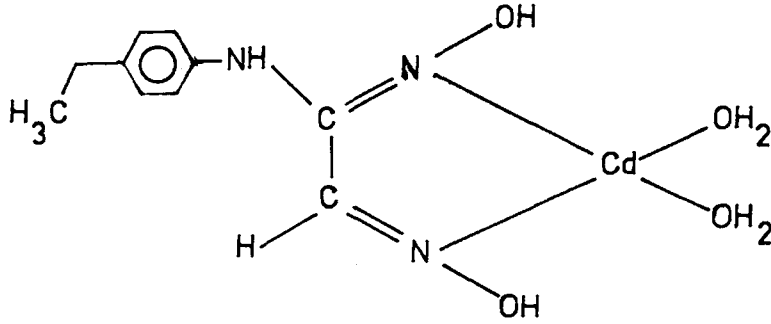


M ; Zn(II)

Şekil-5.4.Ligandların Co(II), Cd(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin izomer yapısı

Şekil-5.4.'de ligandların Co(II), Cd(II) ve Zn(II) metal komplekslerinde Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinden farklı olarak oktahedral bir yapının ortaya çıktığı elementel analiz ve IR verilerinden anlaşılmıştır. Burada kare düzlemsel N,N- şelatı oluşturan vic-dioksimlerden başka iki su molekülünün aksial pozisyonlarda bağlanmaktadır. IR spektrumlarında $3300-3380\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen geniş band koordinasyona giren su moleküllerinin varlığını doğrulamaktadır. Bu bileşikler etüvde $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 12 saat kadar kurutulduktan sonra ilgili bantların (O-H) şiddetinin azalmaması suyun merkez atomla koordinasyon yaptığını doğrulamaktadır.

Diğer anti formlarındaki metal komplekslerinden farklı olan N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim'in Cd(II) kompleksi (Şekil-5.5.) IR ve elementel analiz sonuçlarından faydalanılarak yapısı aydınlatılmıştır.

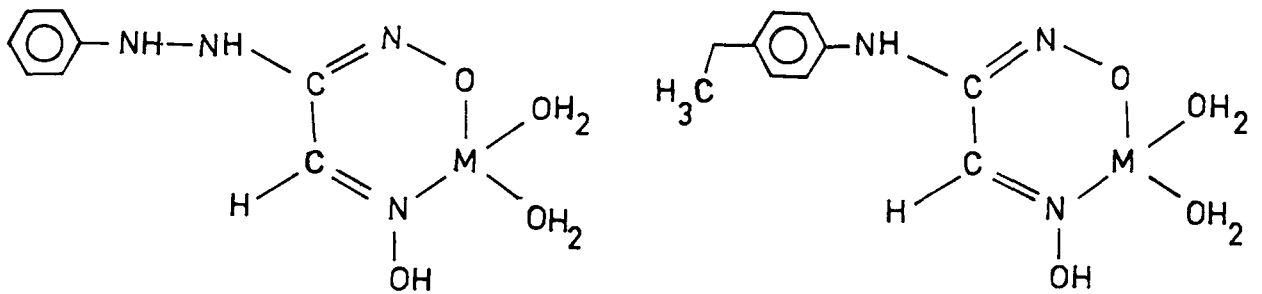


Şekil-5.5.Cd(II) kompleksinin stereo yapısı

Komplekslerin, U.V.-visible spektrumları incelendiğinde yalnız yük transfer bandlarının görülebileceği anlaşılmaktadır. Komplekslerin çözünürlükleri az olduğu için d-d' geçişleri tesbit edilememiş ve dolayısıyla yapılarını tayin etmek için U.V.-visible spektrumlarından tam olarak faydalanılmamıştır.

Sentezi yapılan N(Anilini)amino-amphi-glioksim ve N(4-Etilfenil)amino-amphi-glioksim ligandlarının Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerin çözünürlükleri yeterli olmadığı için ¹H-NMR spektrumları alınamamıştır. Yapıların aydınlatılmasında IR ve elementel analiz sonuçlarından faydalanılmıştır.

Komplekslerin elementel analizleri, tek yapıda kompleks olduğunu göstermektedir. Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerinin metal/ligand oranı 1:1 şeklinde görülmektedir.



Şekil-5.6. Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerinin stereo yapısı

Komplekslerin, U.V.-visible spektrumları incelendiğinde yalnız yük transfer bandlarının görülebileceği anlaşılmıştır. Komplekslerin çözünürlükleri az olduğu için d-d¹ geçişleri tesbit edilememiş ve dolayısıyla yapılarını tayin etmek için U.V.-visible spektrumlarından tam olarak faydalanılmamıştır.





6. EKLER

Tablo-I. Ligandların ve Komplekslerin Karakteristik I.R. Bantları

Tablo-II. Ligandların ve Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları

Tablo-III. Ligandların $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Ligandların $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Grafikleri

Tablo-1. Ligandların ve Komplekslerinin Karakteristik I.R. Bantları (cm⁻¹) (KBr Pellet)

o	Bileşikler	N-H	O-H	C-H		O-H...O	C=N	N-O	C=C	C-C
				alif.	arom.					
1	amphi -C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	3640	3340	2920	3035	-	1620	900	1500	1450
	C ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Ni	3680	3280	2920	3035	-	1600	900	1480	1450
	C ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Co	3640	3320	2920	3035	-	1600	905	1490	1450
	C ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Cu	3640	3320	2920	3035	-	1600	905	1500	1450
2	anti - C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	3600	3300	2920	3035	-	1610	910	1540	1450
	(C ₈ H ₉ N ₄ O ₂) ₂ Ni	3620	-	2920	3035	1800	1600	905	1540	1450
	(C ₈ H ₉ N ₄ O ₂) ₂ Co.2H ₂ O	3620	3280	2920	3035	1745	1600	900	1500	1450
	(C ₈ H ₉ N ₄ O ₂) ₂ Cu	3640	-	2920	3035	1765	1600	905	1500	1450
	(C ₈ H ₉ N ₄ O ₂) ₂ Cd.2H ₂ O	3640	3300	2920	3035	1750	1600	910	1520	1450
3	amphi -C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂	3640	3320	2920	3035	-	1620	910	1540	1455
	C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₄ Ni	3640	3300	2920	3035	-	1600	905	1495	1450
	C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₄ Co	3640	3320	2920	3035	-	1600	905	1495	1450
	C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₄ Cu	3640	3280	2920	3035	-	1600	905	1495	1450
	C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₄ Cd	3640	3280	2920	3035	-	1600	905	1500	1450
4	anti -C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂	3640	3320	2920	3035	-	1620	905	1500	1450
	(C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₂) ₂ Ni	3320	-	2920	3035	1735	1595	910	1490	1450
	(C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₂) ₂ Co	3640	-	2920	3035	1740	1540	905	1495	1450
	(C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₂) ₂ Cu	3700	-	2920	3035	1750	1600	905	1495	1450
	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂ Cd.2H ₂ O	3680	3320	2920	3035	-	1595	905	1495	1450
	(C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₂) ₂ Zn.2H ₂ O	3380	3380	2920	3035	1740	1600	905	1495	1450

Tablo-II. Ligandların ve Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları:

L. No	Bileşikler	% Hesaplanan (Bulunan)		
		C	H	N
1	<u>amphi</u> -C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	49,46 (49,67)	5,19 (4,88)	28,86 (28,24)
	C ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Ni	33,37 (32,14)	4,55 (3,96)	19,46 (18,82)
	C ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Co	33,35 (33,61)	4,55 (4,29)	19,14 (19,33)
	C ₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Cu	32,82 (33,30)	4,48 (3,71)	19,14 (19,10)
2	<u>anti</u> - C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	49,46 (48,64)	5,19 (5,18)	28,86 (29,30)
	(C ₈ H ₉ N ₄ O ₂) ₂ Ni	43,18 (43,83)	4,08 (3,84)	25,18 (25,08)
	(C ₈ H ₉ N ₄ O ₂) ₂ Co.2H ₂ O	39,93 (40,79)	4,61 (3,93)	23,28 (22,74)
	(C ₈ H ₉ N ₄ O ₂) ₂ Cu	42,75 (42,29)	4,04 (3,97)	24,95 (24,71)
	(C ₈ H ₉ N ₄ O ₂) ₂ Cd.2H ₂ O	35,93 (35,77)	4,15 (3,87)	20,95 (20,94)
	3	<u>amphi</u> -C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂	59,96 (59,04)	6,32 (5,57)
C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₄ Ni		39,91 (43,55)	5,36 (5,34)	13,96 (13,81)
C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₄ Co		39,88 (38,15)	5,35 (4,63)	13,95 (14,08)
C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₄ Cu		39,28 (41,00)	5,27 (4,88)	13,74 (13,42)
C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₄ Cd		33,87 (36,81)	4,55 (4,04)	11,85 (11,70)
4		<u>anti</u> -C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂	59,96 (59,01)	6,32 (6,11)
	(C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₂) ₂ Ni	50,99 (51,35)	5,13 (4,91)	17,84 (17,65)
	(C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₂) ₂ Co	50,96 (49,64)	5,13 (4,50)	17,83 (16,00)
	(C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₂) ₂ Cu	50,47 (48,56)	5,08 (4,86)	17,66 (15,71)
	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂ Cd.2H ₂ O	33,77 (33,60)	4,82 (3,14)	11,81 (11,30)
	(C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₂) ₂ Zn.2H ₂ O	46,86 (47,79)	5,51 (5,46)	16,42 (16,32)

Tablo-III. Ligandların DMSO-d₆ da ¹H-NMR Spektrumları (ppm)

No	Bileşikler	O-H ^c	O-H ^c	NH-C=	H _{arom.}	Ar-NH	=CH	-CH ₃	-CH ₂
1	<u>amphi</u> -C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	12,48 _b s, 1H	12,28 _b s, 1H	8,30 _b d, 1H	7,93-6,45 d, 5H	3,35 d, 1H	7,35 s, 1H	-	-
2	<u>anti</u> -C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	10,60 _b s, 1H	10,15 _b s, 1H	8,30 _b d, 1H	6,90-7,05 d, 5H	3,35 d, 1H	7,30 s, 1H	-	-
3	<u>amphi</u> -C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂	12,45 _b s, 1H	12,25 _b s, 1H	-	6,50-6,85 q, 4H	4,60 s, 1H	8,30 s, 1H	1,10 t, 3H	2,50 m, 2H

a: D₂O ilavesiyle kaybolan pikler

b: Broad (geniş yayvan) pik

c: 1.OH amidoksim , 2.OH aldoksim protonuna aittir.

d: dublet

q: quartet

t: triplet

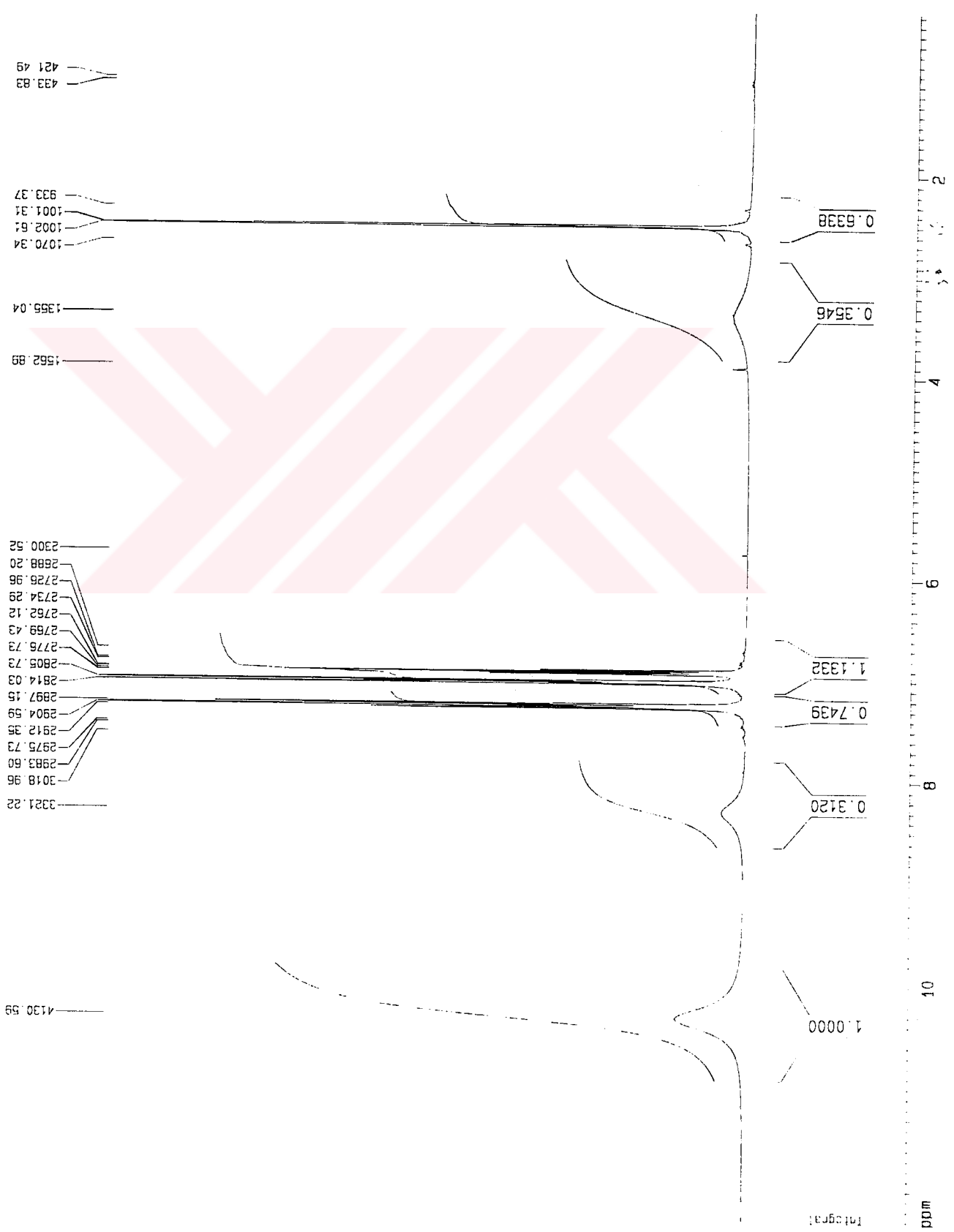
sample: 10

Current Data Parameters
 NAME 9600461
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 960712
 Time 10.42
 PULPROG zg30
 SOLVENT DMSO
 AQ 2.9493001 sec
 FIDRES 0.169542 Hz
 DW 90.0 usec
 RG 181
 NUCLEUS off
 D1 1.0000000 sec
 P1 9.8 usec
 DE 4.5 usec
 SF01 400.1327650 MHz
 SWH 5595.56 Hz
 TD 32768
 NS 16
 DS 2

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 12.337 ppm
 F1 4936.24 Hz
 F2P 0.364 ppm
 F2 145.62 Hz
 PPMCM 0.54421 ppm/
 HZCM 217.75543 Hz/c



Sample: 10 (D2O exchange)

3144.86
2994.91
2923.42
2922.19
2914.99
2907.69
2834.74
2802.25
2794.91
2787.48
2770.33
2761.88
2690.13
2683.33
2207.71
1686.17
1518.64
1070.16
1043.43
1003.37
1001.78
933.54
416.63

Current Data Parameters
NAME 9600461
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

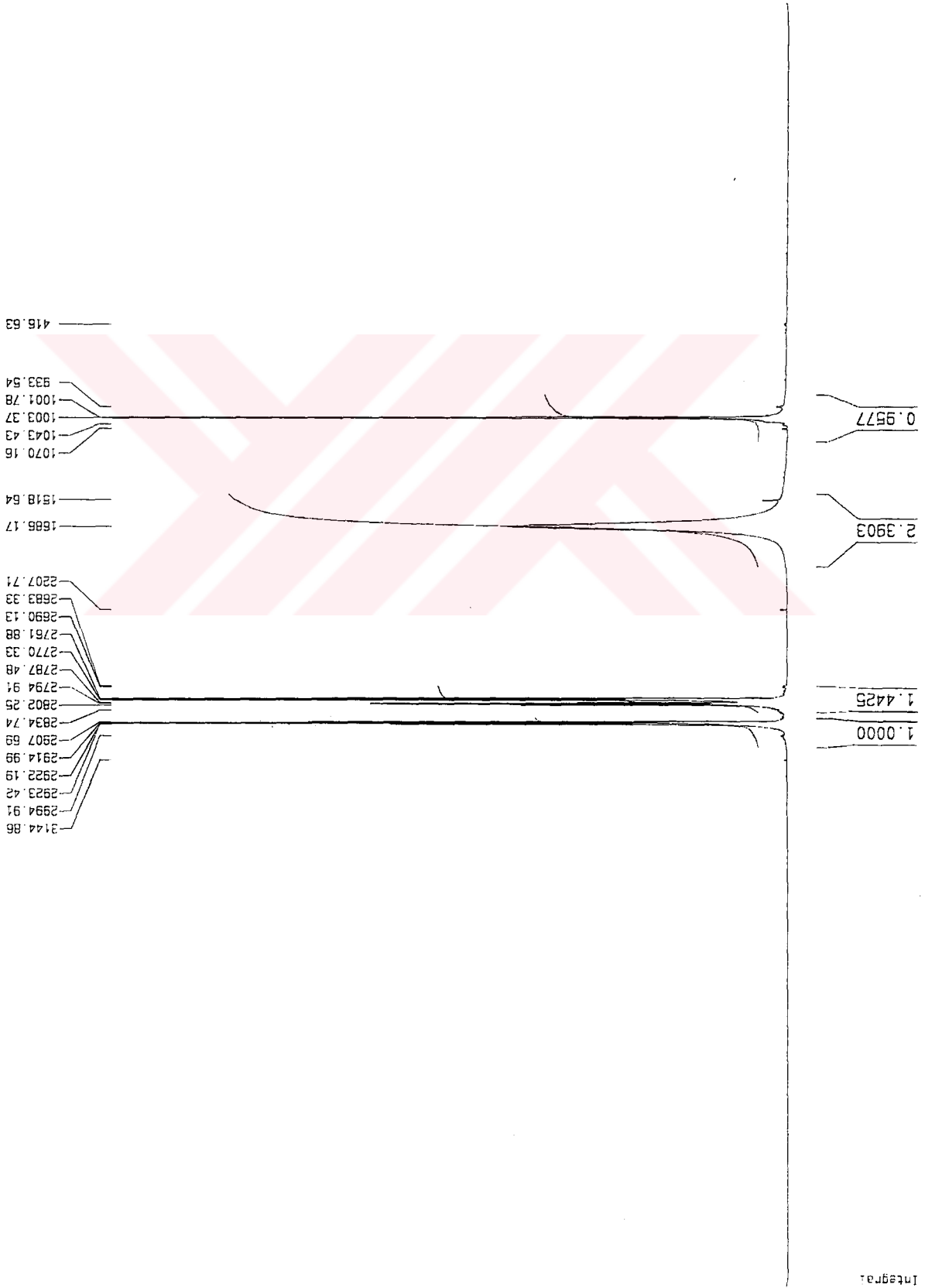
Date 960712
Time 11.27
PULPROG zg30
SOLVENT DMSO
AQ 3.4801741 sec
FIDRES 0.143680 Hz
DQ 106.2 usec
RG 256
NUCLEUS off
D1 1.0000000 sec
P1 9.8 usec
DE 4.5 usec
SF01 400.1319269 MHz
SWH 4708.10 Hz
TD 32768
NS 16
DS 2

F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 400.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters

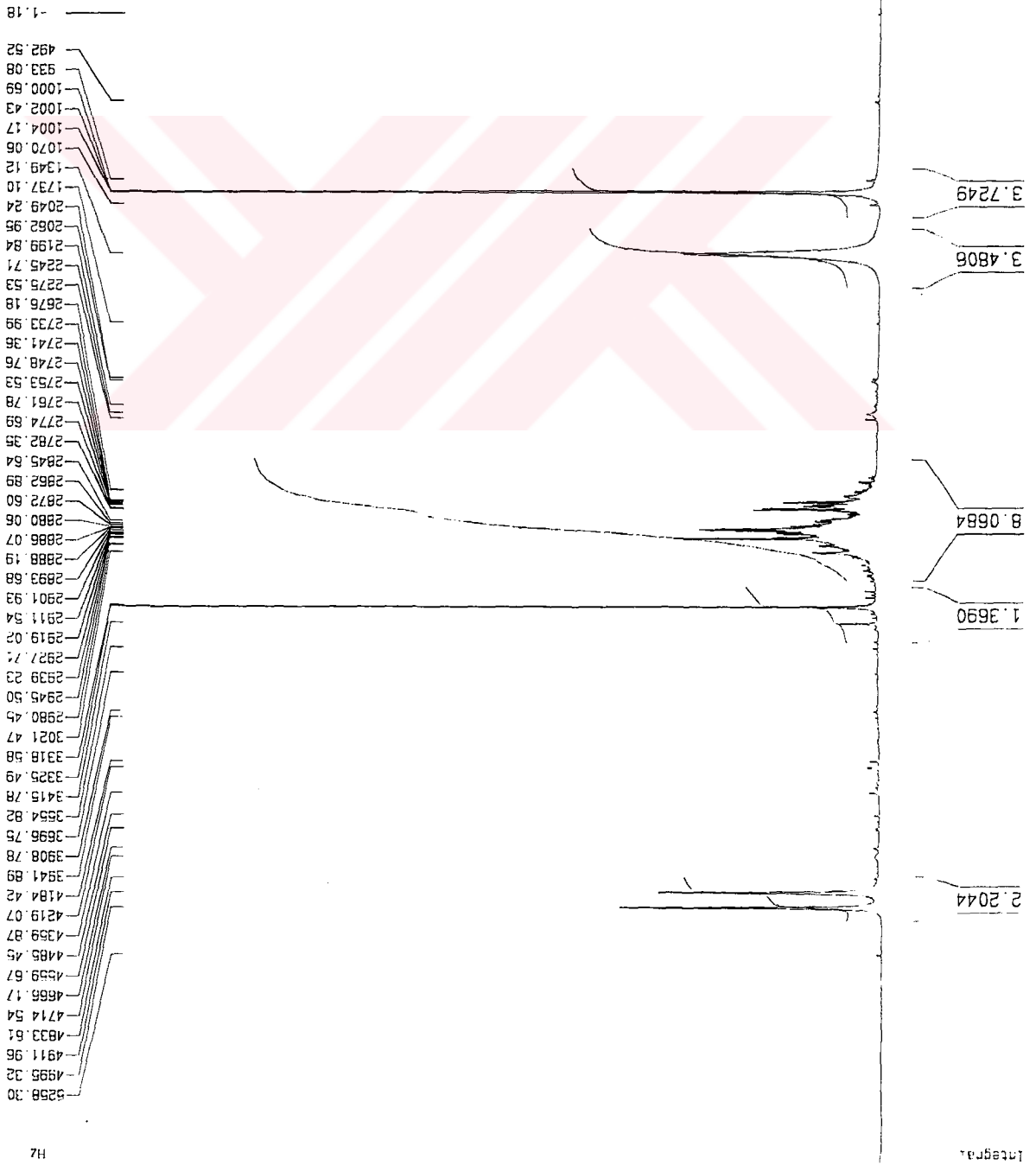
CX 22.00 cm
F1P 16.013 ppm
F1 6407.19 Hz
F2P -4.013 ppm
F2 -1605.63 Hz
PPMCM 0.91025 ppm/
HZCM 364.21912 Hz/c



ppm 14 12 10 8 6 4 2 0 -2

Şekil-6.2. N-(Anilini)amino-anti-glioksim ¹H-NMR spektrumu (D₂O ilavesi)

Sample: 15



Current Data Parameters
 NAME 9600462
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 960712
 Time 12.33
 PULPROG zg30
 SOLVENT DMSO
 AQ 2.9689620 sec
 FIDRES 0.168419 Hz
 DW 90.6 usec
 RG 256
 NUCLEUS off
 D1 1.0000000 sec
 P1 9.8 usec
 DE 4.5 usec
 SF01 400.1327923 MHz
 SWH 5518.76 Hz
 TD 32768
 NS 16
 DS 2

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

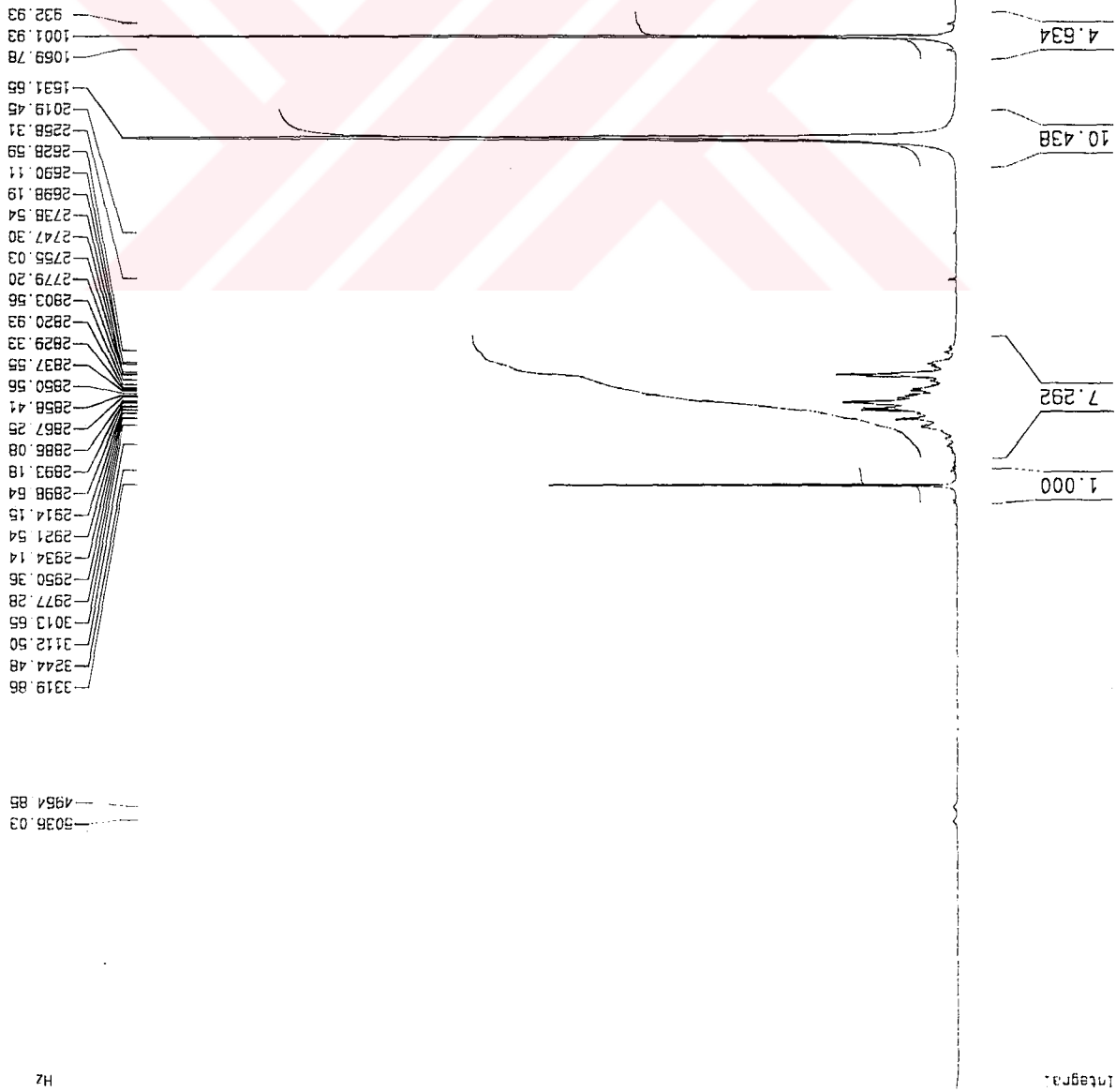
1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 16.013 ppm
 F1 6407.19 Hz
 F2P -4.013 ppm
 F2 -1605.63 Hz
 PPMCM 0.91025 ppm/
 HZCM 364.21912 Hz/c

34

ppm 14 12 10 8 6 4 2 0 -2

Sol: 15.2 M/Acetic Acid/Dimethyl Sulfoxide-d6

Sample 2: (D2O exchange)



Current Data Parameters
 NAME 9600462
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 960712
 Time 12.53
 PULPROG zg30
 SOLVENT DMSO
 AQ 2.9689620 sec
 FIDRES 0.168419 Hz
 DW 90.6 usec
 RG 256
 NUCLEUS off
 D1 1.000000 sec
 P1 9.8 usec
 DE 4.5 usec
 SF01 400.1327604 MHz
 SMH 5518.76 Hz
 TD 32768
 NS 16
 DS 2

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 16.013 ppm
 F1 6407.19 Hz
 F2P -4.013 ppm
 F2 -1605.63 Hz
 PPMCM 0.91025 ppm/
 HZCM 364.21912 Hz/c

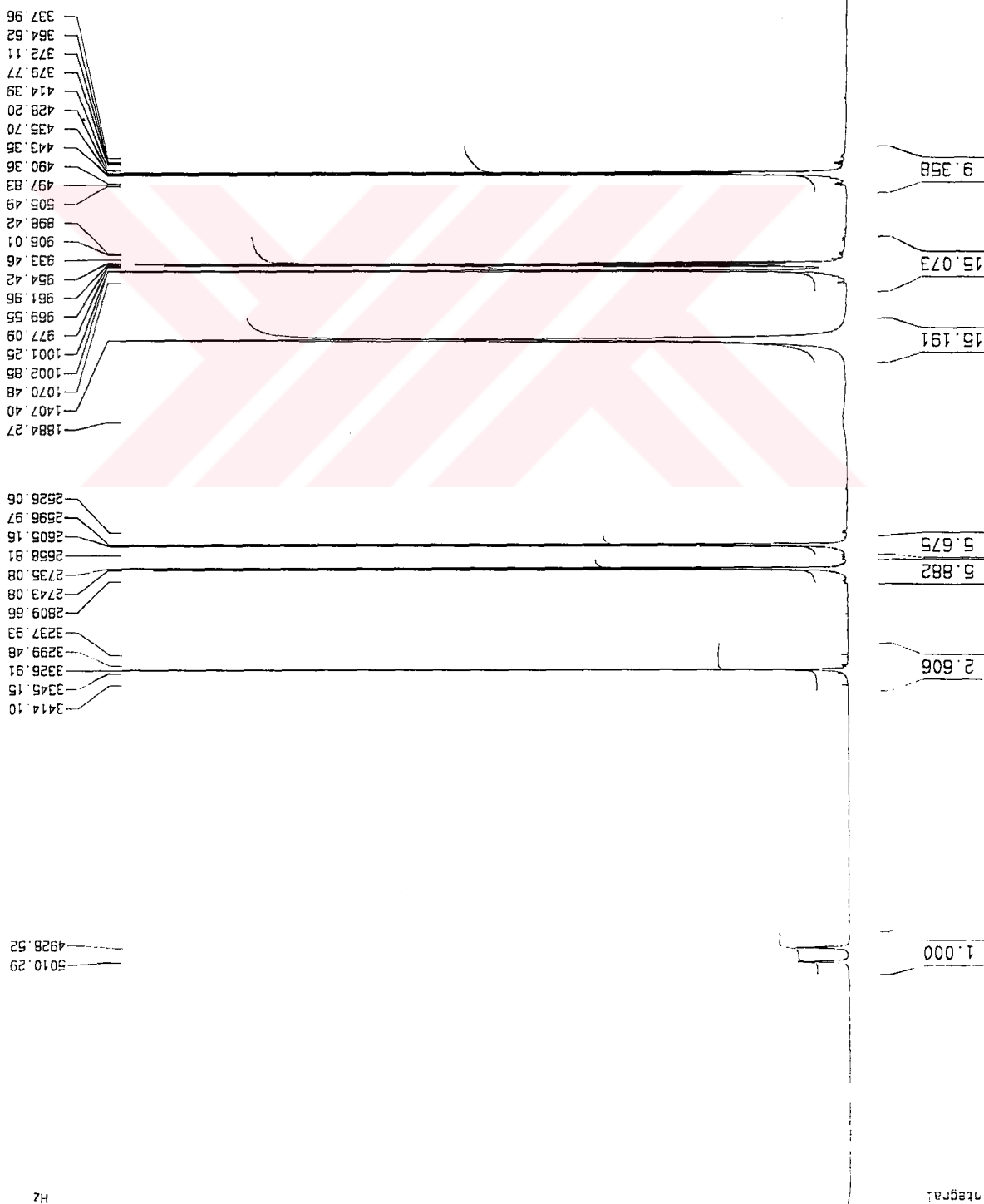
35

ppm 14 12 10 8 6 4 2 0 -2

Integra.

Sekil 6.4 N(Anilin)Daming amali etididil: lrr nrr

Sample 33 (D2O exchange)



Current Data Parameters
 NAME 9600463
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 960712
 Time 14.06
 PULPROG zg30
 SOLVENT DMSO
 AQ 2.6543701 sec
 FIDRES 0.188380 Hz
 DW 81.0 usec
 RG 181
 NUCLEUS off
 D1 1.0000000 sec
 P1 9.8 usec
 DE 4.5 usec
 SF01 400.1330564 MHz
 SWH 6172.84 Hz
 TD 32768
 NS 16
 DS 2

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 16.013 ppm
 F1 6407.19 Hz
 F2P -4.013 ppm
 F2 -1605.63 Hz
 PPMCM 0.91025 ppm/
 HZCM 364.21912 Hz/c

37

ppm 14 12 10 8 6 4 2 0 -2

Sekil-6.6. N(4-Etilfenil)amino-anti-glioksim ¹H-NMR spektrummu (D₂O ilavesi)

Integral

7.KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., "Koordinasyon Kimyası", İ.Ü. Kimya Fak. yayını, İstanbul, 1972.
2. "Metal Complexes May be Better Anticancer Drugs" Chem. and Eng. News April 19, 36, 1982.
3. Chakravorty, A., "Coordination Chemistry", Rev., 13, 1, 1974.
4. DeHaven-Hudkins, D.L., Komer, K.M., Peterson, J.A., et al. "Opioid Agonist Properties of Two Oxime Derivated of Naltrexone, NPC 831 and NPC 836", Pharmacol. Biochem. Behav., 44, 45-50, 1993.
5. DeHaven-Hudkins, D.L., Brosrtom, P.A., Allen, J.T., et al. "Pharmacologic Profile of NPC 168 (naltrexone phenyl oxime), A Novel Compound With Activity At Opioid Receptors", Pharmacol. Biochem. Behav., 37, 497-504, 1990.
6. Schenone, S., Bruno, O., Ranise, A., et al. "N-Substituted o-(3-amino-2-hydroxypropyl) Oximes of 1,3,3-trimethyl-5-endo-(1-piperidinyl or 4-morpholinyl)-2-oxabicyclo (2,2,2)-octan-6-ones With Platelet Antiaggregating and Local Anesthetic Activities", Farmaco., 47, 1249-1262, 1992.
7. Ranise, A., Bondavalli, F., Bruno, O., et al. "Omega-dialkylaminoalkyl Ethers of 3-EXO-dialkylamino-(z)-camphoroximes With Antiarrhythmic and Local Anesthetic Activities", Farmaco., 45, 187-202, 1990.
8. Brain, E.G., Forrest, A.K., Hunt, E., et al. "Erythromycin A Oxime 11,12-Carbonate and Its Oxime Ethers, J. Antibiot. Tokyo., 42, 1817-1822, 1989.
9. Gasc, J.C., d'Ambrieres, S.G., Lutz, A., et al. "New Ether Oxime Derivates of Erythromycin A. A Structure-Activity Relationship Study", J. Antibiot. Tokyo., 44, 313-330, 1991..
10. Cooper, C.S., Klock, P.L., Chu, D.T., et al. "Preparation and In Vitro and In Vivo Evaluation of Quinolones With Selective Activity Against Gram-Positive Organisms", J. Med. Chem., 35, 1392-1398, 1992.
11. Tsukamoto, Y., Sato, K., Mio, S., et al. "Synthesis of 5-keto-5-oxime Derivates of Milbemycins and Their Activities Against Microfilariae", Agric. Biol. Chem., 55, 2615-2621, 1991.
12. Bowman, D.D., Daringrand, R.A., Frongillo, M.K., et al. "Treatment of Experimentally Induced Trichinosis In Dogs and Cats", Am. J. Vet. Res., 54, 1303-1305, 1993.
13. Abdalla, S., Khalili, F., "Effects of Dichloroglyoxime on Isolated Guinea-Pig Smooth Muscle and Atrium", Drug. Chem. Toxicol., 15, 145-159, 1992.

14. Bodor, N., Elkoussi, A., "Improved Delivery Through Biological Membranes. LVI. Pharmacological Evaluation of Alprenoxime-A New Potential Antiglaucoma Agent", *Pharm. Res.*, 8, 1389-1395, 1991.
15. Ballantyne, B., "Ophthalmic Effects of Oximes: A Review", *Vet. Hum. Toxicol.*, 33, 151-154, 1991.
16. Clement, J.G., "Efficacy of Various Oximes Against GF Poisoning in Mice", *Arch. Toxicol.*, 66, 143-144, 1992.
17. Lundy, P.M., Hansen, A.S., Hand, B.T., et al. "Comparison of Several Oximes Against Poisoning By Soman, Tabun and GF", *Toxicology.*, 72, 99-105, 1992.
18. Kusic, R., Jovanovic, D., Randjelovic, S., et al. "HI-6 in Man: Efficacy of The Oxime in Poisoning By Organophosphorus Insecticides", *Hum. Exp. Toxicol.*, 10, 113-118, 1991.
19. Gonella, G., Bagnoli, G., Ecari, U., "Fluvoamine and Imipramin in The Treatment of Depressive Patients: A Double Blind Controlled Study", *Curr. Med. Res. Opin.*, 12, 177-184, 1990.
20. Smith, P.A.S., "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", 2, New York, Benjamin 28, 1966.
21. Nesmeyanov, A.N., and Nesmeyanov, N.A., "Fundamentals of Organic Chemistry", 2, Moscow 166, 1974.
22. Koçak, M., and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-Methylpyridyl)Aminoglyoxime", *Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem.*, 15, 4, 479, 1985.
23. Serin, S., and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis (Hydroximino)-Imidazoline", *Z. Anorgem. Allg. Chem.*, 496, 197, 1983.
24. Drew, G.B., Kisenyl, M., "Studies of Dioxamide and Dithio-oxamide Metal complexes", *J. Chem. Soc.*, p.p. 946, 2271, 1982.
25. Pedersen S.B., and Larsen, E., "anti-amphi and cis-trans Isomerisms in Some Bis(dioximato) nickel(II) Complexes", *Acta Chemica Scandinavica*, 27, 3291, 1973.
26. İrez, G., and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of Some New Substitued Amino Diaminoglyoximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 781, 1983.
27. Gök, Y., and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11, 621, 1981.
28. Nakamura, A., Konishi, A., and Otsuka, S., "Cobalt(II) and Some Other Transition-metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands from Derived from D-Camphor and L-b-Pienc", *J. Chem. Soc. Dalton*, 488, 1979.

- 29.Weyl; H., "Methoden der Organic Chime", Band 10/IV, Stuttgart, George Thieme Verlag, 335, 1968.
- 30.Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-dihydrocyclopent(f,g) Acenaphthylene-1,2-Dione Dioxime", Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem., 12, 7, 889, 1982.
- 31.Peng, S., Gordon, G.C., and Goedken, L., "Template Condensations. Metal-Ion-Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazone and Aldehydes or Ketones", Am.Chem.Soc.,17, 1, 119, 1978.
- 32.Thomson, M.C., Busch, D. EH., "Reactions of Coordination Ligands VI", J. Am.Chem.Soc., 86, 213, 1963.
- 33.Hussan, M.S., Al-Hamoud, S.A., Aziz, El-Faer, M.Z., Khan, A., "A Short Hydrogen Bonded Columnar Structure: Synthesis, Spectroscopic Studies and X-ray Structure of a Palladium(II) Complex of Alfa-Furil Dioxime", J. Coord.Chem. 14, 91, 1985.
- 34.Sezgin, M., "Sterokimya Ders Notları",1986.
- 35.Linstromberg, W.W., "Modern Organik Kimya" (Tercüme). 8.Baskı. Ankara,1986.
- 36.Özcan, E., and Mirzaoğlu, R., "Synthesis of Four New Substituted Arylamino-glyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Palladium(II)", Synth. React.Inorg. Met.-Org.Chem.,18, (6), 559, 1988.
- 37.Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihydrocyclopent (f,g) Acenaphthylene-1,2,Dione Dioxime", J: Chem. Soc. Dalton Trans., 2537, 1983.
- 38.Green, M., Smith, J., and Tasker, P.A., "Catalytic Formation of Cyclic Schiff's Bases by Metal Ions. A Template Process", Inorg.Chimica Acta, 5, 17, 1971.
- 39.David, T. M., and Hary, A., Stansbury, J. R., "1,2-Dicarbonyl Derivatives Resulting from the Action of Nitrosyl Chloride on Alcohols", J. Org. Chem., 28, 1673, 1973.
- 40.Scheinbaum, M.L., "1,2-Hydroxylamino Oximes and Pyrazine N,N-Dioximes", J. Org. Chem., 35, 2785, 1973.
- 41.Steinkopf, B., "a-Anilino-a,b-dioksimino-aethan", Ber.Deutsch. Chem. Ges., 40, 1639, 1907.
- 42.Uçan, H.İ., "Değişik Sübstitüent İhtiva Eden vic-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi S.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1989.
- 43.Grundmann, C., Mini, V., Dean, J.M., "Dicyan-di-N-Oxyd. Leibigs", Ann. Chem., 687, 191-214, 1965.
- 44.Avram, M., and Gh.Mateescu., "Infrared Spectroscopy" New York, Wiley Interscience, 1972.

45. Karataş, İ., and İrez, G., "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II), and Cu(II) Salts", *Macromolecular Reports*, A 30, 241, 1993.
46. Karataş, İ., Uçan, H.İ., and İrez, G., "Synthesis of Some Substituted Bis(vic-Dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", *Chimica Acta Turcica*, 20, 167, 1992.
47. İrez, G., Gedikbey, T., "N-Fenilaminogliksim ile yeni Bir Nikel Tayini Metodu", S:Ü: Fen-Ed.Fak., Fen Dergisi, sayı 5, 43, 1986.
48. Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., and Bedük, A.D., "The Synthesis of Some New Bis(1,2-Dioximes) and Their Some Polymeric Metal Complexes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. chem.*, 21(6-7), 1031, 1991.
49. Uçan, H.İ., and Mirzaoğlu, R., "Synthesis and complex formation of six new asymmetrical vic-dioximes" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20, 437, 1990.
50. Sevindir, H.C., and Mirzaoğlu, R., "Synthesis and complex formation of four asymmetrical vic-dioximes" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 22, 851, 1992.
51. Hosseinzadeh, A., and İrez, G., "Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21 (2), 301, 1991.
52. Hüseyinzade, A., and İrez, G., "Bazı Aminogliksimlerin Pd Komplekslerinin Sentezi", S:Ü: Fen-Ed.Fak. Fen Dergisi, sayı 8, 157, 1988.
53. Tschgaeff, L., "Benzildioxime", *Ber. Deusch. Chem. Ges.*, 40, 3498, 1907.
54. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., "Synthesis and Complexation of 1,2-bis(2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,10,13,7-benzotetraoxaazacylopenta-decin-7-yl)glyoxime", *J. Chem. Research (S)*, 146, 1990.
55. Tan, N., "1,2-Asenaftilendion Dioksim'den Bazı Organometalik Bileşiklerin Sentezi ve B₁₂ Modeli Bileşiklerle Karşılaştırılması", *Doktora Tezi İ.T.Ü. Kimya Bölümü, İstanbul*, 1981.
56. Ersöz, M., Yıldız, S., and Pehlivan, E., "Seperation of Nucleosides and Nucleic Acid Bases by Ligand-exchange Chromatography Using Co²⁺- and Ni²⁺- Loaded Glyoximated Diaminosporopollenin Derivatives", *Journal of Chromatographic Science*, 31, 61, 1993.
57. Steinkopf, W., and Jurgens, B., "Über Hydroxamsaurechloride", *J. für Pc. Chem.* 83, 346, 1911.
58. Britzinger, H., Titzmann, R., "Notizi-ber Einige Halogenierte Allphatische Oxime", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 84, 346, 1952.
59. Ponzio, G., Baldracco, F., "Ricerche Sulle Diossime", *Gazz. Chim. Ital.*, 60, 415-431, 1930.

8.ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Ankara'da doğan Emin KARAPINAR ilkokulu Aydın Didim İlkokulunda, ortaokulu Ankara Ahmet Andıçen Ortaokulunda, liseyi Ankara M.R.U. Kimya Meslek Lisesinde bitirmiştir. 1994 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. Eylül 1994'de Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma görevlisi olarak göreve başlamıştır. 1994 yılında P.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başlamıştır. Halen P.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Evlidir.

