

**4-(ALKILAMINOISONITROSOASETIL)BIFENİL TÜREVLERİ  
VE BUNLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Filiz ARABALI**

**Yüksek Lisans Tezi  
KIMYA  
ANABILIM DALI  
ISPARTA, 2004**

T.C.  
SÜLEYMAN DEMIREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**4-(ALKILAMINOISONITROSOASETİL)BIFENİL TÜREVLERİ  
VE BUNLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Filiz ARABALI**

**Danışman**  
**Yrd. Doç. Dr. Fatma KARIPCIN**

**YÜKSEK LISANS TEZİ  
KIMYA ANABİLİM DALI**

**ISPARTA, 2004**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından KIMYA ANABILIM DALI'nda YÜKSEK LISANS TEZİ olarak kabul edilmistir.

Baskan : Prof. Dr. Ibrahim KARATAS .....

Üye : Prof. Dr. Güleren ALSANCAK .....

Üye : Y. Doç. Dr. Fatma KARIPCIN .....

#### ONAY

Bu tez .../.../2004 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki juri üyeleri tarafından kabul edilmistir.

.../.../2004

Prof. Dr. Remzi KARAGÜZEL

Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
IÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TESEKKÜR.....	v
SEKİLLER DİZİNİ.....	vi
1. GIRIS.....	1
1.1. Friedel-Crafts Reaksiyonları.....	1
1.1.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu.....	1
1.1.2. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu .....	2
1.1.3. Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonu .....	2
1.1.4. Friedel-Crafts Katalizörleri.....	3
1.1.5. Aromatik Ketonlar.....	5
1.1.5.1. Ketonların Fiziksel Özellikleri.....	5
1.1.5.2. Aromatik Ketonların Eldesi.....	6
1.2. Oksimler.....	7
1.2.1. Oksimler ve Özellikleri.....	7
1.2.2. Oksimlerin Eldesi.....	9
1.2.2.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan.....	9
1.2.2.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan.....	10
1.2.2.3. Nitrosolama Metoduyla.....	10
1.2.2.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden.....	10
1.2.3. Oksimlerin Reaksiyonları.....	11
1.2.3.1. Asitlerin Etkisi.....	11
1.2.3.2. Isı ve İşık Etkisi.....	11
1.2.3.3. Oksimlerin İndirgenmesi.....	12
1.2.3.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi.....	12
1.2.3.5. Oksimlerin Klorlanması.....	12
1.2.4. Oksimlerin Kompleksleri.....	14

**Sayfa**

1.2.5. Oksimlerin Kullanım Alanları.....	17
2. KAYNAK BILGİSİ.....	19
2.1. Literatür Özeti.....	19
3. MATERİYAL METOT.....	22
3.1. Kullanılan Maddeler.....	22
3.2. Kullanılan Aletler .....	22
3.3. Çalışma Metodu .....	23
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	26
4.1.Oksimlerin Sentezi.....	26
4.1.1. 4-(Kloroasetil)bifenil'in Sentezi.....	26
4.1.2. 4-Bifenilhidroksimoil klorür[Ketooksimin]'ün Sentezi.....	27
4.2. 4-(N-Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil Türevlerinin Sentezi.....	27
4.3. 4-(N-Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil Türevlerinin Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) Komplekslerinin Sentezi.....	28
5. TARTISMA ve SONUÇ.....	29
6.. KAYNAKLAR.....	36
7. EKLER.....	42
8.ÖZGEÇMIS.....	70

## ÖZET

Bu çalışmada ilk olarak 4-(kloroasetil)bifenil, Friedel-Crafts açıllemesine göre aliminyum klorür katalizörlüğünde kloroasetil klorür ve bifenilden hazırlanmıştır. Kuru HCl gazi varlığında 4(kloroasetil)bifenil ile isopentil nitritin reaksiyonıyla 4-bifenilhidroksimoil klorür elde edilmistir. Keto oksimin primer ve sekonder aminler ile reaksiyonundan 4-(alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ligandları hazırlanmış ve ligandlar etil alkolden birkaç kez kristallendirilerek saflastırılmıştır. Çalışmamızda son olarak, bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) metal kompleksleri elde edilmistir. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin yapıları AAS, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR spektrum verileri, elementel analiz ve magnetik suszeptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELER :** Keto oksim, Oksim Kompleksleri, Geçiş Metalı Kompleksleri, Dinükleer kompleksler, Üç Disli Ligandlar

## ABSTRACT

In this study, firstly, 4-(chloroacetyl)biphenyl was prepared from chloroacetyl chloride and biphenyl in the presence of aluminium chloride according to Friedel-Crafts acylation. 4-Biphenylhydroxymoil chloride was obtained by reacting 4-(chloroacetyl)biphenyl with isopentyl nitrite in the presence of dry HCl gase. 4-(Alkylaminoisonitrosoacetyl)biphenyl ligands were prepared from 4-biphenylhydroxymoil chloride reacting with primary and secondary amines and ligands were recrystallized from ethyl alcohol. Our study, finally, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) metal complexes of these ligands were obtained. Structures of ligands and complexes synthesized were identified with AAS, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR spectral data, elemental analyses and magnetic susceptibility measurement.

**KEYWORDS :** Keto oximes, Oxime Complexes, Transition Metal Complexes, Dinuclear Complexes, Three Dentate Ligands

## TESEKKÜR

Literatürde rastlanmayan bazi keto oksim ligandlarının ve bunların komplekslerinin sentezlenip, yapılarının aydınlatılmaya çalışıldığı bu çalışmanın çeşitli aşamalarında farklı cihazlar kullanılmıştır. Farklı cihazların aynı laboratuvara bulunmaması sebebiyle, analizler farklı laboratuvarlarda yaptırılmıştır.

Bu çalışmada gerek yönlendirme, gerekse karşılastığım problemlerin çözümü konusunda desteklerini esirgemeyen, analiz sonuçlarının değerlendirilmesi esnasında görüşleriyle çalışmama destek veren danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Fatma KARIPCİN'e teşekkürlerimi sunarım. Hayatimin her anında olduğu gibi bu çalışmada da maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen sevgili aileme, çalışmalarımın deneysel bölümünde laboratuvar ve gerekli cihazları kullanma olasılığı sağlayan hocam Sayın Prof.Dr. Güleren ALSANCAK'a, deneylerin yapımı aşamasında yardım铄anını esirgemeyen S.D.Ü. Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına, S.D.Ü. Fen-Ed. Fakültesi Kimya Bölümü hocalarına, karşılastığımız problemlerde yardımcı olan hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Hilal YÜCEL'e ve magnetik susceptibilite testleri için imkan sağlayan S.Ü. hocalarına ve Ars.Gör. Ziya Erdem KOÇ'a ve deney yapımında yardımcı olan arkadaşım Erdem AYDOĞDU'ya, ayrıca çalışmam esnasında zor anımda yanımdayan ve fikirleri ile destek veren arkadaşlarım Sennur ALAY, Demet YILMAZ ve Tulga GÖKSUN'a teşekkür ederim.

## SEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Sekil 1.1. Benzaldoksimin Geometrik Izomerleri.....	8
Sekil 1.2. Ketoksimlerin Izomerik Yapıları.....	8
Sekil 1.3. Bis(dimetilglioksimo)kobalt(III) Kompleksi.....	15
Sekil 1.4. Diaminoglioksimin Bakır(II) Kompleksi.....	16
Sekil 1.5. Dimetilglioksimin Kobalt(II) Kompleksi .....	16
Sekil 1.6. Heterodinükleer Oksim Kompleksi .....	18
Sekil 1.7. Homotrinükleer Oksim Kompleksi.....	18
Sekil 5.1. Selat Yapidaki Molekül İçi Hidrojen Bağları.....	31
Sekil 5.2. 4-(Etanolaminoisonitrosoasetil)bifenilin binükleer Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri(X:H <sub>2</sub> O).....	33
Sekil 5.3. 4-(2-Amino-4-metilfenolisonitrosoasetil)bifenilin binükleer Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri(X:H <sub>2</sub> O).....	34
Sekil 5.4. 4-(Etanolaminoisonitrosoasetil)bifenilin mononükleer Co(II) ve Ni(II) kompleksleri.....	34
Sekil 5.5. 4-[2-(Aminometil)piridilisonitrosoasetil]bifenilin Co(II) ), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri.....	34
Sekil 5.6. 4-(Furfurilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri.....	35
Sekil 5.7. 4-(Bifenilglioksilosilohidroksimoil klorür)(BFKO)'den türeyen iki disli ligandların metal kompleksleri .....	35

## 1.GİRİŞ

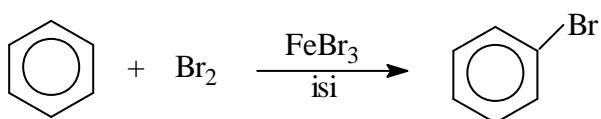
Oksimler ile ilgili ilk çalışmalar 1905 de Tchugaeff tarafından dimetilglioksimin nikel(II) kompleksinin elde edilmesiyle baslamıştır. 1907 yılında bazı biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması bakımından model teskil eden dimetilglioksimin kobalt(III) kompleksinin elde edilmesi bu komplekslere daha da çok dikkat çekmiştir. Günümüzde oksim kompleksleri analitik kimya, anorganik kimya, biyokimya ve endüstriyel kimya gibi birçok alanda geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bu konudaki çalışmalar artarak devam etmektedir. Özellikle dioksim kompleksleri oldukça çok çalışılmasına rağmen keto oksim türevleri ile ilgili çalışmalar daha azdır. Bu çalışmada çok çeşitli alanlarda kullanım alanına sahip olan literatürdeki oksim komplekslerine ilave olarak yenilerini sentezlemek ve bunların özelliklerini incelemek amaçlanmıştır.

### 1.1. Friedel-Crafts Reaksiyonları

Aromatik bilesiklerin (benzen, bifenil, difenilmetan, difenileter vb.) Lewis katalizörleri esliğinde, halojen, alkil halojenür, açılık halojenür vb. bilesikler ile verdiği elektrofilik reaksiyonlar "Friedel-Crafts reaksiyonları" olarak adlandırılır. Lewis katalizi olarak  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  vb. maddeler kullanıldığı gibi  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF gibi protonlu asitler de kullanılabilir. Friedel-Crafts reaksiyonlarının birçok çeşidi vardır. Bazı önemli Friedel-Crafts reaksiyonları aşağıda açıklanmıştır.

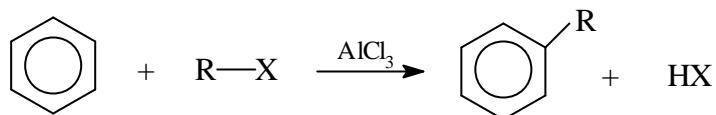
#### 1.1.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu

Benzen gibi aromatik bilesikler, Lewis asidi katalizörleri varlığında brom veya klor ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyon, aromatik bilesiklerin halojenlenmesi olarak bilinir. Klorlama ve bromlara reaksiyonlarında katalizör olarak en çok kullanılan Lewis asitleri,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ 'dür.



### 1.1.2. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu

Aromatik bilesiklerin, Lewis asidi katalizörlüğünde alkil halojenürler ile reaksiyonundan, alkil sübstitüe edilmiş aromatik bilesikler elde edilir.

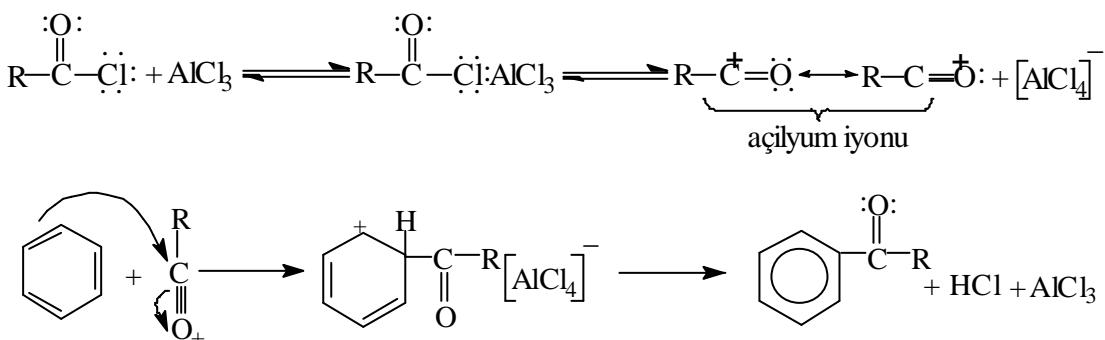


Bu reaksiyonda alkilleme reaktifi olarak alken ve alkoller de kullanılabilir. En etken alkilleme reaktifleri, kolayca karbonyum iyonu oluşturabilen bilesiklerdir. Bu yüzden elektron verici grup bulunduran hidrokarbonlar, Friedel-Crafts Alkilileme Reaksiyonunu kolaylaştırırlar. Alkilileme reaktifi olarak alkenler ve alkoller kullanıldığında, katalizör olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve HF gibi anorganik asitler kullanılır.

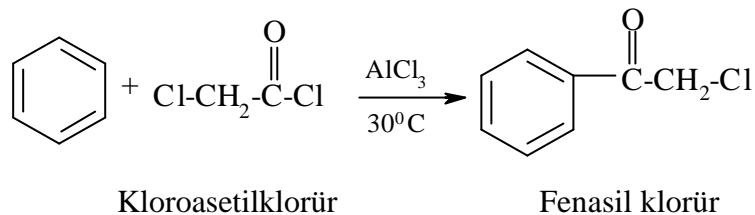
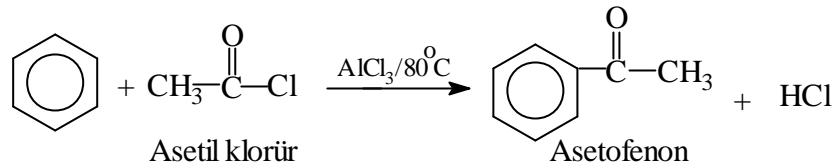
### 1.1.3. Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonu

Friedel-Crafts açılme reaksiyonu, açılık ve aroil grubunun aromatik halkaya bağlanmasında kullanılır. Reaksiyonda aromatik bir bilesik ile asetil, kloroasetil, propiyonil ve benzoil gibi açılık grupları içeren maddeler kullanılır.

Açılma reaksiyonunun mekanizması aşağıdaki gibidir.



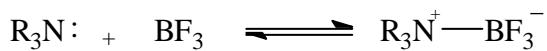
Açılı grubu, elektron çekici bir grup olduğundan, benzen halkasına girdiginde halkayı pasiflestirerek, ileri sübstiyonu önler. Bu yüzden bir açılı grubu daha bağlanamaz ve poliaçilme olmaz.



Friedel-Crafts Açıllama Reaksiyonlarında çevrilme olmaz, çünkü ortamda oluşan açılım iyonu rezonans yapı ile kararlı hale gelir. Bu yüzden açılma reaksiyonu, Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonundan çok daha iyi bir sentetik yöntemdir.

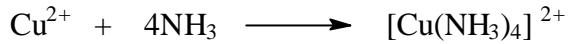
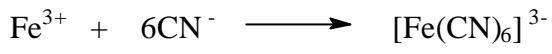
#### 1.1.4. Friedel-Crafts Katalizörleri

Friedel-Crafts reaksiyonlarında katalizör olarak Lewis asitleri kullanılır. G.H. Lewis 1923 yılında asitleri, elektron çifti alan maddeler; bazları da elektron çifti veren maddeler olarak tanımlamıştır. Bu tanıma göre bir maddenin Lewis asidi olabilmesi için, merkez atomu üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak orbital boşluğu olması gereklidir. Lewis sistemine göre karakteristik asit-baz reaksiyonuna örnek olarak trialkilamin ile bor triflorür arasındaki reaksiyon verilebilir.

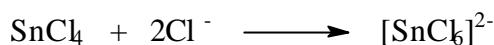
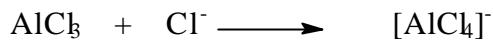


Lewis asitleri üç şekilde sınıflandırılabilir:

- 1-** Bütün katyonlar elektron çifti alabildiklerinden birer Lewis asididirler.



- 2-** Degerlik orbitalerinde elektron eksigi olan ve koordinasyon sayisini artırabilen merkez atomu içeren bilesikler Lewis asididirler.



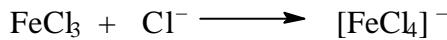
- 3-** Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağ olan  $\text{CO}_2$  ve  $\text{SO}_3$  gibi moleküller Lewis asidi olarak davranış gösterir.



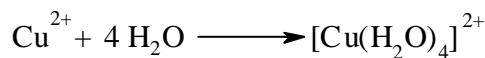
Bir maddenin Lewis bazi olabilmesi için, bilesiği oluşturan elementlerden en az birinin üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak elektron çifti olması gereklidir.

Lewis bazları da üçe ayrılabilir;

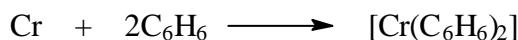
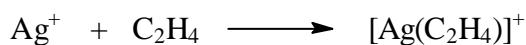
- 1-** Bütün anyonlar Lewis bazidirler. Yük yoğunluğunun artması baz kuvvetini artırır.



- 2-** Su, alkol, amine gibi merkez atomlarında ortaklanmamış elektron çifti bulunan moleküller, Lewis bazi olarak davranış gösterirler.



- 3-** Metal iyonları ile koordine kovalent bağ oluşturabilen alken ve alkinler de Lewis bazi olarak davranış gösterirler.



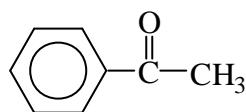
Friedel-Crafts katalizörleri, benzeni alkilleme gücüne göre söyle sıralanır.



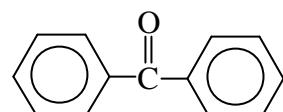
Friedel-Crafts reaksiyonlarında izomerlesmeyi enaza indirmek için aktifliği az olan katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerden en pratik olani  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 'dır. Bu bilesik susuz saklanamayacak kadar etkin bir bilesiktir. Süblimleştirilerek saflastırılabilir.

### 1.1.5. Aromatik Ketonlar

$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}(\text{Ar})$ , genel formülüne sahip bilesiklerdir. Birçok kullanım alanına sahiptirler. Ayrıca çeşitli bilesiklerin sentezinde ara bilesik vazifesi görürler. Aromatik ketonlar "Aril Alkil Keton" veya "Diaril Keton" şeklinde adlandırılabilirler. Aynı zamanda "fenon" son eki kullanılarak da adlandırılabilirler.



Fenil metil keton  
(Asetofenon)

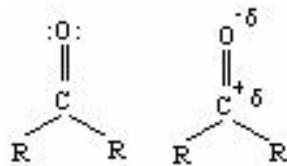


Difenil keton  
(Benzofenon)

#### 1.1.5.1. Ketonların Fiziksel Özellikleri

Ketonların karbonil grubu,  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yapmış bir karbon atomu ve buna bir  $\sigma$  ve bir de  $\pi$  bağı ile bağlı oksijen atomundan meydana gelir. Karbonil karbonunun sigma bağlantıları aynı düzlemededir ve bağ açıları yaklaşık olarak  $120^\circ$  dir. C ve O arasındaki  $\pi$  bağı, bu sigma bağlantıları düzleminin altında ve üstünde yer alır.

Karbonil grubu polardır. Bağ elektronları, elektronegatif oksijene doğru daha çok çekilir. Karbonil grubu oksijeni iki çift ortaklanmamış değerlik elektronuna sahiptir. Bu yapısal düzlemsellik, bağ, polarite ve ortaklanmamış elektronlar karbonil grubunun etkinliğine ve özelliklerine katkıda bulunur.

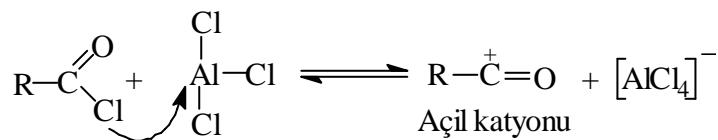


Karbonil bilesikleri, oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektronlarından dolayı hidrojen bagi için gerekli olan bir hidrojen bulunduran bilesiklerle hidrojen bagları olusturabilirler. Küçük moleküllü ketonlar, hidrojen bagi yapabilme özelliklerinden dolayı alkoller gibi suda çözünürler. Kaynama noktaları, kendi türündeki moleküllerle hidrojen bagi yapamadıklarından, karşılık gelen alkollerden çok daha düşüktür.

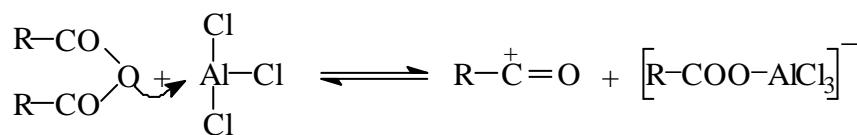
### 1.1.5.2. Aromatik Ketonların Eldesi

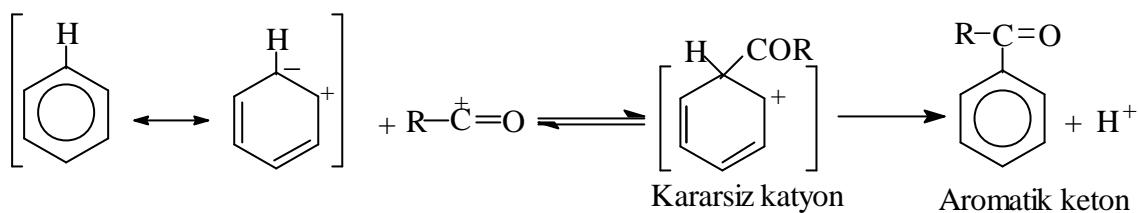
Aromatik ketonlar, sekonder alkollerin yükseltgenmesi, karboksilik asitlerin kalsiyum ve potasyum tuzlarının ısıtilması ya da Grignard reaksiyonları ile elde edilebilirler. Ancak bunların elde edilisinde özel bir metod olan Friedel-Crafts reaksiyonları çok kullanılır. Bu reaksiyonda, aromatik hidrokarbon veya bir türevi, susuz  $\text{AlCl}_3$  katalizörüğünde asit klorürü veya asit anhidriti ile etkileştirilir. Reaksiyon, elektrofilik aromatik bir sübstansiyondur.

Asit klorürü ile açılı katyonunun oluşum tepkimesi aşağıdaki gibidir.

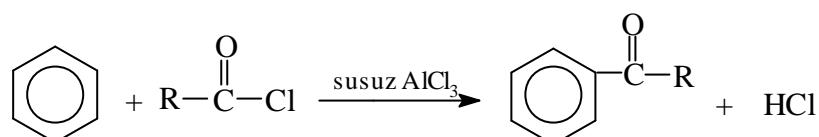


Asit anhidriti ile susuz  $\text{AlCl}_3$ ' den de açılı katyonu meydana gelir.





Aromatik halkanın açılması tepkimesi aşağıda verilmistir.  $(R-CO)^+$  grubu elektron çekici bir grup olduğundan halkanın etkinliğini azaltır. Dolayısıyla sadece bir tane açılış grubu bağlanabilir (Silver ve Lowy, 1934; Thomas, 1941).



### **1.1. Oksimler**

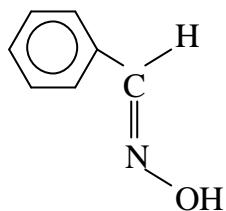
### **1.2.1. Oksimler ve Özellikleri**

Oksim terimi genel bir adlandırma olup, oksimler basitçe aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondensasyon ürünü olarak tanımlanabilirler ve  $>\text{C}=\text{NOH}$  grubu içerirler. Oksim ismi oksi-imin kelimelerinden gelmektedir. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü aşağıda verilmistir.

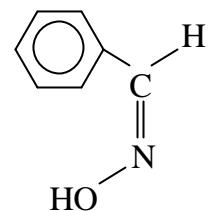


Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi (asetaldoksim, asetonoksim, benzofenon oksim v.b.), ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilebilirler. Örneğin  $[\text{CH}_3\text{-C}(\text{N-OH})\text{-COOH}]$  bileşigi, 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir. Ayrıca oksimler nitroso bileşiklerinin yapı izomerleri oldukları için "isonitroso" terimi de kullanılır (Smith, 1966).

Basit oksimlerin ve türevlerinin *syn-* ve *anti-* geometrik izomerleri vardır. *syn-* öneki, C=N çift bagi çevresindeki H ve OH gruplarının çift bag düzleminin aynı tarafında, *anti-* öneki ise zıt tarafında olması kullanılır(Sekil 1.1).



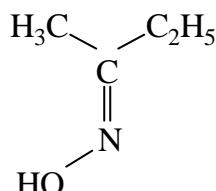
*syn*-benzaldoxim



*anti*-benzaldoxim

Sekil 1.1. Benzaldoximin geometrik izomerleri

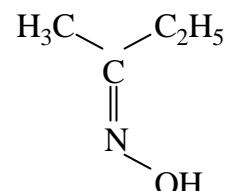
İsimlendirme, asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde referans alınan gruba göre degisebilir (Smith, 1966). Örneğin etil metil ketoksim iki şekilde isimlendirilebilir(Sekil 1.2).



*syn*- metil etil ketoksim

veya

*anti*- etil metil ketoksim



*syn*- etil metil ketoksim

veya

*anti*- metil etil ketoksim

Sekil 1.2. Ketoksimlerin Izomerik Yapıları

Basit monoooksimlerin *syn-* ve *anti-* izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri aynı çözücüde 0,5-5 kcal/mol arasında degismektedir. Bu fark, oksimin molekül yapısına ve kullanılan çözücünün dielektrik sabitine bağlı olarak degisiklik gösterir (Smith, 1966).

Oksimler çogunlukla renksiz, katı maddeler olup, suda çok az çözünürler. O-metil gruplu oksimler daha düşük erime ve kaynama noktasına sahiptirler. Nitronlar (-OH grubundaki H' in veya daha çok -O-R türevindeki alkil grubunun N üzerine geçmesiyle olusur) ise genellikle yüksek erime ve kaynama noktasına sahiptirler.

O-alkil gruplu oksimler beklenildiği gibi daha çok apolar çözüçülerde, nitronlar ise polar çözüçülerde çözünürler.

Oksimler, azometin ( $>\text{C}=\text{N}-$ ) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren, amfoter maddelerdir. Bununla beraber mono ve dioksimler zayıf asidik özellik gösterirler;  $\text{NaOH}'$  de çözünürler ve  $\text{CO}_2$  ile çökerler.

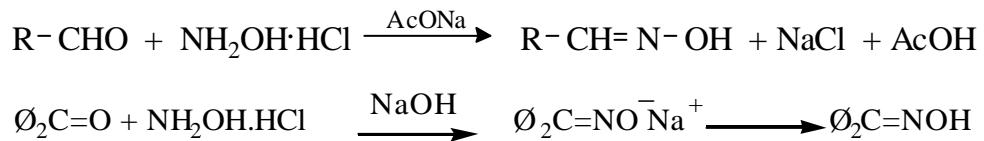
Basit oksimlerin  $\text{pK}_a'$  ları 10-12 arasında (Brady ve Chokshi, 1929). Örnegin *syn*-benzaldoksimin  $\text{pK}_a'$ ' si 10,68; benzofenonoksimin ise 11,30'dur.  $\alpha$ -keto grubu, belirgin bir şekilde oksimlerin asit gücünü artırır ve benzer sebeplerden dolayı  $\alpha$ -dioksimler de mono oksimlerden daha kuvvetli asittirler ( $\text{pK}_a = 7-10$  arasında değişir). Glioksimin  $\text{pK}_a'$ ' si 9,1; metilglioksimin  $\text{pK}_a'$ ' si 9,7; dimetilglioksimin  $\text{pK}_a'$ ' si 10,7; *amfi*-kloroglioksimin  $\text{pK}_a'$ ' si 8,1; *anti*-kloroglioksimin  $\text{pK}_a'$ ' si 3,4 ve dikloroglioksimin  $\text{pK}_a'$ ' si 3,0 civarındadır (Ungnade<sup>1</sup> vd., 1963).

Oksimler, yapılarındaki  $\text{C}=\text{N}$  gruplarının bazik karakterli olusunu nedeniyle, derisik mineral asitlerde zor çözünürler, suyla seyreltme durumunda çökerler ve hidroklorür kristalleri olusur (Karipcin, 2001).

### **1.2.2. Oksimlerin Eldesi**

#### **1.2.2.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan**

Oksimler, bu yolla eskiden beri elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, sıcakta ve optimum pH larda gerçekleştirilir.



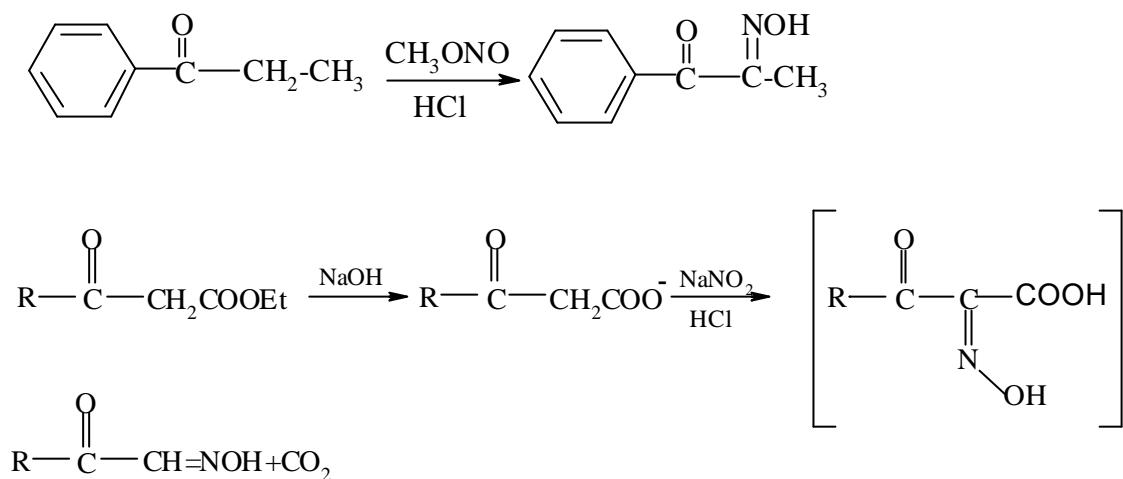
### 1.2.2.2. Ketiminlerin Hidroksilaminle Reaksiyonundan

Oksimler, ketiminlerden ketonlara oranla daha kolay elde edilir.



### 1.2.2.3. Nitrosolama Metoduyla

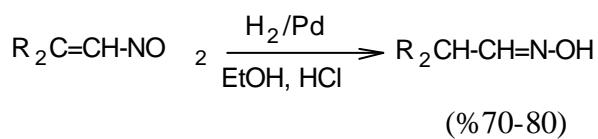
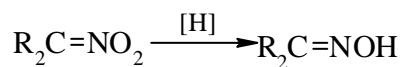
C-nitrosolama; aktif metilen grubuna ihtiyaç duyar ve ketonlardan  $\alpha$ -keto oksimlerin hazırlanmasında en kullanışlı yoldur.

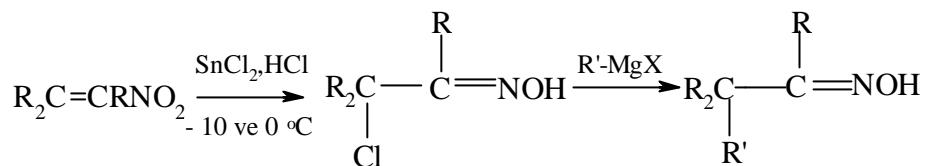


Burada  $\alpha$ -keto esterler önce hidroliz edilerek nitrolanır ve keto asitlerin tuzu olusur, sonra sodyum nitrit ve asit ile muamele etmek suretiyle kendiliğinden oksim olusur.

### 1.2.2.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin Indirgenmesinden

Bu reaksiyonda indirgen araç olarak kalay klorür, sodyum, sodyum amalgamı, alüminyum amalgamı, alkol ve çinko kullanılabılır.

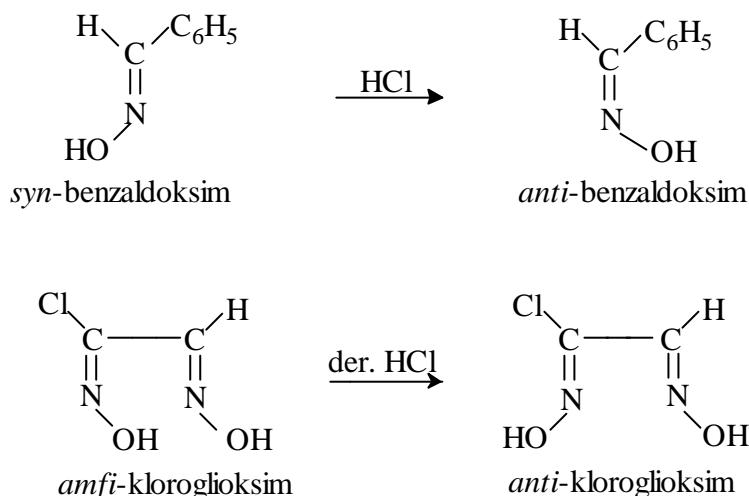




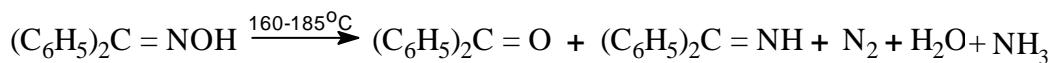
### 1.2.3. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksimlerin birçok reaksiyonu vardır, önemli bazı reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

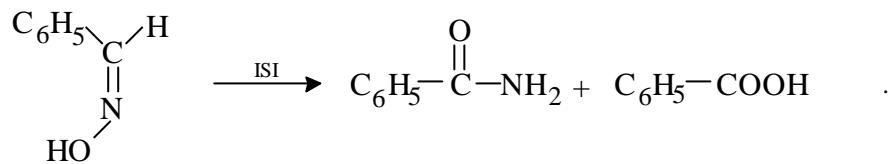
**1.2.3.1. Asitlerin Etkisi:** Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. *syn-* ve *amfi-* izomerleri HCl ile *anti-* izomerlerine dönüşürler (Gök, 1981).



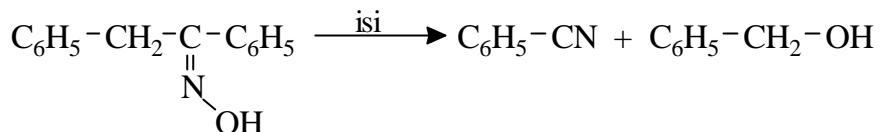
**1.2.3.2. Isı ve İşık Etkisi:** Oksimler, oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bilesiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelir. Örneğin benzofenon oksim ısı tesiriyle bozundugunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrılır (Smith, 1966).



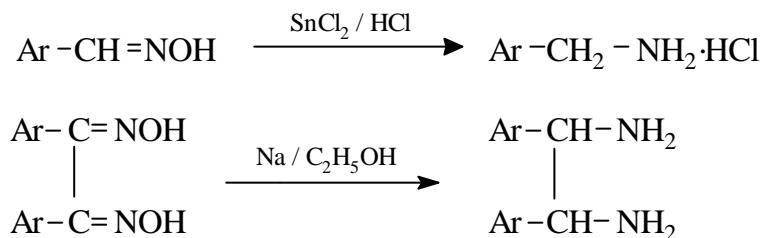
*anti*-Benzaldoksim ise benzamit ve benzoik asite ayrılır.



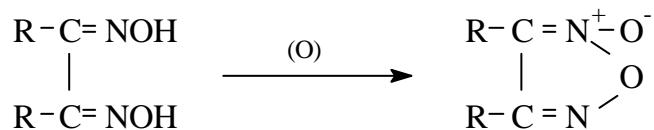
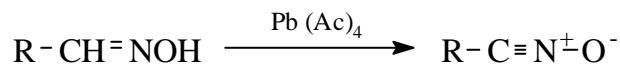
Oksimin yapısında  $\alpha$ - hidrojenleri varlığında ise bozunma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur.



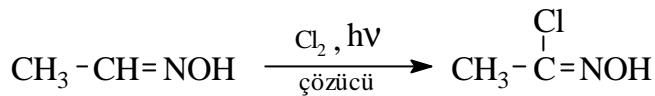
**1.2.3.3. Oksimlerin Indirgenmesi:** Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamagından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *vic*- Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler (Chakravorty, 1974).



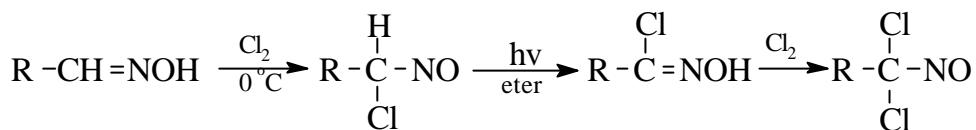
**1.2.3.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi:** Aldoksimlerde, C-H baginin oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler olusur. Aldoksimler  $-78^{\circ}\text{C}$  de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty, 1974).



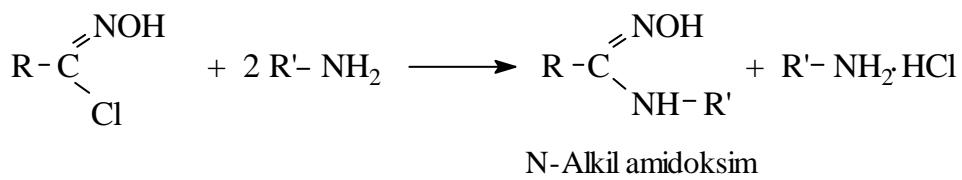
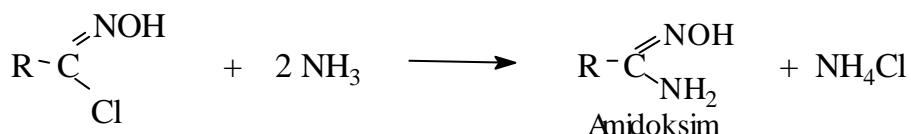
**1.2.3.5. Oksimlerin Klorlanması:** Oksimler bir çözücü içerisinde klorlandığında hidroksamoil klorürleri verirler. Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamoil klorür elde edilir (Weiland, 1907).

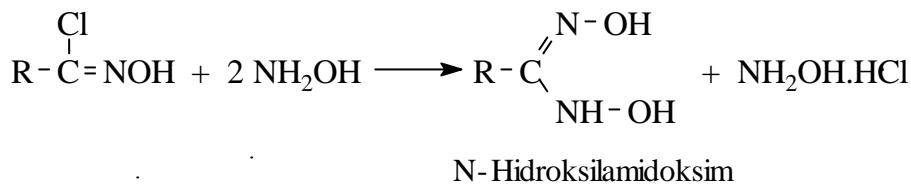


Elektrofilik reaktiflerin çogu oksimlerin O veya N atomlarina etki ettileri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrozo bilesiklerini olustururlar. Bu reaksiyonda ilk etkinin oksijene mi, yoksa azot atomuna mi oldugu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, kloro nitroso bilesigi üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri meydana gelir. Eger, klorlama ileriye gidecek olursa, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-dikloro nitroso bilesikleri olusur (Rheinboldt ve Schmitz-Dumont, 1925; Karatas ve Tüzün, 1989; Uçan ve Mirzaoglu, 1990).



Hidroksamoil klorürler, çesitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi bünyelerinde bulunan klorun yerine baska gruplar geçebilir. Örnegin, amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstidue amidoksimleri, hidrosilamin ile de hidrosilamidoksimleri verirler.





Aldoksihidroksamoiil klorürler, Grignard bilesikleri ile olan reaksiyonlarından ketoksimleri verirler.

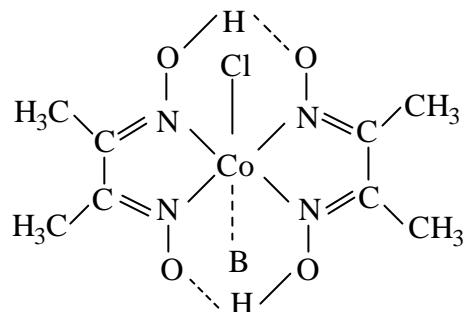


#### 1.2.4. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler, özellikle de *vic*-dioksimler, geçis metalleriyle çok kolay selat bilesikleri (kompleks) olustururlar. Bu konudaki calismalar ilk defa 1905'te Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin elde edilmesiyle baslamis ve günümüze kadar artarak sürdürmüştür. Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kirmizi renkte çözünmeyen bir bilesik verdigini bulmustur. Yine Tschugaeff tarafından 1907 yilinda dimetilglioksimin Co(III) ile vermis oldugu kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydinlatilmasi için bir yaklasim modeli olması bakımından, önemli bir olaydir(Schrauzer ve Windgassen 1966). Bu komplekslerin formülleri, ayni arastirmaci tarafından  $\text{CoX(D}_2\text{H}_2\text{)}\text{B}$  olarak verilmistir (Sekil 1.3). Burada X, bir asit anyonu ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$  v.b.); B, bir organik molekülü (piridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.); D ise dimetilglioksimi ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine ragmen oktaedral yapida oldugu tahmin edilmistir.

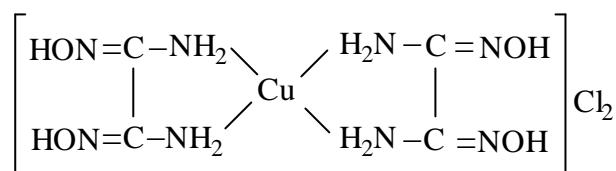
Komplekslerdeki Co-X baginin reaksiyona yatkın oldugu görülmüş ve son zamanlarda yapılan calismalarla Co atomunun  $\text{B}_{12}$  (vitamin ve koenzim) komplekslerinde oldugu gibi, bes azot atomunun ligand alaninda bulundugu anlasilmistir (Bekaroglu, 1974; Sarisaban 1975) (Sekil 1.3). Bu ozelligin anlasilmasindan sonra biyokimyasal olaylarin anlasilmasi bakımından

bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) komplekslerinin önemi artmistir. Sekil 1.3'de de görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem olusturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler, bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı olusturmaktadir. Bu yapı komplekse kompleks bozunmadan kobalt(III)'ün kobalt (I)'e kadar indirgenebilmesini saglayacak kararlılıgi verir. Bis(dimetilglioksim)kobalt(III) kompleksi, bu özelligin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, büyük önem kazanmış ve üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır (Bekaroglu, 1974; Gök ve Demirbas, 1989).



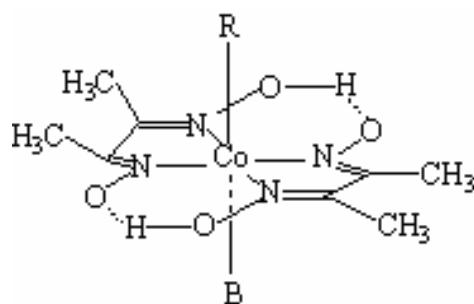
Sekil 1.3. Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi

*vic*-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyilin basından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmustur. Dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği kompleksin bag uzunlukları, bag açıları ve kristal yapısı, Godycki ve Rundle (1953) tarafından çalışılmış ve Sekil 1.4'deki yapı verilmistir. Pfeiffer (1930), oksimlerin iç kompleks olusturdugunu iddia etmistir. Dimetilglioksim nikel(II) komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesine polar hidrojen köprülerinin sebep oldugu belirtildiştir. Godycki ve Rundle(1953) köprü olusturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklıgının esit olduğunu öne sürmüslardır. İç kompleks olusumu sırasında oksim gruplarından birisi asit, digeri baz olarak davranır. Dimetilglioksimin  $M(DH_2)Cl_2$  tipindeki komplekslerinin kararlilikleri karsilastırılırsa  $Co > Ni > Cu$  sırası ortaya çıkar. Bu nedenle bakır kompleksleri elde edilememistir. Buna karşılık diaminoglioksimle  $[Cu(OxH_2)_2]Cl_2$  tipinde kararlı kompleksler elde etmek mümkündür (Sekil.1.4).



Sekil 1.4. Diaminogliksimin Bakır(II) Kompleksi

Selatlar, genellikle besli ve altılı halkalardan olusurlar. Bes halkalı selatlar, genellikle glikoller, okzalik asit ve  $\alpha,\beta$ -dioksi bilesikleri vasitasiyla olusurlar. Genel olarak halka doymus ise, bes üyeli selatlar; bir veya daha fazla çift bag varsa altılı selatlar olusur. *vic*-Dioksimler, bu kuralin disina çıkarlar. *vic*-Dioksimlerin bazi komplekslerinde iki çift bag bulunmasına ragmen, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi geçis metalleri ile bes üyeli selat halkası olusturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler (Sekil 1.5).



R: Alkil, anil veya  $\text{CN}^-$ ,  $\text{X}^-$  vb.

B: Piridin, trifenilfosfin, imidazol

Sekil 1.5. Dimetilgliksimin Kobalt(II) Kompleksi

Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile aminler arasındaki reaksiyonlardan birçok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir (Grundmann ve Grunanger, 1971; Chakravorty, 1974; Irez ve Bekaroglu, 1983; Deveci vd., 1991; Karatas vd., 1991).

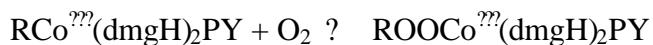
Literatürde keto oksimler hakkında çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu konudaki çalışmalarında da iki taraflı bilesiklerle çalışıldığı için polimerik kompleksler elde edilmistir. Komplekslerin erime noktaları çok yüksek ve çözünürlükleri çok az olduğu için birçok özellikleri incelenmemistir (Chakravorty, 1974; Jones vd., 1961; Karipcin vd., 2002).

### 1.2.5. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler, organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksimler ve onların çeşitli türevlerinin fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları; motor yağlarının, boyaların, reçinelerin, lastiklerin v.s. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Carlos ve David, 1972; Lecterc vd., 1977; 1980). Yine sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayaniksızdır. Oksimler gibi çeşitli aktif katkı maddeleri, polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Yine doymamış oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapısına özgürlüğünü artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David, 1972).

Organokobaloksimler ( $\text{RCo}^{??}\text{(dmgH)}_2\text{B}$ ), kobaloksimlere (kobalt merkezli oksim bilesiği) bir organik grubun (R gibi) ve düzenleyici bir bazın (B gibi) bağlandığı komplekslerdir. Bu komplekslerde Co-C bağı oldukça zayıftır. Bu durum  $\text{B}_{12}$  vitamininin görünür ışık yoluyla homolitik yarılmamasına benzer, bu sebepten organik sentezlerde çok büyük kullanım alanına sahiptirler. Organokobaloksimler sayesinde organik sentezlerdeki çoğunu reaksiyonun mekanizması anlaşılmıştır.

Organokobaloksimlerin  $\text{O}_2$  ile olan reaksiyonları, biyolojik sistemler ve sentetik ürünler için oldukça önemlidir.  $\text{O}_2$ , bazı alkilkobaloksim reaksiyonlarında Co-C bağı arası sıkışır. Böyle reaksiyonlarda R grubunun cinsine (R, benzil veya allil grubu olduğunda fotokimyasal ve termal şartlar altında ilerler. R, alkil grubu olduğunda ise sadece fotokimyasal şartlar gereklidir) bağlı olarak reaksiyonun ilerlemesi için gerekli termal ve fotokimyasal enerjiler tercih edilebilir (Gupta vd., 1998).

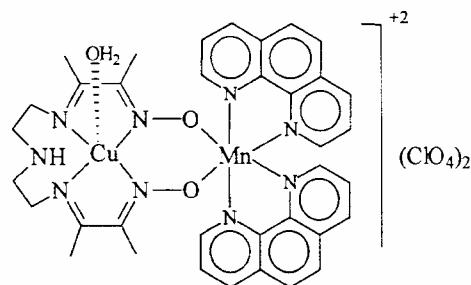


Rahatsızlıkların teshis ve tedavisinde metal kompleksleriyle yapılmış ilginç çalışmalar vardır. Bunlardan özellikle  $\text{Cu}^{2+}$  komplekslerinin ateslenmeyi azalttığını gözlemektedir. Bakır, biyolojik olarak vücudumuzda bulunur. Endojen bakırın

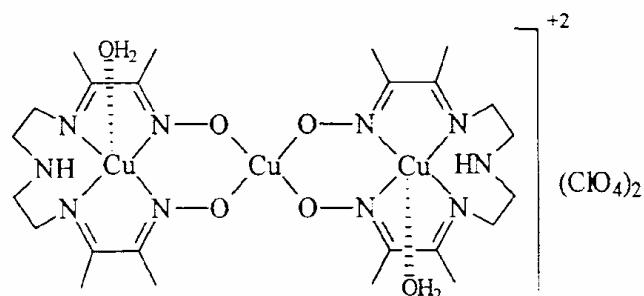
hareketi (çesitli ligandlarla bagli) eksojen bakirin deriden geçisi için kullanılır. Bu çalismalarda  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  kompleksleri de kullanilabilir. Bu katyonlar, kullanılan ligandlarla zayif kompleks olusturlar. Bu çalismalarda kararlilikinden dolayı oligopeptitlere benzeyen ligandlar kullanilirlar (Nomkoko vd., 2003).

Oksimlerin, homo di ve tri nükleer veya hetero di ve tri nükleer kompleksleri de sentezlenebilmektedir. Özellikle Cu ve Mn içeren komplekslerin özellikleri, nükleik asitlerin özelliklerine benzediginden önemlidirler.

Cu ve Mn içeren heteronükleer kompleksler, DNA yarılma ürünlerinin analizinde kullanılır. Son yillarda geçis metal komplekslerinin nükleik asitlerle etkilesiminde oldukça dikkat çeken artis gözlenmektedir. Kompleksler, hidroksil radikalleri gibi davranarak DNA' nin yarılmasına sebep olurlar. Oksim kompleksleri, bu gibi etkilerinden dolayı nükleik asit çalismaları için arastırma, gelistirme ve yeni kemoterapistik ilaçların düzenlenmesinde, gen terapisinde, farmakoloji, moleküler biyoloji gibi alanlarda önemlidirler (Saglam vd., 2003).



Sekil 1.6. Heterodinükleer oksim kompleksi



Sekil 1.7. Homotrinükleer oksim kompleksi

## 2. KAYNAK BILGISI

### 2.1. Literatür Özeti

Long ve Henze (1941), bifenil bilesiklerinden  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde asetil klorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuna göre  $\text{R}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{R}$  ve  $\text{R}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$  genel yapısındaki keton bilesiklerini sentezlemislerdir.

Leslie ve Turner (1932), bifenil ile kloroasetil klorürden  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4'-bis(kloroasetil)bifenil [ $\text{ClCH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ] bilesigini elde etmislerdir.

Silver ve Lowry (1934), bifenil ile kloroasetil klorürden  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$  ve  $\text{ClCH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$  bilesigini elde etmislerdir.

Huang ve Byrne (1980)' da aynı sekilde bifenil ve difenileterin kloro ve bromoketon bilesiklerini sentezlemislerdir.

Bu çalışmada kullanılan 4-(kloroasetil)bifenil [ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ], ilk kez Levin ve Hartung (1942) tarafından sentezlenmis ve bazı özellikleri açıklamıştır.

Rheinboldt ve Schmitz-Dumont (1925), benzeni baslangıç maddesi olarak alarak, kloro ketonunu, kloro keto oksimini ve kloro dioksimleri sentezlemislerdir. Ayrıca klorodioksim bilesiginin bazı aminler ile türevlerini de elde etmislerdir.

Taylor (1931), keto ve dioksimlerin stereokimyalarını, belirli metaller ile verdikleri kompleksleri ve oluşturdukları komplekslerin özelliklerini incelemislerdir.

Breslow vd. (1968;1986) bifenilin kloroketonunu [ $\text{ClCH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ ] ve kloro keto oksim [ $\text{ClC}(\text{NOH})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ ] türevini elde etmislerdir.

Jones vd. (1961), klorsuz keto oksim türevlerinin mono ve dioksimlerini ve metal komplekslerini sentezlemislerdir. Fakat bu ligand üzerinde klor olmadigi için amin türevlerini sentezleyemislerdir.

Karatas ve Uçan (1998), bifenilden çikarak benzer bir çalışma yapmislardir. Bifenil ile asetil klorürden, 4,4'-bis(asetil)bifenil ve 4-asetilbifenil elde ederek, bunun mono ve dioksimlerini ve dioksimlerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemislerdir. Fakat dioksim bilesiginde klor olmadigi için bu bilesigin amin türevlerini elde edememislerdir.

Karipcin vd. (2002), difenilmekandan çikarak benzer bir çalışma yapmislardir. Difenilmekan ile asetil klorürden, 4,4'-bis(kloroasetil)difenilmekan ve 4,4'-metilenbis(fenilglioksahidroksimoil klorür) elde ederek, bunun 4,4'-bis(alkilamino- isonitrosoasetil)difenilmekan ligandlarini ve bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemislerdir.

Oksim kompleksleri ile ilgili olarak ilk çalışmalar, 1905'de Tchugaeff tarafından dimetilglioksimin nikel kompleksinin elde edilmesiyle baslamistir. 1907 yilinda, biyokimyasal mekanizmalarin aydinlatilmasi için bir yaklasim modeli olan dimetilglioksimin Co(III) kompleksinin elde edilmesi, bu komplekslere daha da çok dikkat çekmistir. Bu kompleks üzerinde genis ölçüde çalışmalar yapilmistir (Schrauzer ve Windgassen, 1966; Bekaroglu, 1974; Gök ve Demirbas, 1989). *vic*-Dioksimlerin, Ni(II) ile verdigi kompleksler, kantitatif tayinler açısından oldukça ilgi toplamistir ve Godycki ve Rundle (1953) bu komplekslerin bag uzunlukları, bag aciları ve kristal yapıları hakkında çalışmalar yapmislardır. *vic*-Dioksimlerin Ni(II) komplekslerinin konfigürasyonları ve diger bazi özellikleri hakkında da çalışmalar bulunmaktadır (Smith, 1966; Burakevich vd., 1971; Gök, 1981; Serin ve Bekaroglu, 1983; Ertas vd., 1987).

Chakravorty (1974), dioksimler, keto oksimler, amin oksimler vb. birçok oksim cesidi ve bunların metal komplekslerinin stereokimyalari, magnetik özellikleri gibi konuları kapsayan kapsamlı bir çalışma yapmistir.

*vic*-Dioksimlerin ve bunların amin türevlerinin çeşitli geçiş metalleri ile yaptığı kompleksler üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazladır (Bati vd., 1988; Uçan ve Mirzaoglu, 1990; Deveci vd., 1995; Deveci ve Irez, 1996).

Irez ve Bekaroglu (1983), *anti*-kloroglioksimden çeşitli alkilaminoglioksimleri ve bunların Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve UO<sub>2</sub>(VI) komplekslerini elde etmişlerdir. Ayrıca bu bilesiklerin yapıları ile bazı özelliklerini incelemislerdir.

*vic*-Dioksimler ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazladır. Ayrıca son yıllarda kloroglioksim, klorometilglioksim, klorofenilglioksim vb. dioksim klorürlerinin diaminler ile olan reaksiyonundan tetra oksim türevleri ve bunların polimerik metal kompleksleri elde edilmistir (Grundmann ve Grunanger, 1971; Irez ve Bekaroglu, 1983; Karatas vd., 1991; Uçan ve Karatas, 1991; Karatas vd., 1992; Karipcin ve Karatas, 2001; Karipcin vd., 2002).

Son yıllarda çeşitli ligand türlerinin oluşturduğu binükleer, trinükleer vb. kompleksler, oldukça ilgi uyandırmaktadır ve bu komplekslerin özellikleri hakkında çalışmalar yapılmaktadır (El-Tabl, 1997; Karaböcek vd., 1997; Gök vd., 1998; Tümer vd., 1999; Serbest vd., 2000; Karipcin vd., 2002).

Yukarıda belirtildiği gibi, literatürlerde bifenilin tek taraflı kloro ketonu ve kloro keto oksimi bulunmaktadır. Fakat bifenilin kloro keto oksiminin amin türevleri ve metal kompleksleri literatürde bulunmamaktadır. Bu bifenile benzer bilesiklerden (difenilmetan, difenileter, difeniltiyoeter vb.) elde edilen çift taraflı ligandların polimerik komplekslerinin erime noktaları yüksek ve çözünürlükleri düşük olduğu için çalışmamızda bifenilin tek taraflı kloroketonunu baslangıç maddesi olarak aldık. Bu çalışmada literatürdeki bazı eksik kısımlar değerlendirilmeye çalışılmıştır.

### **3. MATERİYAL METOT**

#### **3.1. Kullanılan Maddeler**

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluko ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmistir. Ayrıca gerekli olan bazi ara maddeler, laboratuvar şartlarında sentezlenmistir. Deneylerde kullanılan çıkış maddeleri ve çözücüler, saflastırılarak kullanılmıştır.

#### **3.2. Kullanılan Aletler**

Element Analizi: LECO CHNS-932,

S.D.Ü. Merkezi Araştırma Laboratuvarı-ISPARTA

Infrared spektrofotometri: Perkin Elmer Model FT-IR BX Spectrofotometer,

S.D.Ü. Merkezi Araştırma Laboratuvarı-ISPARTA

<sup>1</sup>H-NMR Spektrometresi: Bruker 200-MHZ Spectrometer,

TÜBİTAK - Enstrümental Analiz Laboratuvarı- Besevler/ANKARA

AAS Spektrometresi: Perkin Elmer Model AA 800 Spectrometer,

S.D.Ü. Merkezi Araştırma Laboratuvarı-ISPARTA

Magnetik Suszeptibilite: Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Magnetik

Suszeptibilite Terazisi,

S.Ü. Fen-Ed. Fakültesi, Kimya Bölümü - KONYA

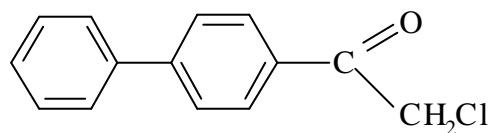
Erime Noktası Tayini: IA 9100 Electrothermal Digital Melting Point Apparatus,

S.D.Ü. Fen-Ed. Fakültesi, Kimya Bölümü -ISPARTA

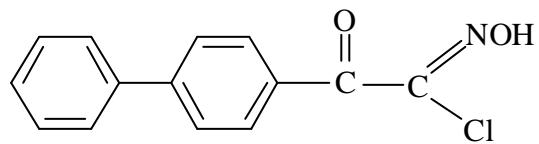
### 3.3. Çalışma Metodu

Bu çalışmada bifenilden çıkararak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)bifenil ve bunun kloroketo oksimi 4-bifenilglioksilosilo hidroksimoil klorür literatür bilgilerine göre sentezlenmiştir. Bu kloroketo oksimin çeşitli aminler ile kondensasyon ürünleri de benzer literatürlerden faydalananarak sentezlenmiştir. Elde edilen ligandların, Kobalt(II), Nikel(II), Bakır(II), Çinko(II), Kadmiyum(II) ve Kursun(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen maddelerin yapıları FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR spektrumları ve AAS ile yapılan metal tayinleri ve elementel analiz sonuçları, magnetik suszeptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Elde edilen oksimlerin ve onların amin türevlerinin isimleri, açık ve kapalı formülleri aşağıda verilmştir.

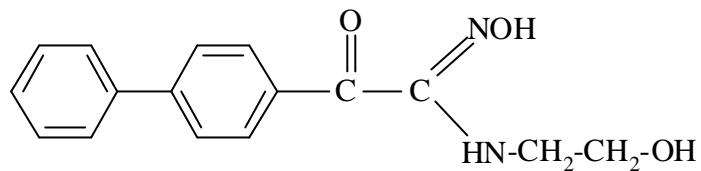


4-(Kloroasetil)bifenil, (**BFK**), [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OCl]

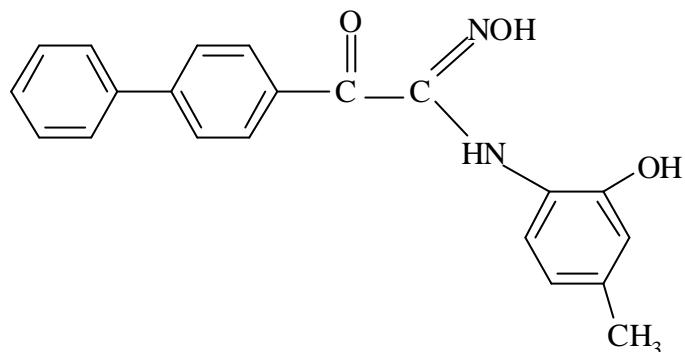


4-Bifenilglioksilosilo hidroksimoil klorür, (**BFKO**), [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Cl]

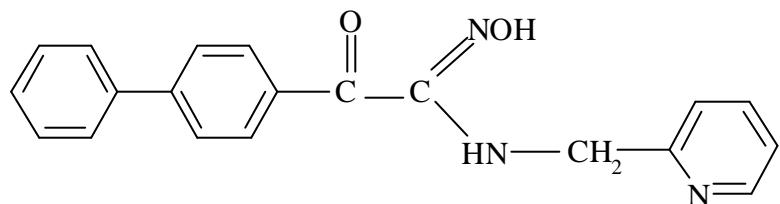
**4- (N-Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil türevleri;**



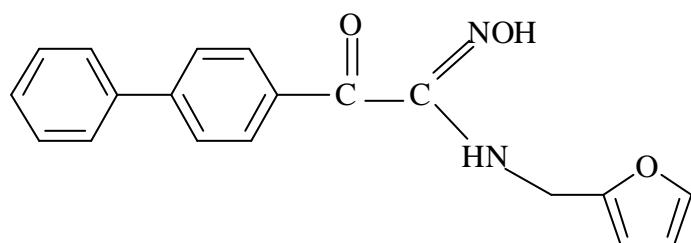
4-(Etanolaminoisonitrosoasetil)bifenil, (**EKO**), [C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]



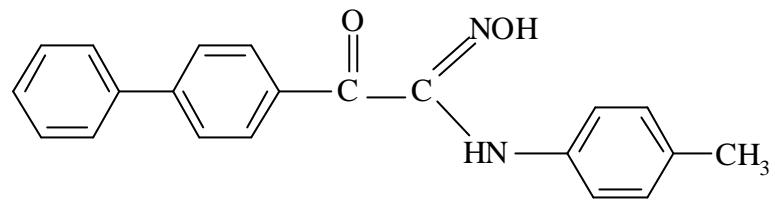
4- (2-Amino-4- metilfenolisonitrosoasetil)bifenil, (**AFKO**), [C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]



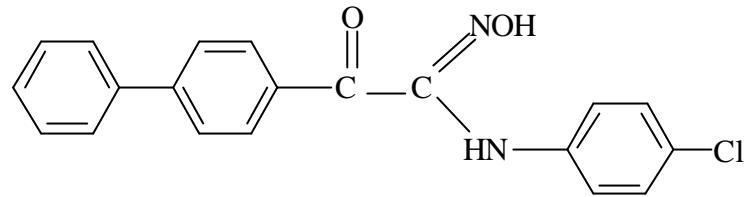
4- [2-(Aminometil)piridilisonitrosoasetil]bifenil, (**PAKO**), [C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]



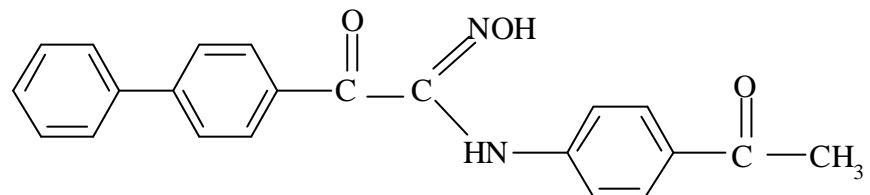
4- (Furfurilaminoisonitrosoasetil)bifenil, (**FKO**), [C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]



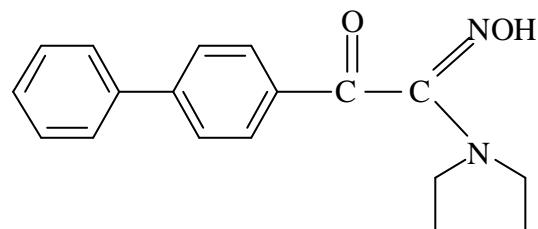
4-(4-Metilfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil, (**TKO**), [C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]



4-(4-Klorofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil, (**KAKO**), [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl]



4-(4-Asetofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil, (**AAKO**), [C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

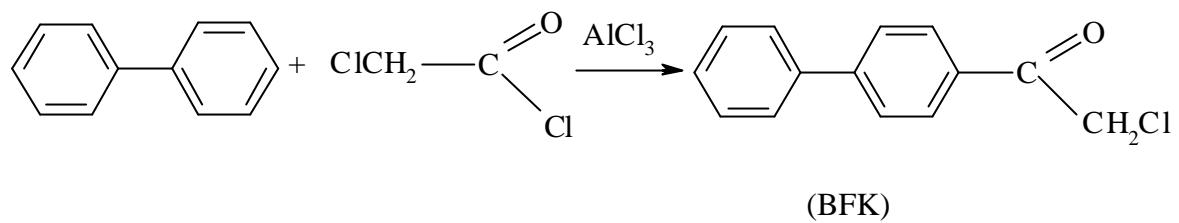


4-(Pirolidilislonitrosoasetil)bifenil, (**PKO**), [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]

## 4. DENEYSEL BÖLÜM

### 4.1. Oksimlerin Sentezi

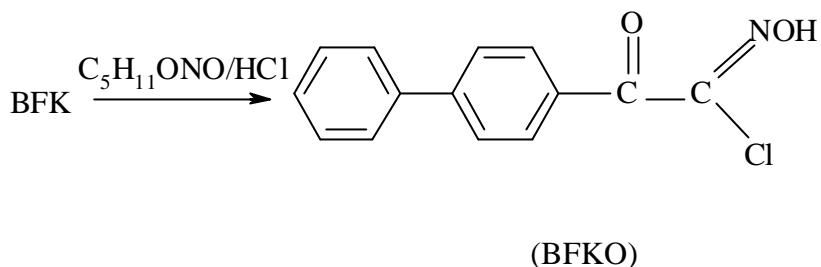
#### 4.1.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin sentezi



Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edilmistir (Levin ve Hartung, 1942).

Üç boyunlu 250 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 0,22 mol  $\text{AlCl}_3$  konulmus; üzerine 40 mL diklormetanda çözünmüş 0,2 mol bifenil eklenmistir. Bu karışım, tuz-buz banyosunda  $-10^{\circ}\text{C}$ 'ye sogutulmus ve üzerine 0,2 mol kloroasetil klorürü 50 mL diklormetandaki çözeltisi 1-1,5 saatte damlatılmistir. Bu sirada sıcaklığın  $-5^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilmistir. Bu işlemden sonra karıştırıma 56 saat devam edilmiş, olusan kiremit renkli karışım bir gece bekletilmiş, daha sonra 300 g buz ve 10 mL derisik HCl üzerine karıştırılarak azar azar ilave edilmistir. Olusan madde süzülmüş ve çökelege yeterince kloroform eklenerek ürünün organik faza geçmesi sağlanmıştır. Su fazı ve organik faz ayrılip, organik faz pH 5 oluncaya kadar su ile yıkamıştır. Daha sonra  $\text{CaCl}_2$  ile kurutulmuştur ve çözücü evapörde uzaklastırılmıştır. Elde edilen açık sarı katı madde, etil alkolden birkaç kez kristallendirilerek saflastırılmıştır.

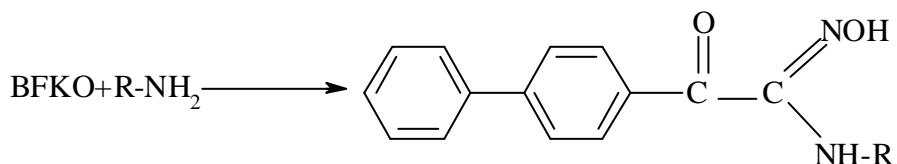
#### 4.1.2. 4- Bifenilhidroksimoil klorür[keto oksim] 'ün sentezi



Bu madde literatürdeki islemlerde bazi degisiklikler yapılarak sentezlenmiştir (Levin ve Hartung, 1942; Breslow vd., 1968;1986).

Üç boyunlu yuvarlak dipli bir balona bir geri sogutucu, HCl giriş çıkışını saglayan bir adaptör ve bir damlatma hunisi yerlestirilmistir. Balona 0,2 mol 4-(kloroasetil)bifenil, 60 mL kloroformda çözülürek konulmus; 0°C'ye sogutulan çözelti, magnetik karistikirci ile karistirilarak HCl gazi geçirilmiş ve 15 dakika kadar bu isleme devam edilerek balondaki karisimin HCl bakımından doygun olması sağlanmistir. Daha sonra damlatma hunisine 10-15 mL kloroformda çözünmüş 0,22 mol isopentil nitrit yarım saatte damlatilmistir. Damlatma sirasında kuru HCl gazi geçirilmeye devam edilmistir. Sonra 3-4 saat daha gaz geçirmeye ve karistirmaya devam edilmiş ve bu karisim, bir gece beklemeye bırakılmıştır. Ertesi gün çöken krem renkli madde süzülerek alınmış ve eter-heksan karışımından kristallendirilmistir. Süzülüp, yikanmış ve etüvde kurutulmuştur.

#### 4.2. 4-(N-Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil türevleri sentezi



0,015 mol 4-bifeniglioksilosido hidroksimoil klorür, 50 mL etanolde çözülmüş, 0°C'nin altına kadar sogutulmuştur. Sonra, sicaklığın 0°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilerek, 0,030 mol aminin [etanol amin, 2-amino-4-metilfenol,

2-(aminometil)piridin, furfuril amin, p-toluidin, p-kloranilin, 4-aminoasetofenon ve pirolidin] alkollü çözeltisi damla damla eklenmiştir. Ekleme ile hemen çökme olmustur. Sogukta 2 saat, oda sicakliginda 1 saat daha karistirmaya devam edilmiş ve çöken madde süzülmüş, sirasiyla %1'lik  $\text{NaHCO}_3$ , su ve alkolle yikanip kurutulmuştur.

Elde edilen maddelerin bazi özellikleri Ek-1.'de verilmistir.

#### **4.3. 4-(N-Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil türevlerinin Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezi**

Bölüm 4.2.1'de elde edilen 0,6 mmol 4-(alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil, 30 mL etil alkolde sıcakta çözülmüştür. Üzerine esdeger miktarda alkollü metal çözeltilerinden eklenmiştir. Bir süre karıştırıldıktan sonra ortamin pH'si %1'lik alkollü KOH çözeltisi ile 5,5-6,0 civarına ayarlanmıştır. Karışım su banyosunda 80 °C'de bir saat kadar bekletilmiş ve çöken kompleks süzülmüş, su ve etil alkol ile yikanıp, kurutulmuştur.

Elde edilen komplekslerin bazi özellikleri Ek-1.'de verilmistir.

## 5. TARTISMA VE SONUÇ

Bu çalışmada esas çıkış maddesi olarak kullanılan 4-(kloroasetil)bifenil(BFK), bifenilin Friedel-Crafts reaksiyonuna göre  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde kloroasetil klorür ile reaksiyonundan elde edilmistir. Bu ketonun alkil nitrit ile asidik ortamındaki reaksiyonundan literatürde mevcut olan 4-bifenilglioksilosilo hidroksimoil klorür (BFKO) (Levin ve Hartung, 1942) elde edilmistir.

4-Bifenilglioksilosilo hidroksimoil klorür(BFKO) ile etanolaminin, 2-amino-4-metil fenol, 2-(aminometil)piridin ve furfural aminin  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında alkol ortamındaki reaksiyonlarından, üç disli dört yeni ligand ve 4-bifenilglioksilosilo hidroksimoil klorür(BFKO) ile p-toluidin, p-kloranilin, pirolidin ve 4-aminoasetofenonun yine  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında, alkol ortamındaki reaksiyonlarından iki disli dört ligand sentezlenmistir.

Sentezlenen tüm ligandların  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  ve  $\text{Pb(II)}$  tuzları ile kompleksleri hazırlanmıştır. Kompleksler, ligandlar bifonksiyonel grubu sahip olmadıkları için polimerik degildirler.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ligandların yapıları, Element Analizi, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR spektroskopilerinden faydalananarak aydınlatılmıştır. Metal komplekslerinin yapıları ise Element Analiz Cihazı ile C, N ve H tayini, AAS ile metal tayini, FT-IR Spektroskopisi ve Magnetik Suszeptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Elde edilen tüm ligandlar, etil alkol, kloroform, DMSO ve DMF gibi organik çözücülerde çözünmemektedirler. Fakat kompleksler çözünmemektedirler. Bu sebepten sadece başlangıç maddesinin ve ligandların  $^1\text{H}$  NMR spektrumları alınabilmistiir (Ek-3.). Başlangıç maddesinin 13,39 ppm'de ortaya çıkan oksim grubuna ait O-H pikinin değeri, amin katılmasıyla daha düşük değere (9,96-11,78 ppm) kayma göstermiştir. Oksim grubuna komşu NH protonları 8,39-9,32 ppm; bifenile ait aromatik CH protonları, 7,13-8,14 ppm; alifatik CH protonları 2,23-4,61 ppm; 2-amino-4-metilfenol ve etanolaminin OH protonları sırasıyla 6,95 ve 5,60 ppm'de;

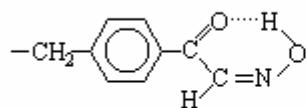
aminlerde bulunan aromatik grup ve halkalar ise 2-amino-4-metilfenol için 6,57-6,80 ppm'de; furfuril amin için 6,44-6,29 ppm'de; p-toluidin için 6,96-6,70 ppm'de; p-kloranilin için 7,22-6,80 ppm'de; pirolidin için 4,11-3,13 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Bu değerler, oksimlerin  $^1\text{H-NMR}$  kimyasal kayma değerlerinden beklenmediği gibidir (Ungnade<sup>2</sup> vd., 1963).

Sentezlenen tüm bilesiklerin FT-IR spektrumlari alınmıştır. 4-Bifenilglioksilo-hidroksimoil klorür (BFKO)' den türeyen ligandların ve bunların metal komplekslerinin IR spektral verileri, Ek-2.'de verilmektedir. Bu değerlerden ligandlarda NH gerilme titresimlerinin  $3187\text{-}3429\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıktığı ve kompleks olusumuna NH grubunun direkt olarak katıldığı komplekslerde NH gerilme titresimlerinde daha fazla kayma görüldüğü anlasılmaktadır ( $3339\text{-}3535\text{ cm}^{-1}$ ). Kompleks olusumunda NH grubunun yer almadığı TKO, KAKO, PKO ve AAKO ligandlarında ise NH gerilme titresimleri ya hiç degismemekte ya da çok az kayma göstermektedir.

Ligandlarda  $3153\text{-}3413\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan  $\nu(\text{O-H})$  pikinin kompleks olusumu ile kaybolması, metal ligand bagının birinin bu oksim oksijeni üzerinden gerçeklestagini gösterir. Ayrıca komplekslerdeki koordine sudan gelen OH'ların gerilme titresimleri, muhtemelen NH pikleri ile aynı civarda çıktığı için o bölgede tek pik gözlenmektedir. 4-(Pirolidilisonitrosoasetil)bifenil (PKO) ligandında  $3413\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan OH gerilme titresimleri, kompleks olusumu ile tamamen kaybolmaktadır. Bu liganda ait NH grubu olmadığı halde diğer ligandların NH gerilme titresimlerine benzer şekilde  $3385\text{-}3415\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan titresimler, koordine sudan kaynaklanmaktadır. Bu da diğer ligandlarda NH gerilme titresimleri ve koordine sudan gelen titresimlerin aynı yerde çıktığını göstermektedir.

Aromatik C-H gerilme titresimleri,  $3011\text{-}3062\text{ cm}^{-1}$ , alifatik C-H gerilme titresimleri  $2915\text{-}2973\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C gerilme titresimleri  $1448\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ 'de, NO gerilme titresimleri  $939\text{-}1021\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Bu titresimler, kompleks olusumunda bağlanmaya direkt olarak katılmadıkları için ligand ve komplekste aynı bölgede ortaya çıkmakta veya merkez atomuna ve amin gruplarına bağlı olarak çok az kayma

göstermektedirler. Ligandlarda ve komplekslerde molekül içi hidrojen bagina karsilik gelen H...O-H gerilme titresimleri ise 2359-2365 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir (Burger vd., 1965; Caton ve Banks, 1967; Thornton, 1967; Zsako vd., 1998; Tümer vd., 1999).



Sekil 5.1- Selat yapidaki molekül içi hidrojen bagları

C=O gerilme titresimleri, 1598-1695 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmekte ve bu pik 4-(pirolidilisonitrosoasetil)bifenil, (PKO) ligandinin komplekslerinde kaybolmakta, 4-(4-metilfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil (TKO) ve 4-(4-klorofenilaminoiso-nitrosoasetil)bifenil (KAKO) ligandlarının komplekslerinde pik siddeti oldukça azalmakta, neredeyse kaybolmaktadır. Bu da kompleks olusumunda bu grubun kullanıldığını göstermektedir. Diger ligandlarda ise kompleks olusumu ile C=O gerilme titresimlerinde bir miktar kayma görülselike pik kaybolmamaktadır. Bu da C=O grubunun kompleks olusumuna katılmadığını gösterir. Ligandlarda C=N gerilme titresimleri, 1599-1645 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir ve oksim gruplarının merkez atomuna bağlanması, azot atomundan değil, oksijen atomundan olduğu için, C=N gerilme titresimlerinde kompleks olusumu ile belirgin bir kayma görülmemektedir(1567-1633 cm<sup>-1</sup>).

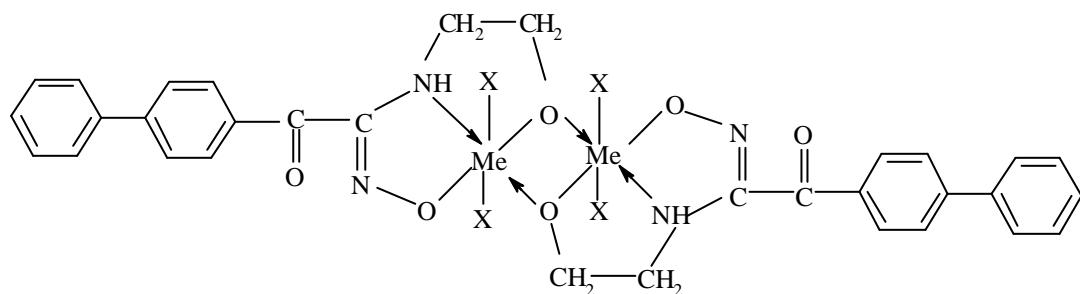
4-(Etanolaminoisonitrosoasetil)bifenil ligandında OH gerilme titresimi 3282 cm<sup>-1</sup>' de gözlenmistir. Co(EKO)<sub>2</sub> ve Ni(EKO)<sub>2</sub> komplekslerinde OH piki , etanolamin OH' indaki proton ayrılmadığından ligandin pikine yakın yerde ortaya çıkmakta, fakat aynı ligandin diğer komplekslerinde o bölgede bir pik görülmemektedir. 4-(2-Amino-4-metilfenolisonitrosoasetil)bifenil (AFKO) ligandında ise fenole ait ν(O-H) piki 3386 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmekte ve kompleks olusumu ile bu pik tamamen kaybolmaktadır. Bu da kompleks olusumunun fenolik OH üzerinden olduğunu gösterir. 4-[2-(Aminometil)piridilisonitrosoasetil]bifenil (PAKO) ligandında

$3202\text{ cm}^{-1}$ , de ortaya çıkan  $\nu(\text{OH})$  pikinin kompleks olusumu ile kaybolması, metal ligand baginin birinin bu oksijen üzerinden gerçekleşigini gösterir. 4-[2-(Aminometil)piridilisonitrosoasetil]bifenil (PAKO) ligandında piridin halkasına karsilik gelen  $\nu(\text{CH})$  titresimi  $1509\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkarken, bu pik metal komplekslerinde görülmemektedir. Muhtemelen C=C gerilme titresimleriyle aynı yerde çıkmaktadır. Bu da kompleks olusumuna piridin halkasındaki N atomunun katıldığını gösterir. 4-(Furfurilaminoisonitrosoasetil)bifenil (FKO) ligandında  $1305\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkan halkadaki C-O-C gerilme titresimlerinin komplekslerde  $1275-1190\text{ cm}^{-1}$  aralığına kayması ve komplekslerde  $467-485\text{ cm}^{-1}$ de M-O (halka) bagini gösteren titresimlerin ortaya çıkması 4-(furfurilaminoiso-nitrosoasetil)bifenil (FKO) komplekslerinde halkadaki oksijen atomundan koordinasyonu gösterir(Jouad vd.,2001). Bu absorpsiyon verileri, daha önce belirtilen substitue oksimler ile uyum içindedir (Caton ve Banks, 1967; Nakamura vd., 1979; Gül ve Bekaroglu, 1983; Karatas ve Uçan, 1998; Burger vd., 1965).

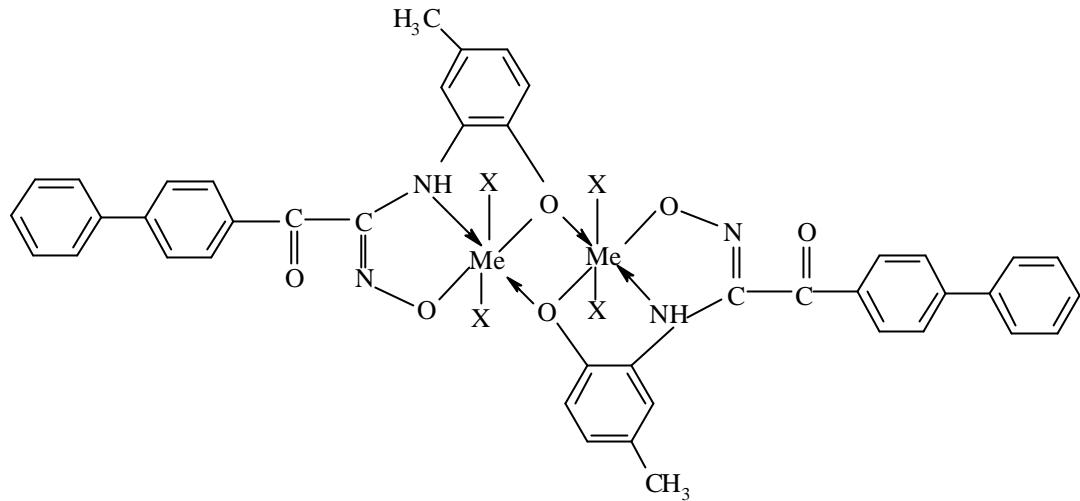
4-Bifenilglioksilosilohidroksimoil klorür (BFKO) aminli komplekslerinin element analizi, AAS ve magnetik suszeptibilite sonuçlarına göre Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) komplekslerinin hepsi, oktaedral yapıya sahiptir. Ek-1.'de gösterildiği gibi magnetik suszeptibilite ölçümüleri, komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri, diamanyetiktir. Magnetik suszeptibilite değerlerine göre oksimlerin Ni(II) kompleksleri oktaedral geometri göstermektedir. Bu sonuçlar  $d^8$  metal iyonu düzene sahip olan Ni(II) komplekslerinin yapısını doğrulamaktadır (Cotton ve Wilkinson, 1988; Deveci ve Irez, 1996). Bu paramanyetik Ni(II) kompleksleri, 4,08-2,14 BM manyetik suszeptibilite değerine sahiptir ve bu değer bu iki çiftlesmemis elektrona karsılık gelen 2,83 BM değerine uymaktadır. Element analizi ve AAS sonuçları, Ni(II) komplekslerinin oktaedral geometriye sahip olduğunu desteklemektedir. BFKO ligandlarının Cu(II) ve Co(II) kompleksleri, paramanyetik ve sırasıyla 1,13-2,50 ve 2,12-4,7 BM değerlerine sahiptirler. EKO-Cu(II) ve AFKO-Cu(II) komplekslerinin oda sıcaklığındaki magnetik momentinin yarısı tek çiftlesmemis elektrona karsılık gelen 1,73 BM değerine yakın (sırasıyla 1,66 ve 1,13 BM), AFKO-Ni(II) kompleksinin ölçülen magnetik momentinin yarısı iki çiftlesmemis elektrona karsılık

gelen 2,83 BM degerine yakin (2,14 BM), AFKO-Co(II) komplekslerinin magnetik momentinin yarisi da üç çiftlesmemis elektrona karsilik gelen 3,87 BM degerine yakin (3,36 BM) çikmasi, bu komplekslerin çift merkezli oldugunu gösterir. Bu sonuçlara göre oksim kompleksleri, mononükleer ve dinükleer oktaedral kompleksler olusturmaktadirlar.

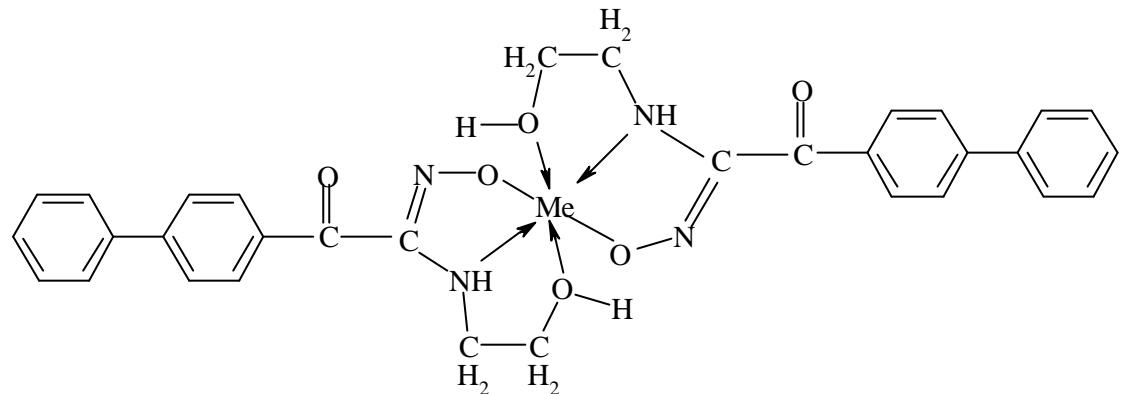
Sentezlenen bilesiklerin hesaplanan C, H ve N yüzdeleri, element analiz sonuçları ile uyum içindedir. Ayrıca sentezlenen metal komplekslerinin AAS ile tayin edilen metal yüzdeleri, tahmin edilen kompleks geometrileri ile uyum içindedir. Sentezlenen bilesiklerin element analizi sonuçları ve maddelerin bazi fiziksel özellikleri, Ek-1.'de verilmistir. Kompleksler için yapılan metal analizleri ve element analizi sonuçlarına göre 4(etanolaminoisonitrosoasetil)bifenil (EAKO)'in Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) komplexlerinde ve 4-(2-amino-4-metilfenolisonitrosoasetil)bifenil (AFKO)'in tüm komplekslerinde metal/ligand orani 1/1, diger tüm komplekslerde 1/2'dir. Bu oranın 1/1 oldugu kompleksler binükleerdir. Binükleer komplekslerin yapıları, Sekil 5.2 ve 5.3'de gösterildiği gibidir. Üç disli 4-(alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ligandlarının metal/ligand oranının 1/2 oldugu komplekslerin yapıları, Sekil 5.4, 5.5 ve 5.6'da; sentezledigimiz iki disli ligandların metal/ligand orani 1/2 olan komplekslerin yapıları, Sekil 5.7'da gösterilmistir. Ayrıca komplekslerin geometrilerini açıklamada IR spektrumlari ve magnetik suszeptibilite ölçümelerinden de yararlanılmıştır.



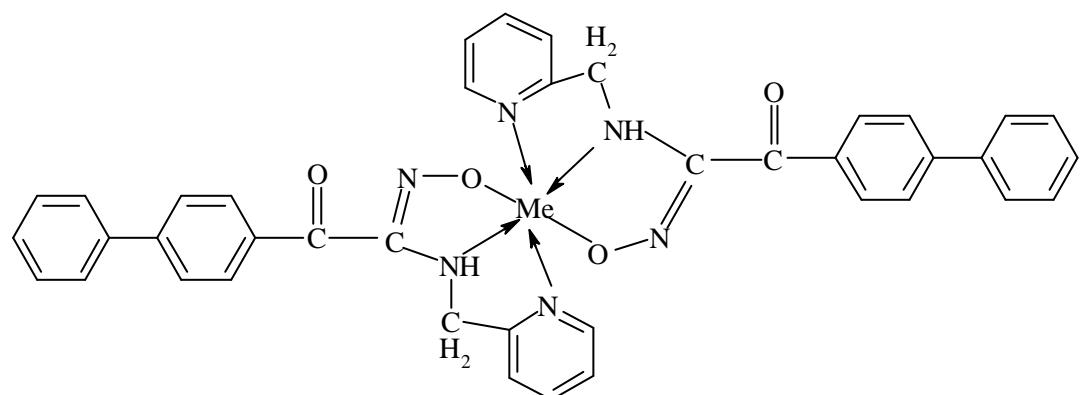
Sekil 5.2. 4-(Etanolaminoisonitrosoacetil)bifenil'in binükleer Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri (X:H<sub>2</sub>O)



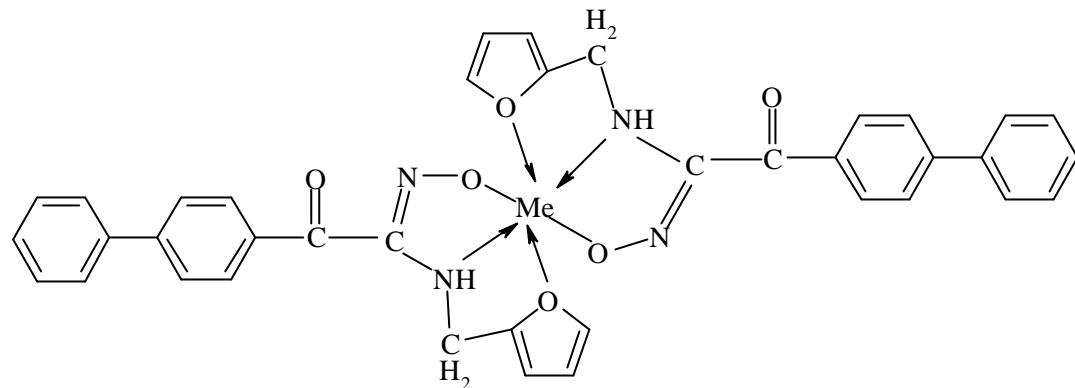
Sekil 5.3. 4-(2-Amino-4-metilfenolisonitrosoasetil)bifenil'in binükleer Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri(X:H<sub>2</sub>O)



Sekil 5.4. 4-(Etanolaminoisonitrosoasetil)bifenil'in mononükleer Co(II) ve Ni(II) komp.

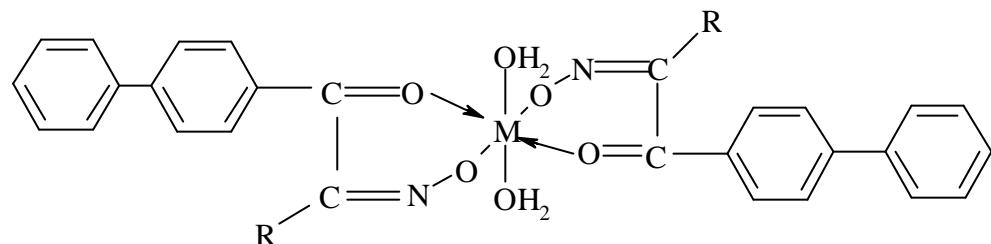


Sekil 5.5. 4-[2-(Aminometil)piridilisonitrosoasetil]bifenil'in Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri

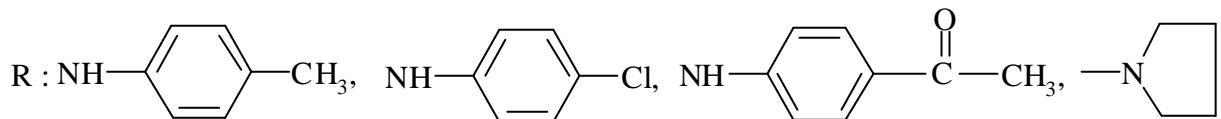


Sekil 5.6. 4-(Furfurilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri

4-Bifenilglioksilosihidroksimoil klorür (BFKO)'ün p-toluidin, p-kloranilin, pirolidin ve 4-aminoasetofenon ile yaptigi iki disli ligandlarinin metal komplekslerinin sekli asagida gösterildigi gibidir.



M: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)



Sekil 5.7. 4-Bifenilglioksilosihidroksimoil klorür (BFKO)'den elde edilen iki disli ligandlarin metal kompleksleri

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde rastlanmayan 8 keto oksim ligandi ve bunların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bunların yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR, AAS spektroskopileri, element analizi ve magnetik suszeptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- Bati, H., Tas, M., Macit, M. and Bati, B., 1998, "The Synthesis and Characterization of New Substituted Aminoglyoximes and Their Complexes with Some Transition Metals", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28, 1561.
- Bekaroglu, Ö., 1974, "Reactions and Mechanism of Complex Formation and Rearrangement from Cobaloxime with New Ligands", *Chem. Acta. Turcica*, 2, 17.
- Brady O.L. and Chokshi, N.M., 1929, "The Isomerism of the Oximes", *J. Chem. Soc.*, 2271.
- Breslow, D.S. and Gardens, M., 1968, "Cross-Linking Agents and Their Use in Cross-Linking Unsaturated Polymers", USA Pat. N: 3,390,204 [Chem. Abs. 69 36900g, 1968]
- Breslow, D.S., Brack, K. and Boardman, H., 1986, "A One-Component Sealant Based on 1,3-Dipoles", *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 4657.
- Burakevich, J.V., Lore, A.M. and Volpp, G.P., 1971, "Phenylglyoxime. Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers", *J. Org. Chem.*, 36, 1.
- Burger, K., Ruff, I., Ruff, F., 1965, "Infrared and Ultra-Violet Spectrophotometric Study of the Dimethylglyoxime Complex of Transition Metals", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 179.
- Carlos, D.D., David. A., 1972, "Oximes as Accelerators for the Amine Curing of Epoxy Resins", U.S.A. Pat. N: 370 34 97 [Chem. Abs. 78, 30843e, 1973].
- Caton, J.E. and Banks, C.V., 1967, "Hydrogen Bonding in Some Copper(II) and Nickel(II) *vic*-Dioximes", *Inorg. Chem.*, 6, 1670.
- Chakravorty, A., 1974, "Structure Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes", *Coord. Chem. Rev.*, 13, 3.

Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1988, "Advanced Inorganic Chemistry", p. 725, John Wiley-Sons, New York.

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

Deveci, M.A., Irez, G., Mercimek, B., Bedük, A.D. and Sarikavakli, N., 1995, "The Synthesis Ni(II), Co(II) and Cu(II) Complexes of Three New Unsymmetrical *vic*-Dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 25, 1699.

Deveci, M.A. and Irez, G., 1996, "The Synthesis of Some Imino-oxime Derivatives and Investigation of Their Ni(II), Co(II) and Cu(II) Complexes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 26, 871.

El-Tabl, A.S., 1997, "Novel N,N-diacetyloximo-1,3-phenylenediamine Copper(II) Complexes", *Trans. Met. Chem.*, 22, 400.

Ertas, M., Koray, R. and Bekaroglu, Ö., 1987, "A Novel Dithioferrocenophane with a *vic*-Dioxime Moiety in The Bridging Chain", *J. Organometallic Chem.*, 319, 197.

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

Gök, Y., 1981, "Yeni  $\alpha$ -dioksim Sentezleri, Geometrik Izomerleri ve Bazi Metallerle Kompleks Formasyonlarinin Incelenmesi", Doktora Tezi, K. T. Ü., Trabzon.

Gök, Y. and Demirbas, A., 1989, "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo [e,k] -2,3-Bis(hydroxyimino)- ,4-diaza-7,10-dithio-2,3,8,9-tetrahydrocyclodo- decine", *Synth . React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 19, 681.

Gök, Y., Karaböcek, S. and Misir, N., 1998, "A Novel vicinal Dioxime and its Homo- and Heterotrinuclear Complexes", *Trans. Met. Chem.*, 23, 333.

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

Gupta, B.D., Vijai Kanth, V., Singh V., 1998, "Organokobaloximes: Synthesis, Oxygen Insertion of Kinetics", J. Organometallic Chem., 570, 1.

Gül, A. and Bekaroglu, Ö., 1983, "Synthesis of N,N'-Bis(4'-benzo[15-Crown-5])-diaminoglyoxime and its Complex with Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II) and UO<sub>2</sub>(VI)", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2537.

Huang, S.J. and Byrne, C.A., 1980, "Biodegradable Polymers: Photolysis and Fungal Degradation of Poly(arylene keto esters)", J. Appl. Polym. Sci., 25, 1951.

Irez, G. and Bekaroglu, Ö., 1983, "The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 781.

Jones, M.E.B., Thornton, D.A. and Webb, R.F., 1961, "Metal-Containing Polymers - The Preparation of Bis(1,2-dioximes)", Macromol. Chem., 49, 62.

Jouad, E.M., Riou, A., Allain, M., Khan, M. A., Bouet, G. M., 2001, "Synthesis, Structural and Spectral Studies of 5-methyl 2-furaldehyde thiosemicarbazone and its Co, Ni, Cu and Cd Complexes", Polyhedron, 20, 67.

Karatas, I., Tüzün, C., 1989, "Terephthalohydroximoyl Chloride", Org. Prep. Proced. Int., 21, 517.

Karatas, I., Irez, G., Sezgin, M., Uçan, H.I. and Bedük, A.D., 1991, "The Synthesis of Some New Bis(1,2-dioximes) and Their Some Polymeric Metal Complexes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 1031.

Karatas, I., Uçan, H.I. and Irez, G., 1992, "Synthesis of Some Substituted Bis(*vic*-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", Chimica Acta Turcica, 20, 167.

- Karatas, I. and Uçan, H.I. 1998, "The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(phenylglyoxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II), and Co(II)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28, 383.
- Karipcin, F., 2001, "Bis(fenilglioksim)metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi", Doktora Tezi, S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Karipcin, F., Uçan, H.I. and Karatas, I., 2002, "Binuclear and Mononuclear Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 4,4'-bis(alkylaminoisonitrosoacetyl) diphenylmethane derivatives", *Transition Metal Chemistry*, 27 , 813.
- Lecterc, G., Mann, A., Wermuth, C.G., Bieth, N. and Schwartz, J., 1977, "Synthesis and  $\beta$ -adrenergic Bloking Activity of a Novel Class Aromatic Oxime Ethers", *J. Med. Chem.*, 20, 1657.
- Lecterc, G., Mann, A. and Schwartz, J., 1980, "Synthesis and  $\beta$ -adrenergic Bloking Activity of New Aliphatic Oxime Ethers", *J. Med. Chem.*, 23, 620.
- Lesslie, M.S. and Turner, E.E., 1932, "Catalytic Dehalogenation by Tetrahydronaphthalenes in Presence of Copper", *J. Chem. Soc.*, 281.
- Levin, N. and Hartung, W.H., 1942, "Amino Alcohols. Arylglyoxylohydroxamyl chlorides", *J. Org. Chem.*, 7, 408.
- Long, L.M. and Henze, H. R., 1941, "Synthesis of Ketone Derivatives of Biphenyl by the Friedel-Crafts Reactions", *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1939.
- Nakamura, A., Konishi, A. and Otsuka, S., 1979, "Chiral Metal Complexes. Cobalt(II) and Some Other Transition Metal Complexes of Chiral *vic*-Dioximate Ligands derived from D-Camphor and L- $\beta$ -Pinene", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 488.
- Nomkoko, E.T., Jackson, G.E., Nakani, B.S., 2003, "Chemical Speciation and Biodistribution Studies of Copper(II) Complexes of Poly(amine)amide Ligands", *Inorg. Chem. Comm.*, 6, 335.

- Pfeiffer, P., 1930, "Die Konstitution des Dimethylglyoxim-nickels", Ber., 63, 1811.
- Rheinboldt, H. und Schmitz-Dumont, O., 1925, "Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids", Ann. Chem., 444, 113.
- Saglam, N., Çolak, A., Serbest, K., Dülger, S., Güner, S., Karaböcek, S., Beldüz, A.O., 2002, "Oxidative Cleavage of DNA by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Mn(II) Complexes of an Oxime-type Ligand", Biometals, 15, 357.
- Sarisaban, S., 1975, "Diaminoglioksim ile Bazi Transition Metallerinin Degisik Gaz Atmosferindeki Reaksiyonlari ve Kompleks Formasyonu", Doktora Tezi, ITÜ, İstanbul.
- Schrauzer, G.N. und Kohnle, J., 1964 "Coenzym B<sub>12</sub>- modelle", Ber., 97, 3056.
- Schrauzer, G.N. and Windgassen, R.J., 1966, "Alkylcobaloximes and Their Relation to Alkylcobalamines", J. Am. Chem. Soc., 88, 3738.
- Serbest, K., Degirmencioglu, I., Karaböcek, S. and Güner, S., 2000, "A New Binucleating Ligand Incorporating Four Oxime Groups and its Copper(II), Manganese(II) and Cobalt(III) Complexes", Trans. Met. Chem., 26, 232.
- Serin, S. and Bekaroglu, Ö., 1983, "Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hidroxyimino) Imidazoline", Z. Anorg. Allg. Chem., 496, 197.
- Silver, S.L. and Lowy, A., 1934, "Friedel-Crafts Type Reactions on Biphenyl", J. Am. Chem. Soc., 56 , 2429.
- Smith, P.A.S, 1966, "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol II, p: 29-40, Benjamin, New York.
- Taylor, J.W.T, 1931, "The Configurations of the  $\alpha$ -Oximinoketones", J. Chem. Soc., 2018.
- Thomas, C.A., 1941, "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry", p. 77-104, Reinhold Publishihg Corporotion, New York.

- Thornton, D.A., 1967, "Studies on Complexes and Ligands, Part III. ", J. S. Afr. Chem. Ins., 20,123.
- Tschugaeff, L., 1907, "Über Kobalti-dioximine", Ber., 40, 3498.
- Tümer, M., Köksal, H., Sener, M.K. and Serin, S., 1999, "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes derived from Tridentate Schiff Base Ligands", Trans. Met.Chem., 24, 414.
- Uçan, H.I. and Mirzaoglu, R., 1990, "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical *vic*-dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437.
- Uçan, H.I. and Karatas, I., 1991, "The Synthesis of Five New Bis(aminophenyl-glyoximes) and Their Polymeric Complexes with Cu(II), Ni(II), and Co(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 1083.
- Ungnade<sup>1</sup>, H.E., Fritz, B. and Kissinger, L.W., 1963, "Structure and Physical Properties of Glyoximes", Tetrahedron, 19, 235.
- Ungnade<sup>2</sup>, H.E., Kissinger, L.W., Narath, A. and Barham, D.C., 1963, " The Structure of Amidoximes II. Oxamidoxime", J. Org. Chem., 28, 134.
- Weiland, H., 1907, "Über Acethydroxamsaurechlorid", Ber., 40, 1667.
- Zsako, J., Nagy, L., Varhelyi, Cs., Novak, Cs. and Lovasz, E., 1998, " On The Oxime Complexes Of The Transition Metals" , J. Thermal Anal., 53, 421.

## 7. EKLER

Bu bölümde sentezlenen ligandlerin ve metal komplekslerinin bazi fiziksel özellikleri, Element analizi sonuçları, IR değerleri ve IR Spektrumları,  $^1\text{H}$  NMR Degerleri ve  $^1\text{H}$  NMR Spektrumları verilmistir.

**EK-1.** Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazi Fiziksel Özellikleri ve Element Analiz Sonuçları

**EK-2.** Ligandların ve Metal Komplekslerinin Karakteristik IR Değerleri

**EK-3.** Ligandların  $^1\text{H}$  NMR Spektrum Değerleri

**EK-4.** Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazılarının FT-IR Spektrumları

**EK-5.** Ligandların  $^1\text{H}$  NMR Spektrumları

**EK-1.** BFKO Ligandlarının ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Element Analizleri Sonuçları

Bilesikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	Renk	EN (C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %			
					C	H	N	Metal
[C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> OCl]	-	Açık Sarı	114	45	72.88 (72.66)	4.77 (4.72)	-	-
BFK								
[C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> Cl]	-	Açık Sarı	169	54	64.79 (64.72)	3.88 (4.05)	5.39 (4.96)	-
BFKO								
[C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (EKO)	-	Sarı	101	68	67.6 (64.88)	5.67 (5.49)	9.86 (6.76)	-
[C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Co]	3.25	Açık Kahve	115	57	63.51 (63.16)	4.99 (4.91)	9.26 (9.48)	9.74 (9.87)
Co(EKO) <sub>2</sub>								
[C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ni]	3.28	Açık Yesil	114*	63	63.54 (63.80)	4.99 (4.63)	9.26 (8.83)	9.70 (9.37)
Ni(EKO) <sub>2</sub>								
[C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> ] Cu <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1.66	Yesil	193*	91	51.84 (51.64)	4.89 (4.51)	7.56 (7.89)	17.14 (17.14)
Zn <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O								
[C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> ] Zn <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Dia.	Sarı	152*	58	51.58 (51.41)	4.87 (4.35)	7.52 (7.81)	17.55 (17.23)
Cd <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O								
[C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cd <sub>2</sub> ] Cd <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Dia.	Sarı	147	71	45.80 (45.42)	4.32 (3.94)	6.67 (6.46)	26.79 (26.37)
Pb <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O								
[C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub> ] Pb <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Dia.	Koyu Sarı	199*	67	37.36 (37.46)	3.53 (3.28)	5.45 (5.76)	40.28 (40.43)
[C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (AFKO)	-	Açık Yesil	136	65	72.8 (72.61)	5.24 (5.27)	8.09 (7.86)	-

**EK-1. BFKO Ligandlarinin ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazi Fiziksel Özellikleri ve Element Analizleri Sonuçları**

Bilesikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	Renk	EN (C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %			
					C	H	N	Metal
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Co <sub>2</sub> ] Co <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3.36	Siyah	240*	63	57.47 (57.60)	4.59 (4.27)	6.38 (6.49)	13.42 (13.51)
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Ni <sub>2</sub> ] Ni <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2.14	Yesil	>300	59	57.44 (57.09)	4.59 (4.86)	6.38 (5.89)	13.36 (13.68)
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> ] Cu <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1.13	Siyah	229.5	69	56.84 (57.16)	4.54 (4.77)	6.31 (6.09)	14.32 (14.62)
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> ] Zn <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Dia.	Krem-Kahve	238	61	56.60 (56.93)	4.52 (4.34)	6.29 (6.49)	14.67 (14.81)
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cd <sub>2</sub> ] Cd <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Dia.	Krem-Kahve	>300	74	51.20 (51.06)	4.09 (4.19)	5.69 (6.13)	22.8 (22.97)
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub> ] Pb <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Dia.	Açık Kahve	184.5	74	42.94 (42.92)	3.43 (3.74)	4.77 (4.58)	35.27 (35.28)
[C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ] (PAKO)	-	Krem-Kahve	92	69	72.52 (72.88)	5.17 (5.12)	12.69 (12.95)	-
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Co] Co(PAKO) <sub>2</sub>	4.11	Siyah	200	60	66.78 (66.19)	4.48 (4.49)	11.68 (11.94)	8.18 (8.43)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Ni] Ni(PAKO) <sub>2</sub>	2.17	Koyu Kahve	>300	51	66.81 (67.12)	4.485 (4.27)	11.67 (11.41)	7.83 (7.96)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cu] Cu(PAKO) <sub>2</sub>	1.26	Siyah	197	65	66.36 (66.71)	4.46 (3.99)	11.61 (11.25)	8.77 (8.96)

**EK-1. BFKO Ligandlarının ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Element Analizleri Sonuçları**

Bilesikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	Renk	EN (C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %			
					C	H	N	Metal
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn] Zn(PAKO) <sub>2</sub>	Dia.	Açık Kahve	216	73	66.19 (66.64)	4.44 (4.75)	11.58 (11.43)	9.00 (9.39)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cd] Cd(PAKO) <sub>2</sub>	Dia.	Açık Kahve	189	57	62.16 (62.17)	4.17 (4.14)	10.87 (10.47)	14.55 (14.82)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pb] Pb(PAKO) <sub>2</sub>	Dia.	Sarı	250	61	55.37 (55.41)	3.72 (3.29)	9.69 (9.95)	23.89 (24.19)
[C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (FKO)	-	Kahve	94	56	71.28 (71.32)	5.04 (4.89)	8.75 (8.57)	-
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Co] Co(FKO) <sub>2</sub>	4.35	Kahve	185*	76	65.47 (65.63)	4.34 (4.03)	8.04 (8.32)	8.46 (8.58)
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ni] Ni(FKO) <sub>2</sub>	4.08	Açık Yesil	148*	59	65.49 (65.48)	4.34 (4.23)	8.04 (7.92)	8.42 (8.68)
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu] Cu(FKO) <sub>2</sub>	2.09	Yesil	190*	73	65.04 (64.84)	4.31 (4.51)	7.98 (8.11)	9.05 (9.466)
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Zn] Zn(FKO) <sub>2</sub>	Dia.	Krem-Kahve	196*	51	64.87 (64.77)	4.29 (4.25)	7.96 (7.59)	9.3 (9.40)
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cd] Cd(FKO) <sub>2</sub>	Dia.	Açık Kahve	280*	50	60.81 (61.17)	4.03 (4.41)	7.47 (7.84)	14.93 (15.24)
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Pb] Pb(FKO) <sub>2</sub>	Dia.	Açık Kahve	140	53	53.99 (54.14)	3.58 (3.10)	6.63 (6.64)	24.6 (24.52)

**EK-1. BFKO Ligandlarının ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Element Analizleri Sonuçları**

Bilesikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	Renk	EN (C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %			
					C	H	N	Metal
[C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (TKO)	-	Sarı	144	85	76.4 (76.31)	5.49 (5.70)	8.48 (8.29)	-
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Co] Co(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3.90	Koyu kahverengi	240	73	66.96 (66.98)	5.62 (5.72)	7.44 (7.46)	7.82 (8.27)
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ni] Ni(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3.56	Kahve	270*	69	66.98 (66.68)	5.62 (5.32)	7.44 (7.91)	7.79 (7.81)
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu] Cu(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2.09	Siyah	220	96	66.55 (66.15)	5.59 (5.10)	7.39 (7.48)	8.38 (8.54)
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Zn] Zn(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Açık Kahve	205*	56	66.39 (66.54)	5.57 (5.91)	7.37 (7.67)	8.60 (8.82)
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cd] Cd(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Açık Kahve	240	76	62.52 (62.57)	5.25 (4.96)	6.94 (6.73)	13.94 (13.60)
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Pb] Pb(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Sarı	200	67	55.95 (56.30)	4.69 (4.74)	6.21 (6.61)	22.97 (23.14)
[C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl] (KAKO)	-	Sarı	168	85	68.5 (68.31)	4.31 (4.31)	7.99 (7.59)	-
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Co] Co(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3.95	Koyu Kahve	270*	89	60.49 (60.12)	4.57 (5.02)	7.06 (6.79)	7.43 (7.56)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Ni] Ni(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3.76	Açık Kahve	>300	62	60.51 (60.57)	4.57 (4.75)	7.06 (7.84)	7.39 (7.06)

**EK-1. BFKO Ligandlarının ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Element Analizleri Sonuçları**

Bilesikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	Renk	EN (C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %			
					C	H	N	Metal
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Cu] Cu(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1.51	Kahve	208	74	60.15 (59.72)	4.54 (4.06)	7.01 (6.86)	7.95 (8.21)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Zn] Zn(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Açık Kahve	241	58	60.01 (59.85)	4.53 (4.87)	6.99 (6.46)	8.18 (8.49)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Cd] Cd(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Turuncu	285*	95	56.68 (56.74)	4.28 (4.19)	6.61 (6.28)	13.27 (13.42)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Pb] Pb(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Koyu Sarı	205	55	50.98 (50.99)	3.85 (3.94)	5.95 (5.96)	21.98 (22.33)
[C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (PKO)	-	Sarı	131	61	73.49 (73.48)	6.17 (6.31)	9.52 (9.74)	-
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Co] Co(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2.12	Koyu Kahve	288*	73	63.47 (63.32)	6.21 (6.19)	8.22 (8.29)	8.65 (9.02)
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ni] Ni(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3.57	Koyu Kahve	>300	50	63.49 (63.81)	6.22 (6.25)	8.23 (7.88)	8.61 (8.40)
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu] Cu(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2.39	Yeşil	190	69	63.04 (62.99)	6.17 (6.48)	8.17 (7.91)	9.26 (9.20)
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Zn] Zn(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Sarı	>300	70	62.87 (62.76)	6.16 (6.08)	8.15 (7.97)	9.51 (9.81)
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cd] Cd(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Sarı	297*	84	58.85 (58.69)	5.76 (6.16)	7.63 (7.19)	15.30 (15.73)

**EK-1. BFKO Ligandlarının ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Element Analizleri Sonuçları**

Bilesikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	Renk	EN (C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %			
					C	H	N	Metal
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Pb] Pb(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Sarı	185	63	52.12 (52.41)	5.10 (4.73)	6.75 (6.46)	24.98 (25.16)
[C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (AAKO)	-	Koyu Sarı	144	68	73.77 (73.91)	5.07 (5.48)	7.82 (7.56)	-
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Co] Co(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	4.7	Kahve	230*	72	65.29 (65.67)	5.23 (4.95)	6.92 (7.29)	7.28 (7.39)
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Ni] Ni(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3.64	Açık Kahve	270*	58	65.31 (65.09)	5.23 (4.96)	6.92 (6.82)	7.26 (7.06)
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cu] Cu(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2.50	Koyu Kahve	244*	62	64.92 (65.02)	5.20 (4.76)	6.88 (7.21)	7.8 (8.12)
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Zn] Zn(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Sarı	>300	74	64.78 (64.75)	5.19 (5.54)	6.87 (7.08)	8.01 (8.29)
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cd] Cd(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Turuncu	240	75	61.25 (61.21)	4.91 (5.08)	6.49 (6.04)	13.03 (13.40)
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Pb] Pb(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dia.	Sarı	250	69	55.19 (55.38)	4.42 (3.97)	5.85 (5.47)	21.64 (21.85)

\*Bozunma Noktası

**EK-2. 4-(Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ve Komplekslerinin Karakteristik IR Degerleri(cm<sup>-1</sup>)**

Bilesikler	N-H	v(OH)	v(CH) <sub>arom.</sub>	v(CH) <sub>alif.</sub>	v(O-H H)	C=O	v(C=N)	C=C	v(NO)
[C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> OCl] BFK	-	-	3038 w	2943 m	2360 m	1690 s	-	1602 s	-
[C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> Cl] BFO	-	3256 b	3002 w	2824 w	2360 m	1655 s	1602 s	1432 s	1029 s
[C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (EKO)	3322 m	3282 b	3031 w	2938 w	2360 w	1634 m	1607 s	1548 s	1005 m
[C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Co] Co(EKO) <sub>2</sub>	3339 m	3289 b	3032 w	2934 w	2362 w	1636 s	1602 s	1548 s	1007 m
[C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ni] Ni(EKO) <sub>2</sub>	3351 m	3290 b	3030 w	2930 w	2360 w	1695 m	1600 s	1548 s	1007 m
[C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> ] Cu <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3340 b	-	3033 w	2937 w	-	1693 m	1633 s	1589 s	1007 m
[C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> ] Zn <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3340 b	-	3028 w	2928 w	2361 w	1638 m	1602 s	1576 s	1007 m
[C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cd <sub>2</sub> ] Cd <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3343 b	-	3033 w	2929 w	2361 w	1637 s	1604 s	1570 s	1007 m
[C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub> ] Pb <sub>2</sub> (EKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3379 b	-	3034 w	2924 w	2365 w	1693 m	1632 m	1602 s	1007 m
[C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (AFKO)	3187 s	3386 s 3153 b	3036 w	2973 w	2362 w	1683 s	1606 s	1513 s	985 s

**EK-2. 4-(Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ve Komplekslerinin Karakteristik IR Degerleri(cm<sup>-1</sup>)**

Bilesikler	N-H	v(OH)	v(CH) <sub>arom.</sub>	v(CH) <sub>alif.</sub>	v(O-H H)	C=O	v(C=N)	C=C	v(NO)
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Co <sub>2</sub> ] Co <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3401 b	-	3028 w	2921 w	2361 m	1647 s	1600 s	1487 s	950 m
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Ni <sub>2</sub> ] Ni <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3380 b	-	3030 w	2922 w	2360 m	1667 s	1599 s	1511 s	945 s
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> ] Cu <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3385 b	-	3030 w	2920 w	2361 m	1668 m	1574 s	1486 s	960 m
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> ] Zn <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3392 b	-	3031 w	2922 w	2360 m	1662 s	1574 s	1510 s	947 s
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cd <sub>2</sub> ] Cd <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3392 b	-	3031 w	2920 w	2360 m	1663 s	1601 s	1509 s	941 s
[C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub> ] Pb <sub>2</sub> (AFKO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3369 b	-	3029 w	2921 w	2360 w	1633 m	1599 s	1540 s	939 s
[C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ] (PAKO)	3370 m	3202 b	3055 w	2924 w	-	1655 s	1600 s	1479 m	1006 m
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Co] Co(PAKO) <sub>2</sub>	3413 b	-	3062 w	2922 w	-	1637 s	1601 s	1484 m	1007 m
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Ni] Ni(PAKO) <sub>2</sub>	3391 b	-	3062 w	2929 w	2360 m	1598 w	1567 s	1483 w	1007 m
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cu] Cu(PAKO) <sub>2</sub>	3401 b	-	3040 w	2915 w	2361 m	1635 m	1599 s	1483 s	1005 m

**EK-2. 4-(Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ve Komplekslerinin Karakteristik IR Degerleri(cm<sup>-1</sup>)**

Bilesikler	N-H	v(OH)	v(CH) <sub>arom.</sub>	v(CH) <sub>alif.</sub>	v(O-H H)	C=O	v(C=N)	C=C	v(NO)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn] Zn(PAKO) <sub>2</sub>	3421 b	-	3061 w	2926 w	2360 m	1663 m	1600 s	1485 m	1006 m
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cd] Cd(PAKO) <sub>2</sub>	3391 b	-	3060 w	2922 w	2361 w	1656 m	1600 s	1484 m	1006 m
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pb] Pb(PAKO) <sub>2</sub>	3535 w	-	3055 w	2922 w	2360 m	1632 m	1600 m	1531 m	1006 m
[C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (FKO)	3386 w	3370 b	3051 m	2943 m	-	1691 s	1645 m	1600 s	996 s
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Co] Co(FKO) <sub>2</sub>	3401 b	-	3030 w	2927 w	-	1635 m	1600 s	1565 s	1007 m
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ni] Ni(FKO) <sub>2</sub>	3400 b	-	3033 w	2930 w	2362 w	1641 s	1600 s	1536 s	1008 m
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu] Cu(FKO) <sub>2</sub>	3400 b	-	3030 w	2927 w	2363 w	1669 w	1600 s	1526 s	1007 m
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Zn] Zn(FKO) <sub>2</sub>	3398 b	-	3033 w	2924 w	-	1649 w	1600 s	1548 s	1007 m
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cd] Cd(FKO) <sub>2</sub>	3401 b	-	3030 w	2925 w	-	1635 m	1601 m	1573 m	1007 m
[C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Pb] Pb(FKO) <sub>2</sub>	3399 b	-	3029 w	2925 w	-	1646 m	1601 s	1571 s	1007 m

**EK-2. 4-(Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ve Komplekslerinin Karakteristik IR Degerleri(cm<sup>-1</sup>)**

Bilesikler	N-H	v(OH)	v(CH) <sub>arom.</sub>	v(CH) <sub>alif.</sub>	v(O-H H)	C=O	v(C=N)	C=C	v(NO)
------------	-----	-------	------------------------	------------------------	----------	-----	--------	-----	-------

[C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (TKO)	3379 m	3233 b	3029 w	2919 w	-	1671 s	1600 s	1516 s	946 s
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Co] Co(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3379 b	-	3028 m	2920 w	2359 w	1668 w	1601 s	1515 s	1006 m
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ni] Ni(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3391 b	-	3029 w	2920 w	2360 m	1670 w	1600 s	1515 s	1005 m
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu] Cu(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3391 b	-	3029 w	2920 w	2361 m	1674 w	1601 s	1506 s	1006 m
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Zn] Zn(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3392 b	-	3030 w	2922 w	2360 m	-	1576 s	1559 s	991 m
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cd] Cd(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3395 b	-	3028 w	2922 w	2362 w	1671 w	1600 s	1506 s	985 m
[C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Pb] Pb(TKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3401 b	-	3029 w	2924 w	2360 m	1654 w	1600 s	1516 s	967 m
[C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl] (KAKO)	3428 s	3368 s	3030 w	2915 w	-	1650 s	1599 s	1531s	963 s
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Co] Co(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3448 b	-	3031 w	2921 w	2365 w	1669 w	1600 s	1486 s	1007 m
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Ni] Ni(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3416 b	-	3032 w	2928 w	2364 w	1669 w	1599 s	1489 s	1007 m

**EK-2.** 4-(Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ve Komplekslerinin Karakteristik IR Degerleri(cm<sup>-1</sup>)

Bilesikler	N-H	v(OH)	v(CH) <sub>arom.</sub>	v(CH) <sub>alif.</sub>	v(O-H H)	C=O	v(C=N)	C=C	v(NO)
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Cu] Cu(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3415 b	-	3031 w	2926 w	2366 w	1671 s	1600 s	1520 s	1007 m

[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Zn] Zn(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3414 b -	3030 w -	2931 w -	2361 m -	1660 s -	1599 s -	1555 s -	1006 m -
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Cd] Cd(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3427 b -	3032 w -	2925 w -	2362 w -	1654 w -	1599 s -	1487 s -	984 m -
[C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Pb] Pb(KAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3425 b -	3031 w -	2915 w -	2364 m -	1654 w -	1599 s -	1493 s -	973 m -
[C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (PKO)	-	3413 m -	3030 w -	2918 m -	-	1675 m -	1602 s -	1448 s -
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Co] Co(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	3400 b -	3026 w -	2969 w -	-	-	1600 s -	1564 s -
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ni] Ni(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	3401 b -	3029 w -	2971 w -	2360 m -	-	1599 s -	1557 s -
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu] Cu(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	3385 b -	3030 w -	2971 w -	2360 m -	-	1600 s -	1560 s -
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Zn] Zn(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	3400 b -	3030 m -	2920 m -	2360 m -	-	1575 s -	1525 s -
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cd] Cd(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	3469 b -	3027 w -	2923 w -	2361 m -	-	1601 m -	1573 m -

EK-2. 4-(Alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ve Komplekslerinin Karakteristik IR Degerleri(cm<sup>-1</sup>)

Bilesikler	N-H	v(OH)	v(CH) <sub>arom.</sub>	v(CH) <sub>alif.</sub>	v(O-H H)	C=O	v(C=N)	C=C	v(NO)
[C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Pb] Pb(PKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-	3415 b -	3028 w -	2969 w -	-	-	1600 m -	1570 s -	1007 m -

[C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (AAKO)	3429 s	3357 s	3031 w	2920 w	2362 w	1672 s	1601 s	1533 m	963 s
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Co] Co(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3432 b	-	3057 w	2922 w	-	1673 s	1599 s	1502 s	1006 m
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Ni] Ni(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3452 b	-	3062 w	2926 w	-	1669 m	1599 s	1504 s	999 m
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cu] Cu(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3447 m	-	3059 w	2925 w	-	1674 s	1599 s	1521 s	1006 m
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Zn] Zn(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3401 b	-	3011 w	2929 w	2362 w	1673 s	1574 s	1505 m	1021 m
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cd] Cd(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3430 b	-	3059 w	2922 w	-	1668 s	1599 s	1504 s	987 m
[C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Pb] Pb(AAKO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	3436 b	-	3059 w	2926 w	2362 w	1671 m	1598 s	1504 m	1006 m

s: strong, m: medium, w:weak, b:broad

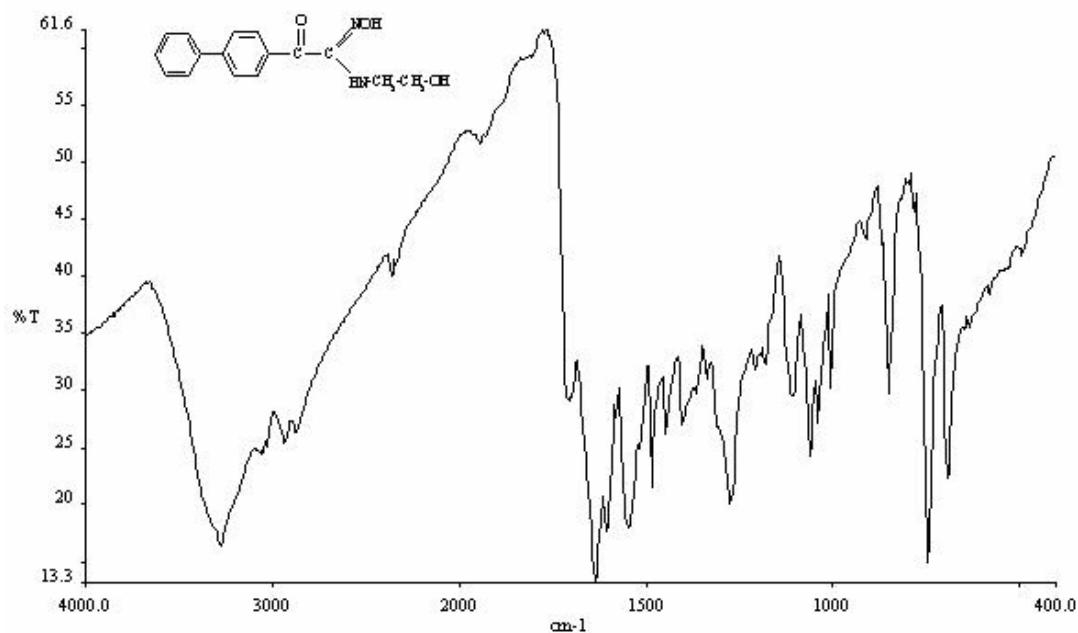
**EK-3.** Keto oksim Ligandlarinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrum Degerleri,  $\delta$ (ppm)

Bilesikler	O-H <sup>a</sup>	O-H <sup>b</sup>	C-H <sub>(arom.)</sub>	C-H <sub>(alif.)</sub>	N-H	Digerleri
[C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> Cl] (BFKO)	13.69 (s,1H)	-	7.31-8.08 (m,9H)	-	-	-
[C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (EKO)	10.45 (s,1H)	5.60 (s,1H)	8.12-7.38 (m, 9H)	4.40-4.27 (m, 4H)	8.55 (t,1H)	-
[C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (AFKO)	9.96 (s, 1H)	6.95 (s,1H)	7.69-7.36 (m,9H) 6.80-6.57 (m,3H)	2.23 (s,3H)	9.32 (s,1H)	-
[C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ] (PAKO)	10.67 (s, 1H)	-	8.04-7.19 (m, 13H)	4.61-3.89 (d, 2H)	9.19-8.39 (t, 2H)	-
[C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (FKO)	10.82 (s, 1H)	-	8.01-7.42 (m, 9H)	4.49 (d, 2H)	9.07 (t, 1H)	6.44-6.29 (halka)(m,3H)
[C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (TKO)	11.15 (s, 1H)	-	8.08-7.13 (m, 9H)	3.44 (s, 3H)	8.57 (s, 1H)	-
			6.96-6.70 (dd,4H)			
[C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl] (KAKO)	11.45 (s, 1H)	-	8.09-7.44 (m, 9H) 7.22-6.80 (dd,4H)	-	8.85 (s,1H)	
[C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (AAKO)	11.78 (s, 1H)	-	8.14-7.4 (m, 9H)	2.46 (s, 1H)	9.23 (s,1H)	-
[C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (PKO)	-	-	8.07-7.42 (m, 9H)	-	-	4.11-3.13 (halka)(m,8H)

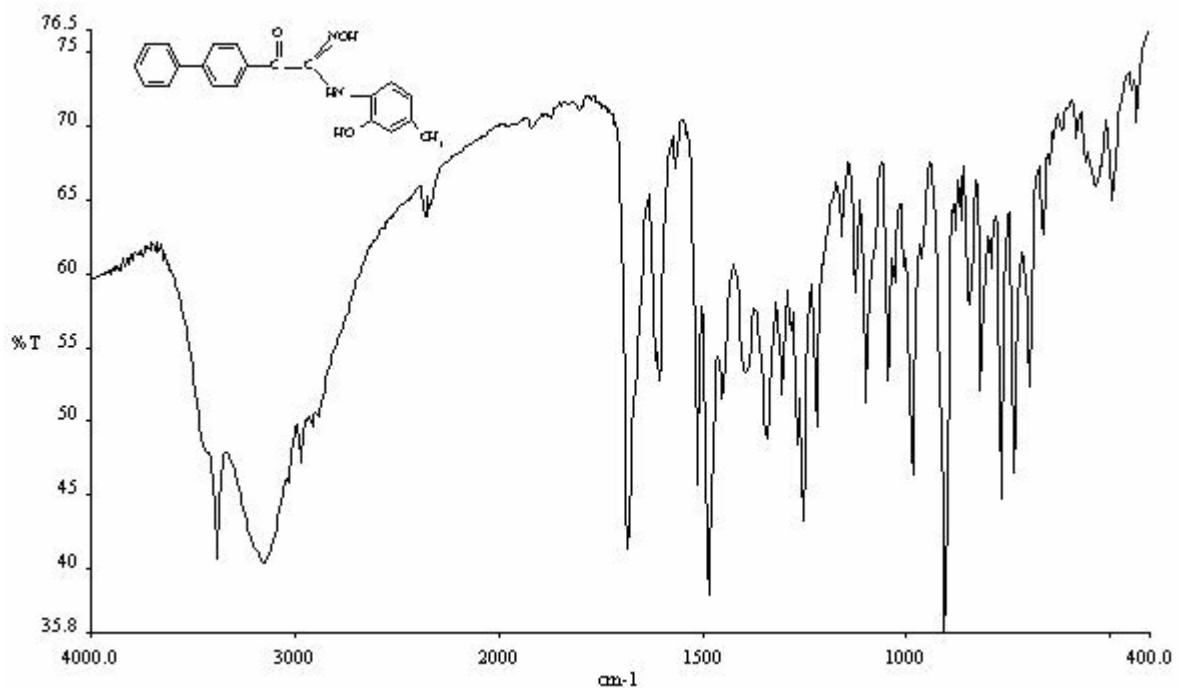
a; oksim OH'i, b; alkol ve ya fenol grubuna ait OH

s:singlet, d;dublet, t;triplet, m;multiplet

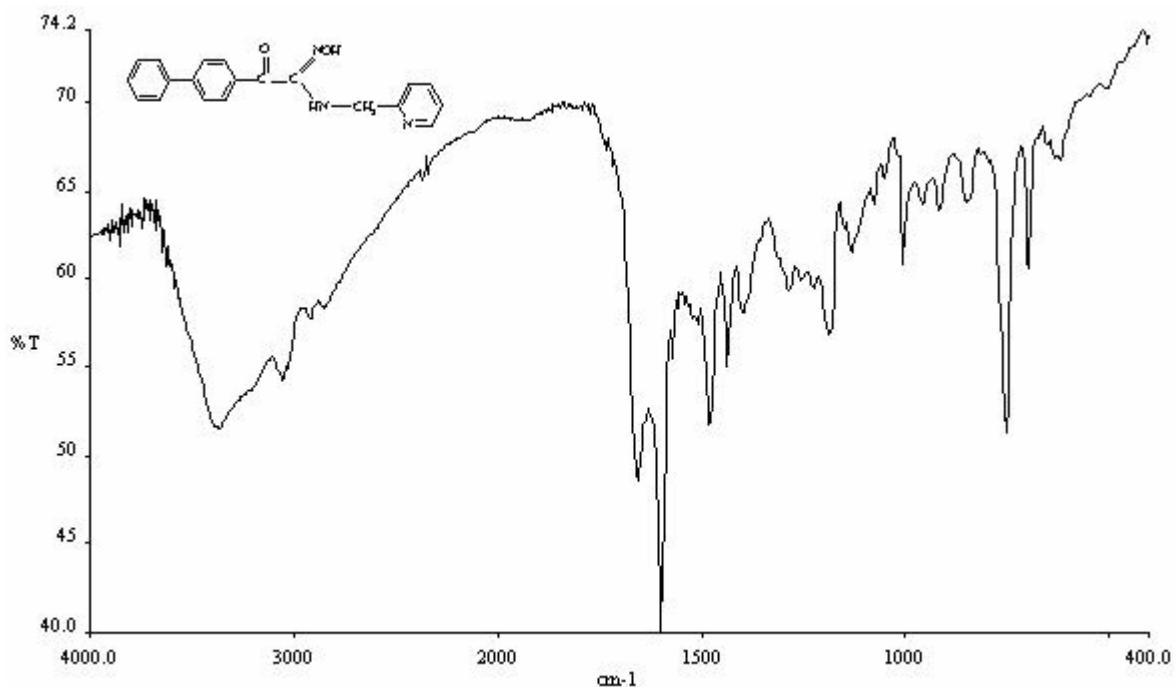
**EK-4.1. 4-(etanolaminoisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR Spekturumu**



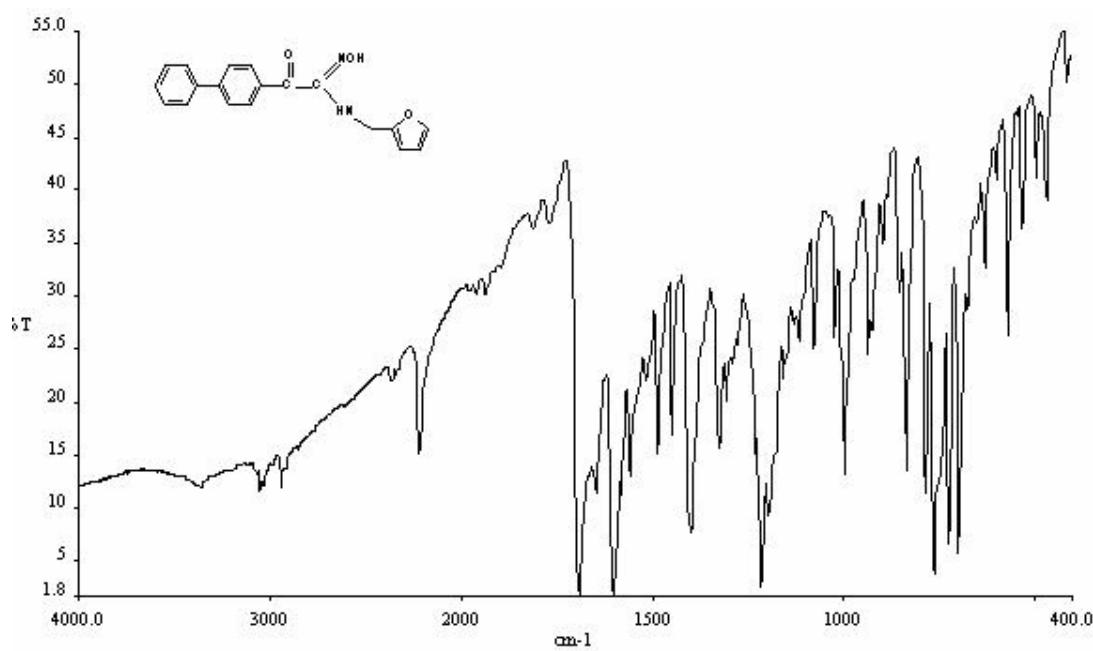
**EK-4.2. 4-(2-amino-4-metilfenolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR Spekturumu**



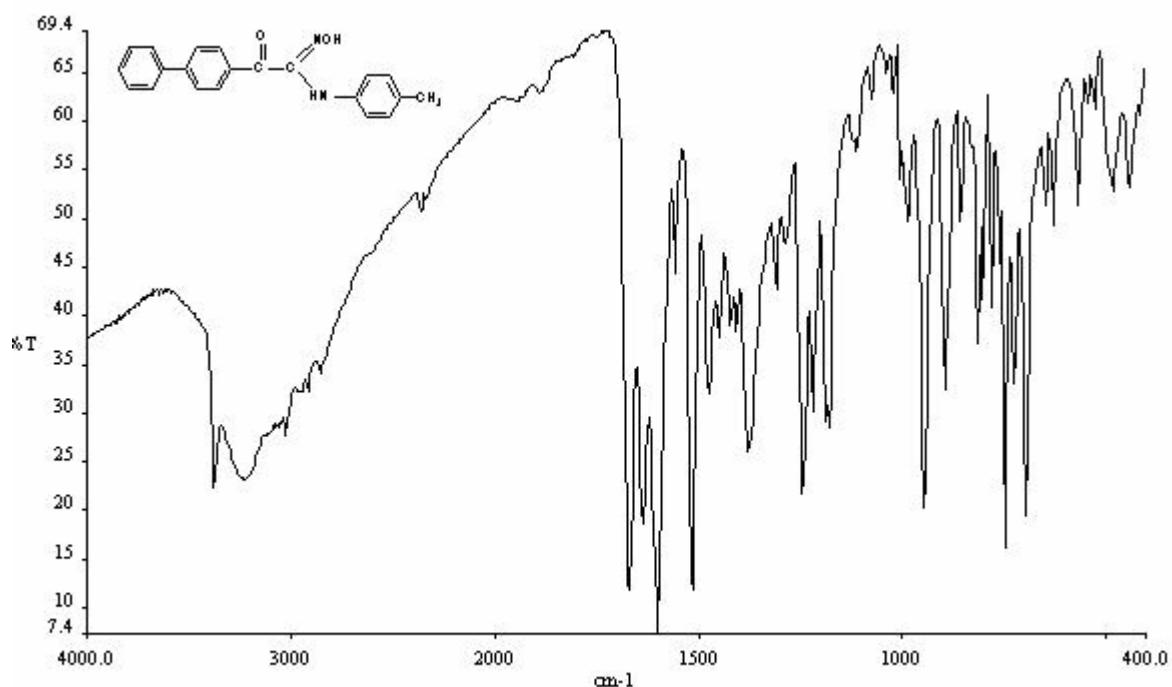
**EK-4.3.** 4-[2-(aminometil)piridilisonitrosoasetil]bifenil'in FT-IR Spekturumu



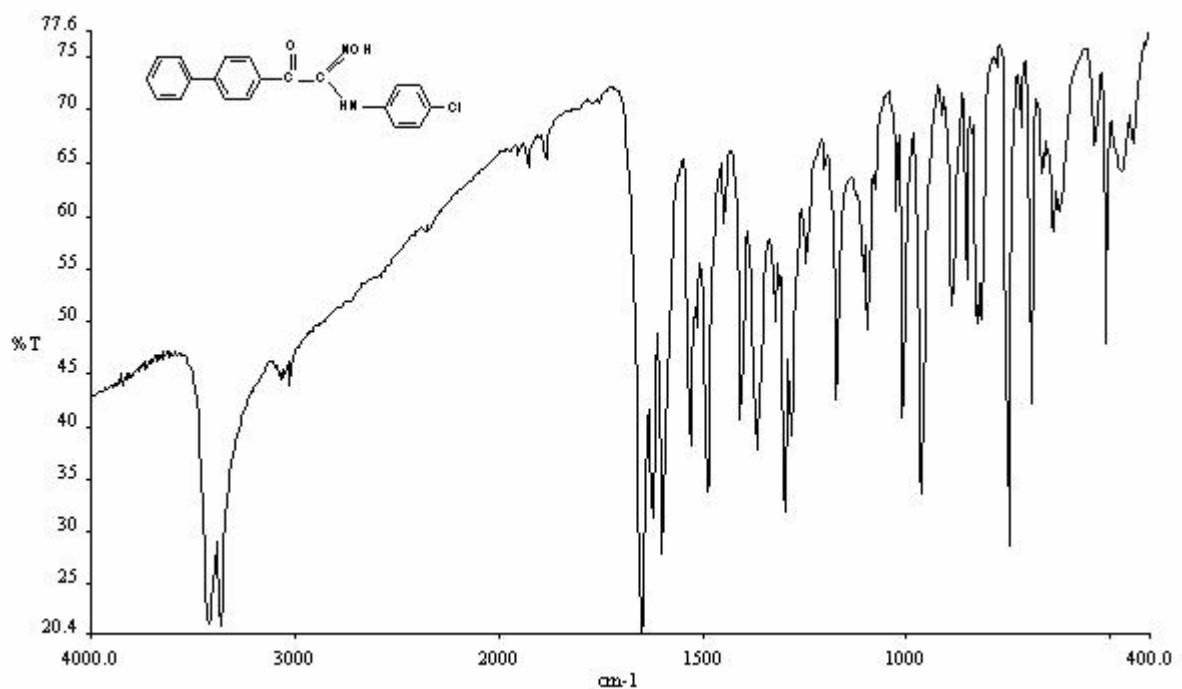
**EK-4.4.** 4-(furfurilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR Spekturumu

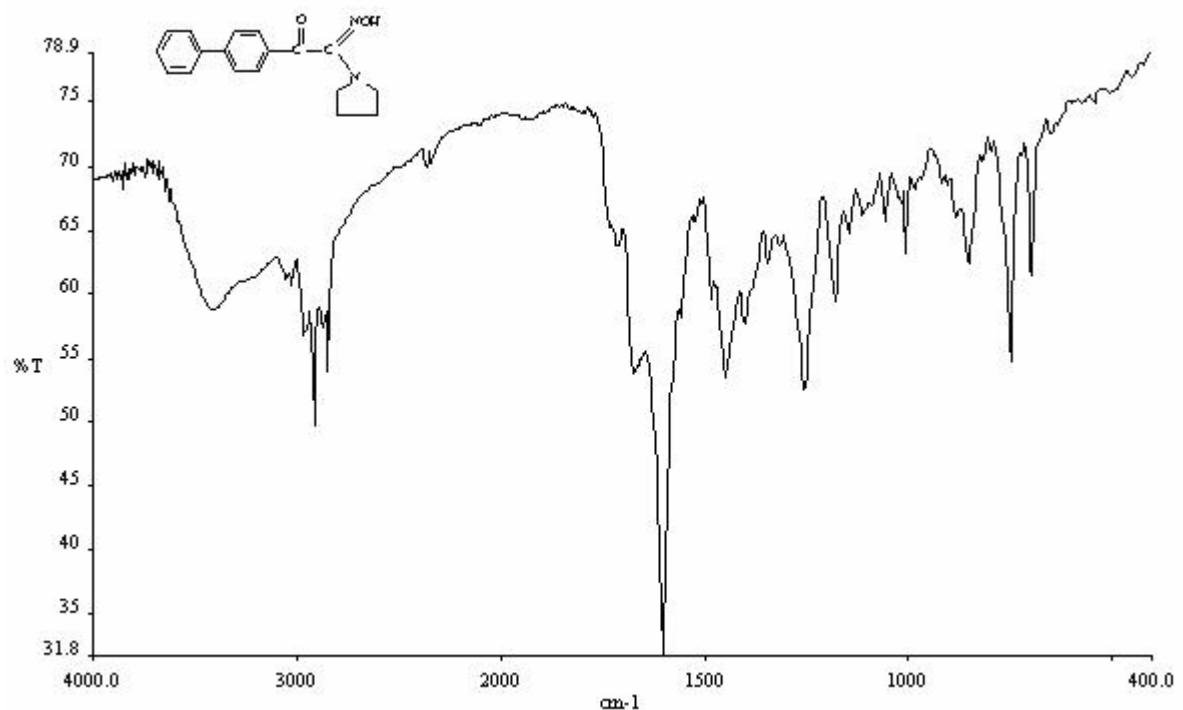
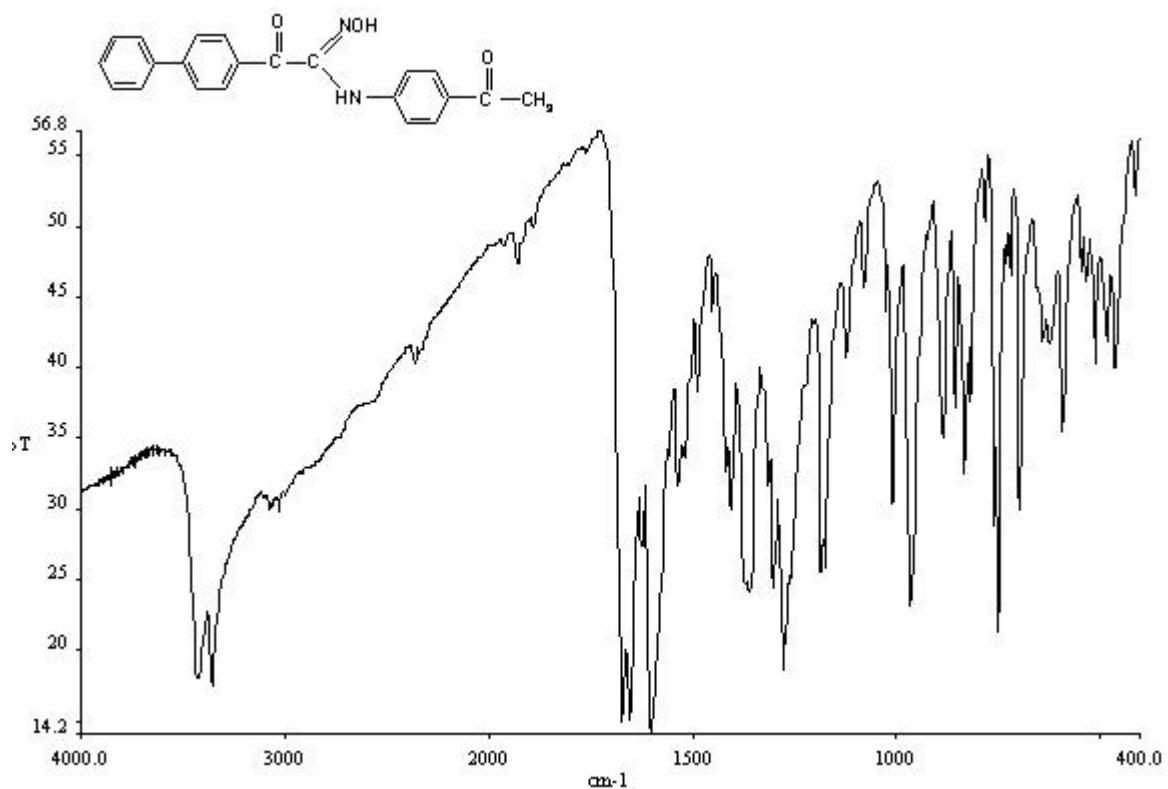


**EK-4.5.** 4-(4-metilfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR Spekturumu

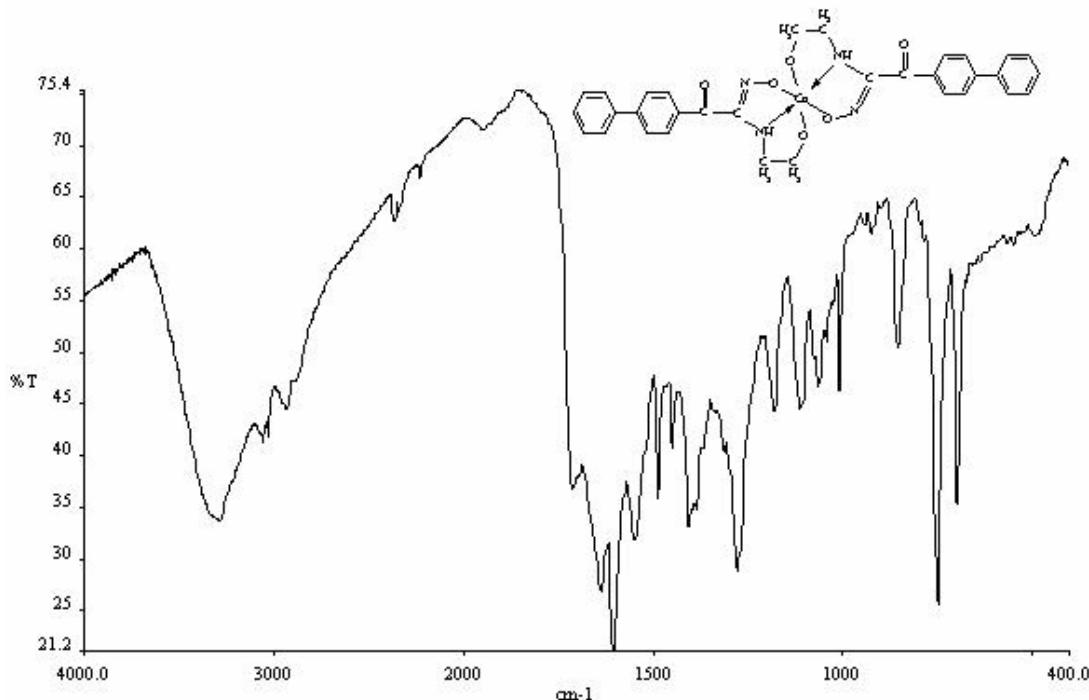


**EK-4.6.** 4-(4-klorofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR Spekturumu

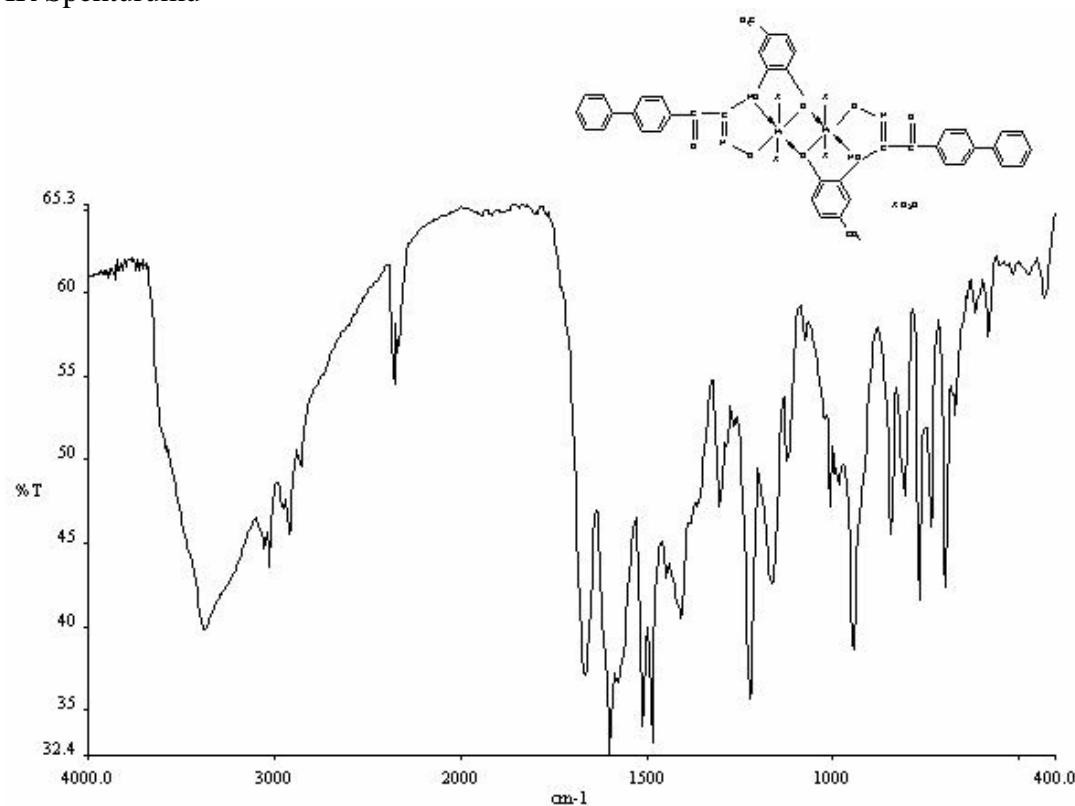


**EK-4.7.** 4-(pirolidilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR Spekturumu**EK-4.8.** 4-(4-asetofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR Spekturumu

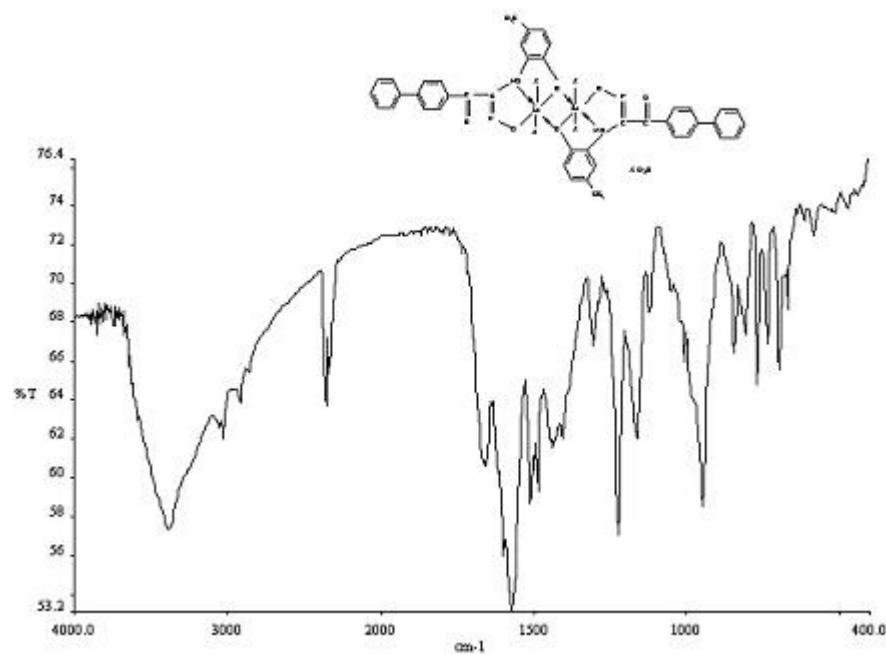
**EK-4.9.** 4-(etanolaminoisonitrosoasetil)bifenil'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spekturmumu



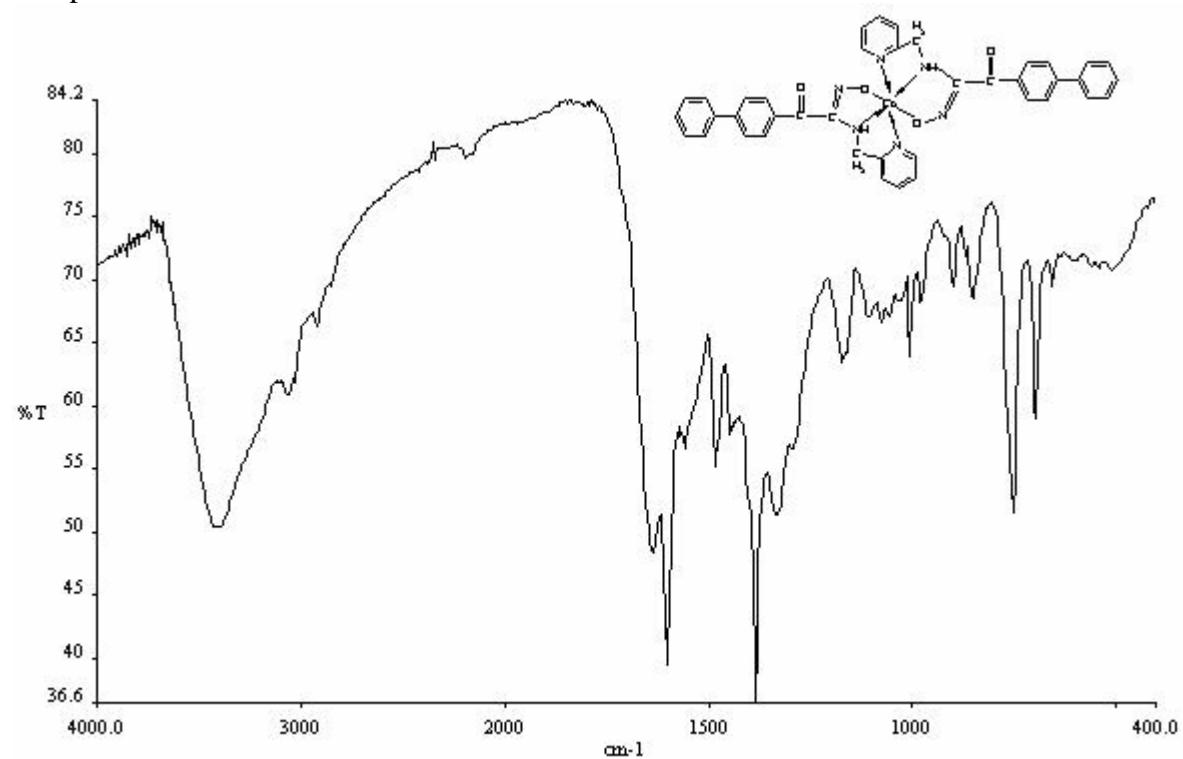
**EK-4.10.** 4-(2-amino-4-metilfenolisonitrosoasetil)bifenil'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spekturmumu



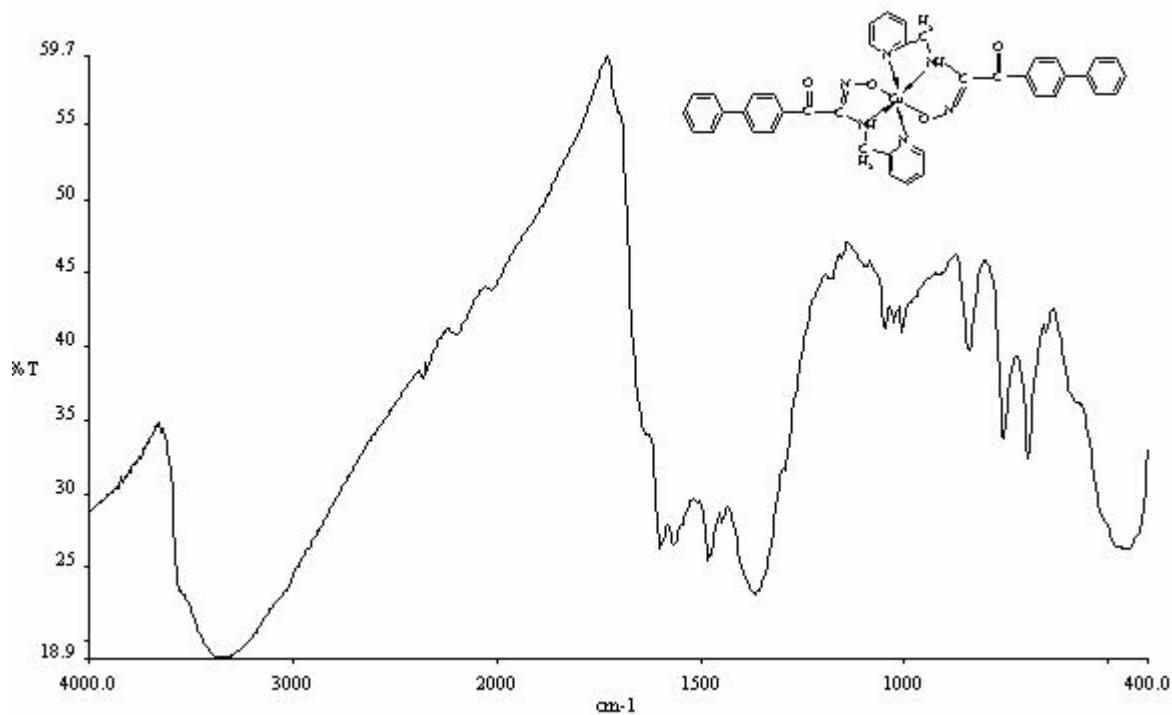
**EK-4.11.** 4-(2-amino-4-metilfenolisonitrosoasetil)bifenil'in Zn(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



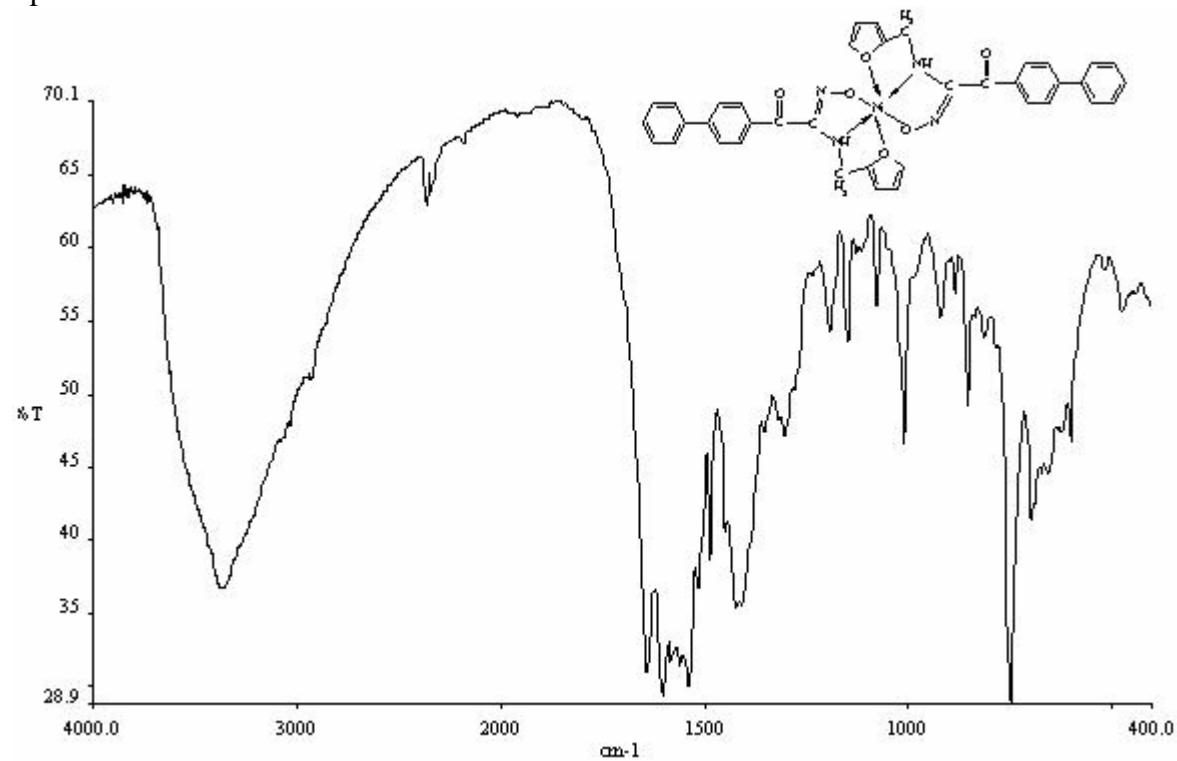
**EK-4.12.** 4-[2-(aminometil)piridilisonitrosoasetil]bifenil'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



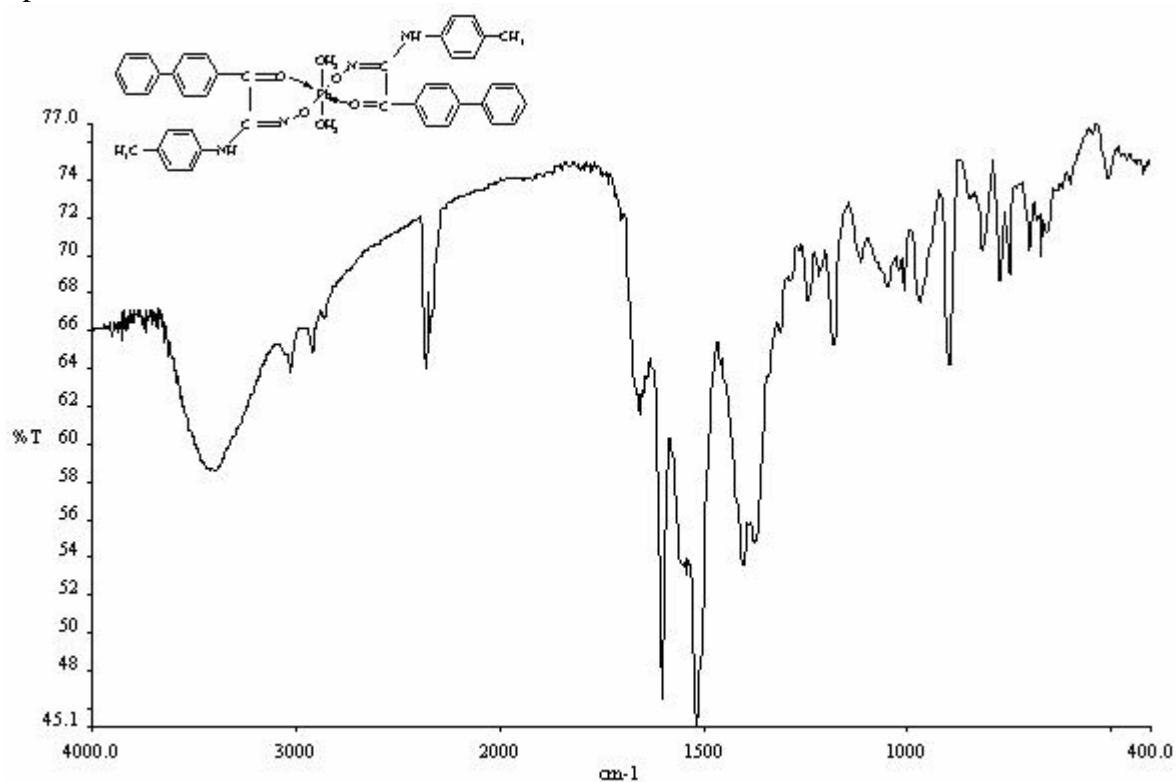
**EK-4.13.** 4-[2-(aminometil)piridilisonitrosoasetil]bifenil'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



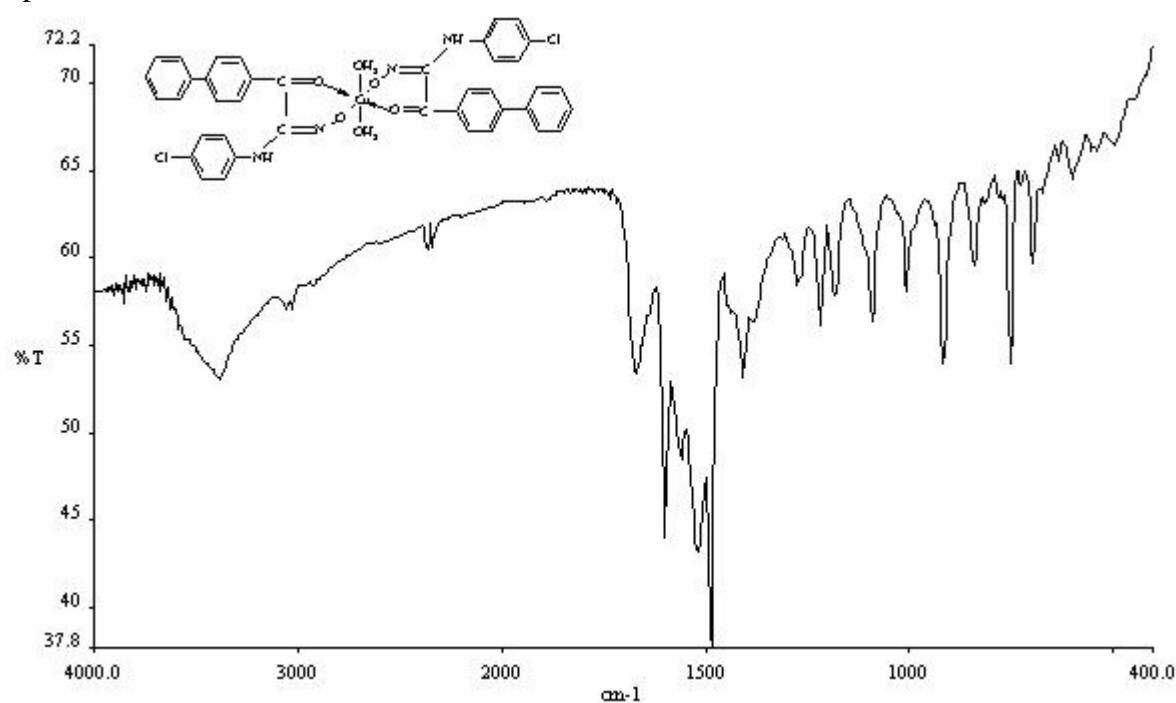
**EK-4.14.** 4-(furfurilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



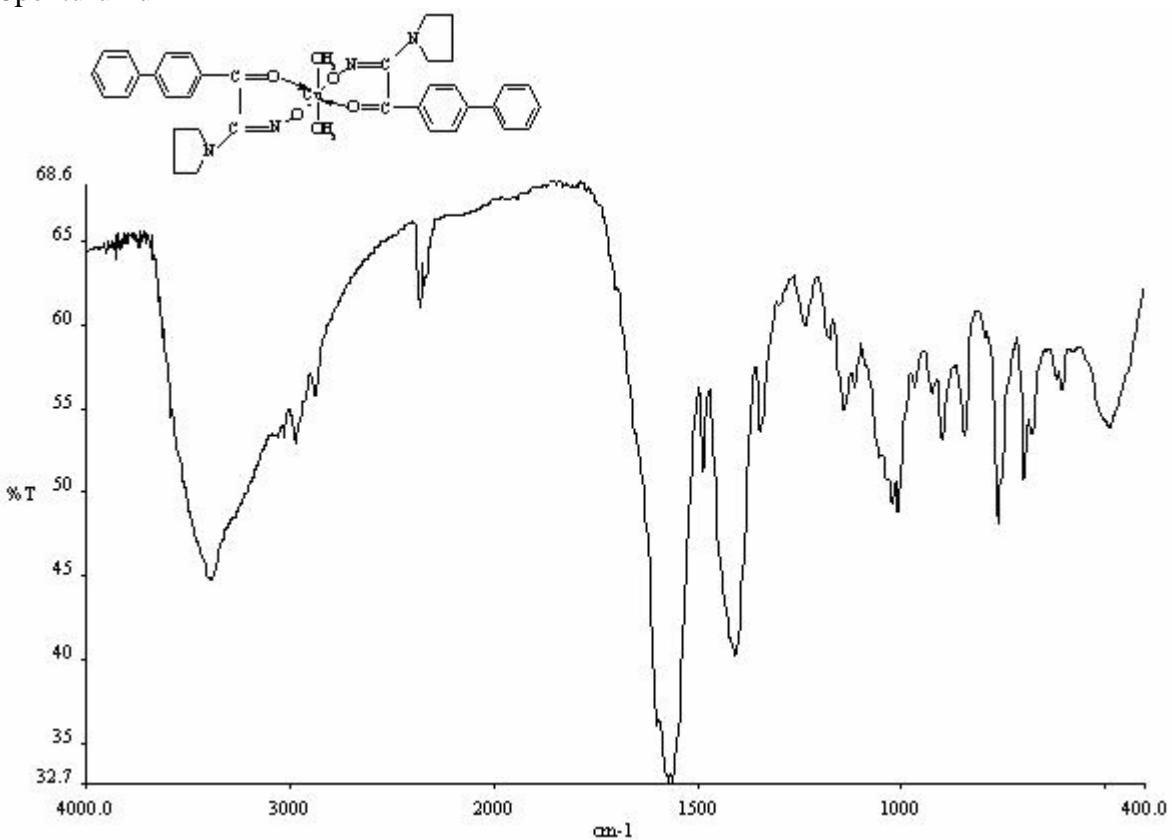
**EK-4.15.** 4-(4-metilfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in Pb(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



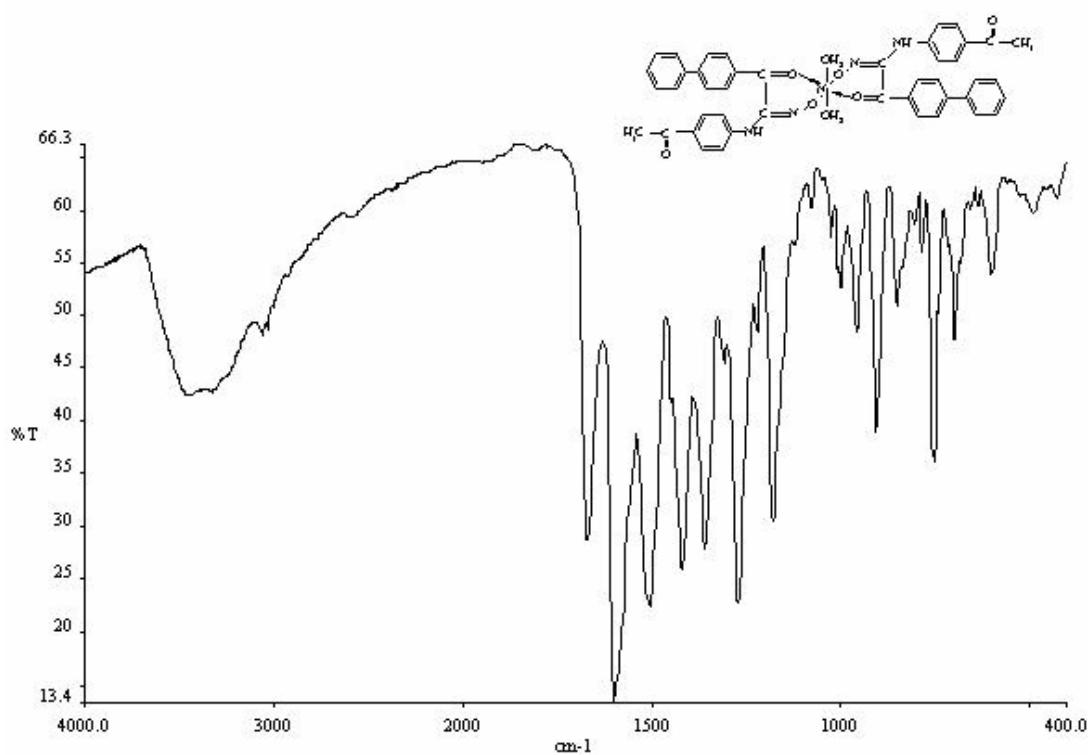
**EK-4.16.** 4-(4-klorofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



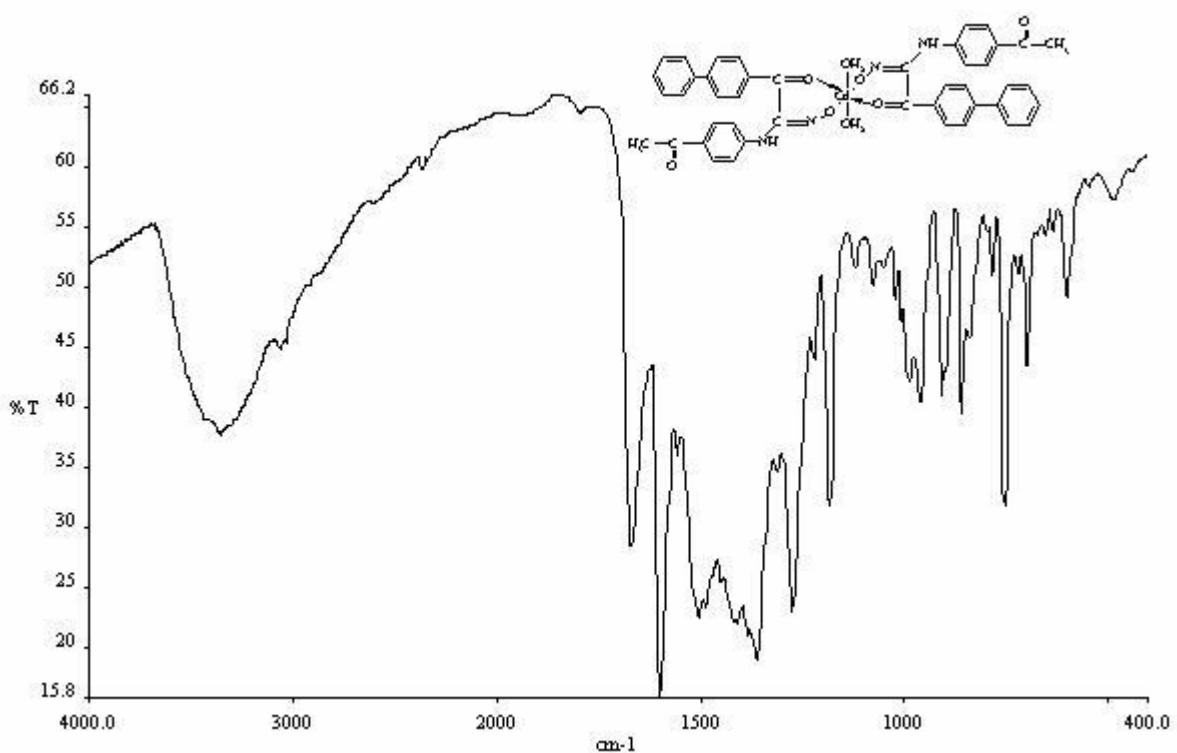
**EK-4.17.** 4-(pirolidilisonitrosoasetil)bifenil'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



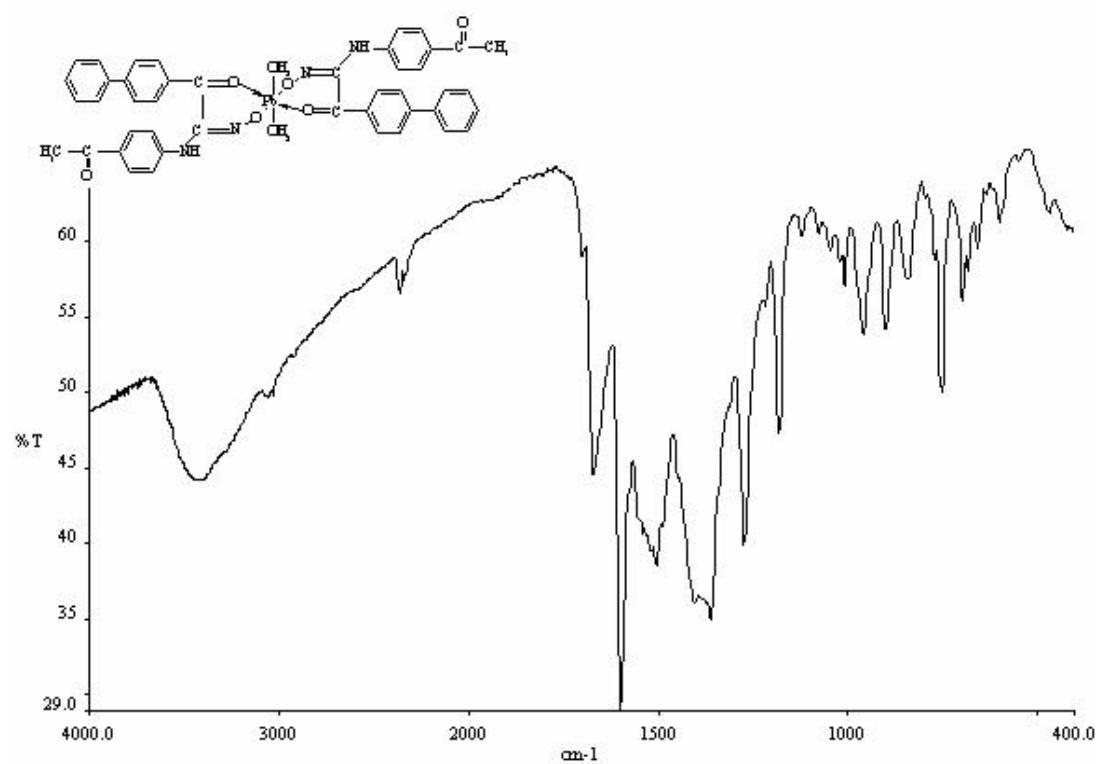
**EK-4.18.** 4-(4-asetofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu

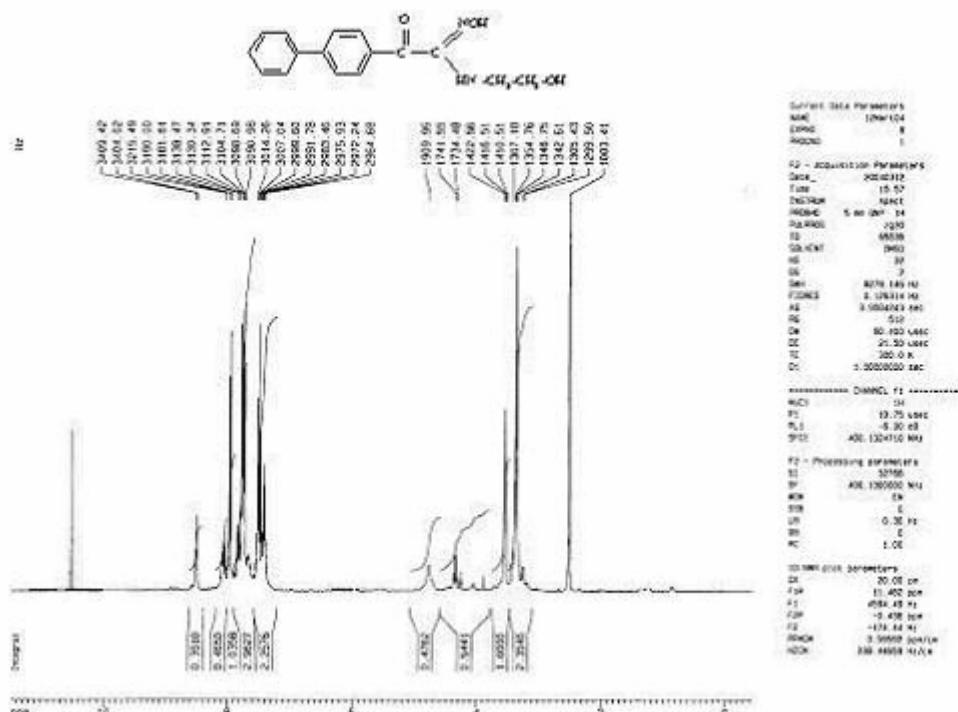


**EK-4.19.** 4-(4-asetofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in Cd(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu

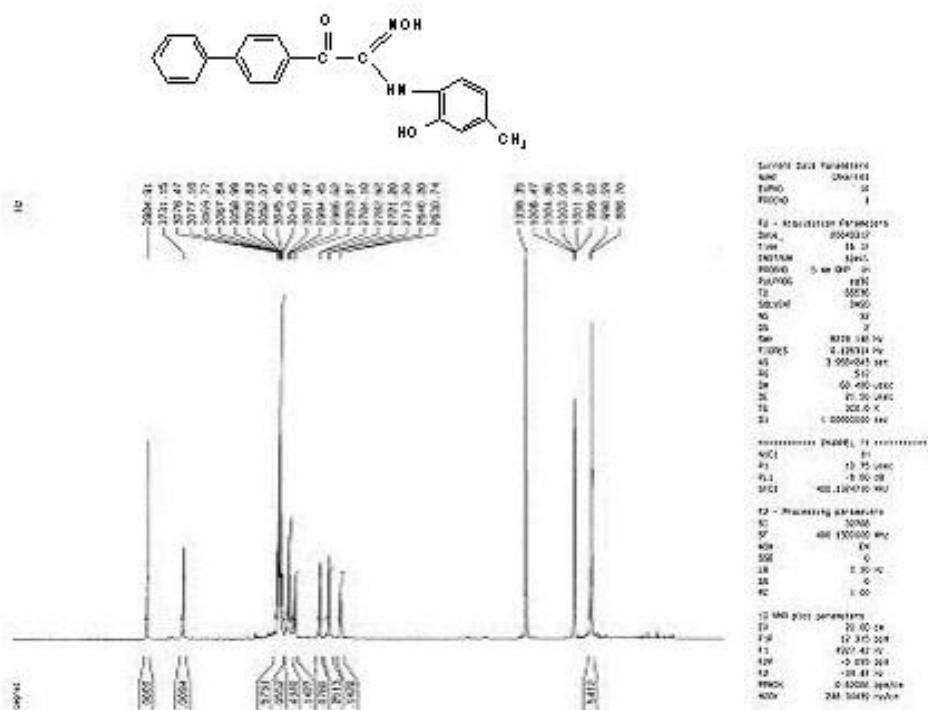


**EK-4.20.** 4-(4-asetofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in Pb(II) kompleksinin FT-IR Spekturumu

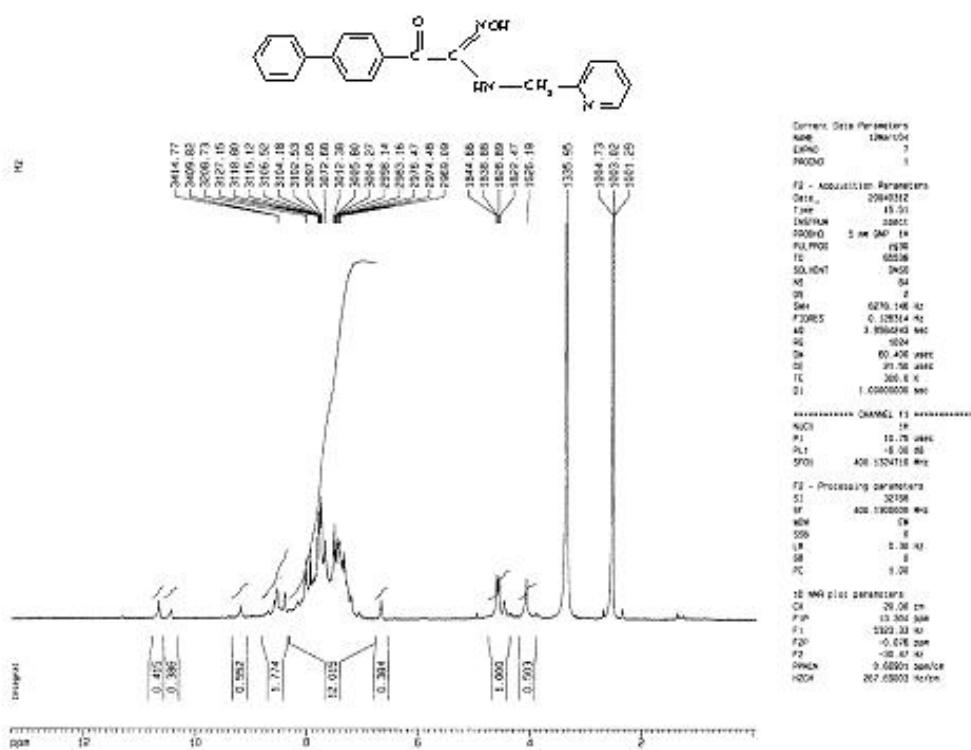




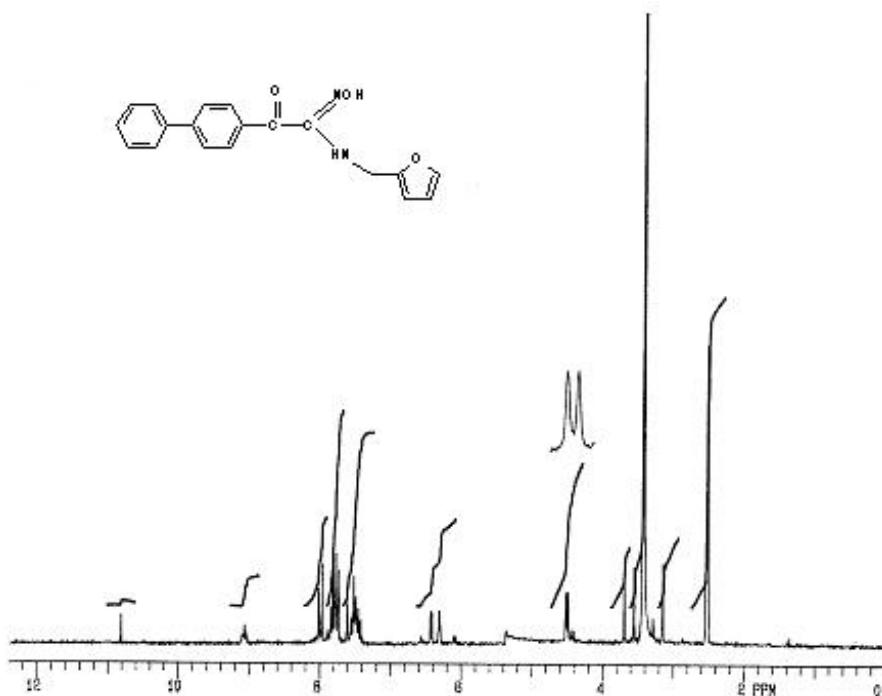
#### **EK-5.1. 4-(Etanolaminoisonitrosoasetil)bifenil'in $^1\text{H}$ -NMR Spekturumu**



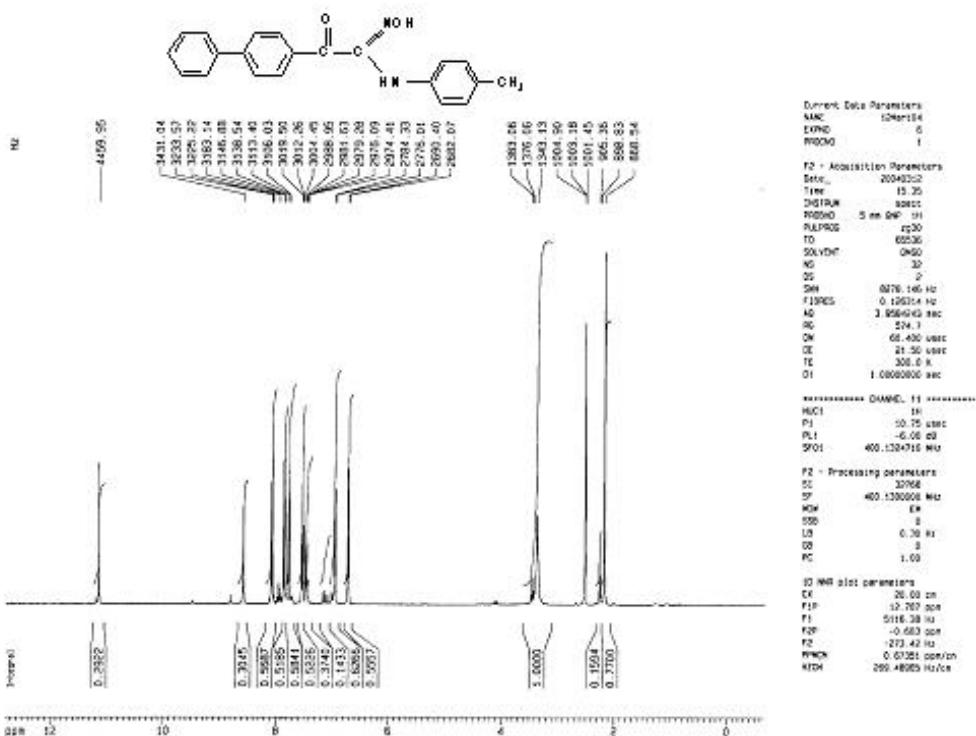
**EK-5.2.** 4-(2-Amino-4-metilfenolisonitrosoasetil)bifenil'in  $^1\text{H-NMR}$  Spekturumu



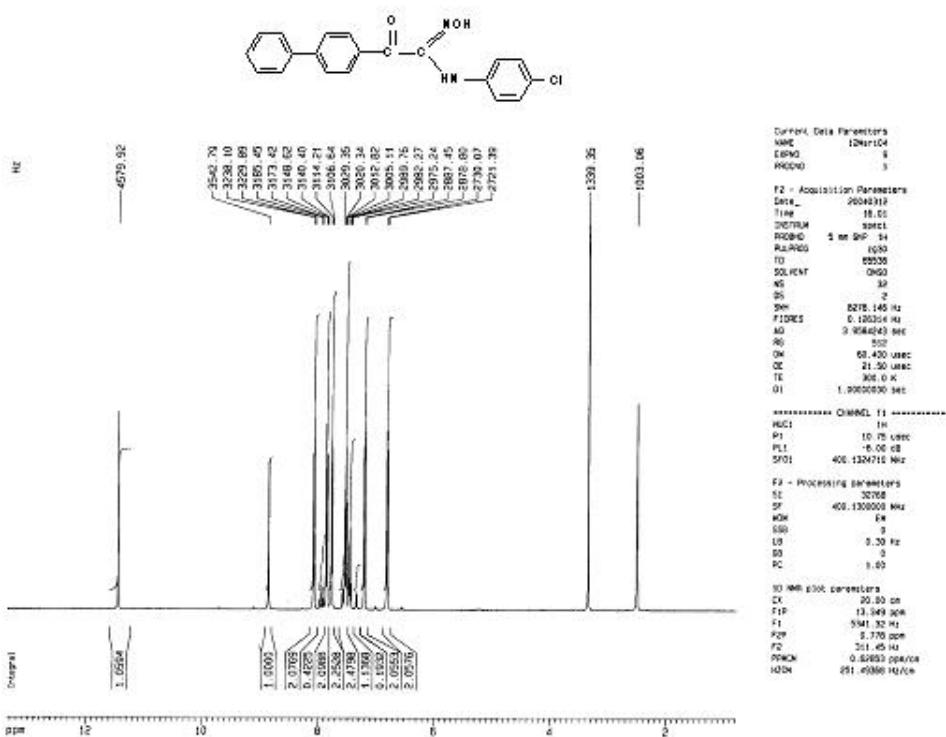
**EK-5.3.** 4-[2-(Aminometil)piridilisonitrosoasetil]bifenil'in <sup>1</sup>H-NMR Spekturumu



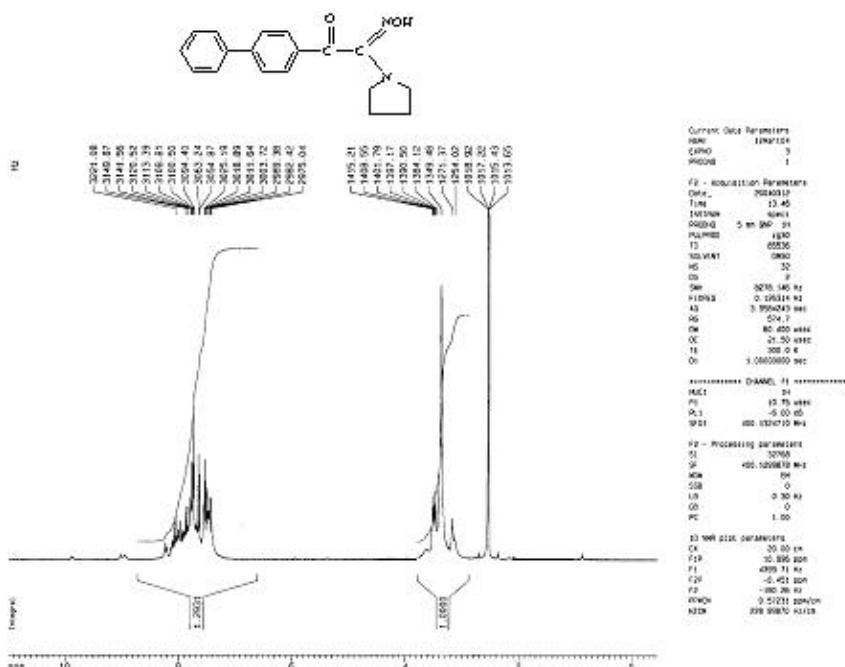
**EK-5.4.** 4-(Furfurilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in <sup>1</sup>H-NMR Spekturumu



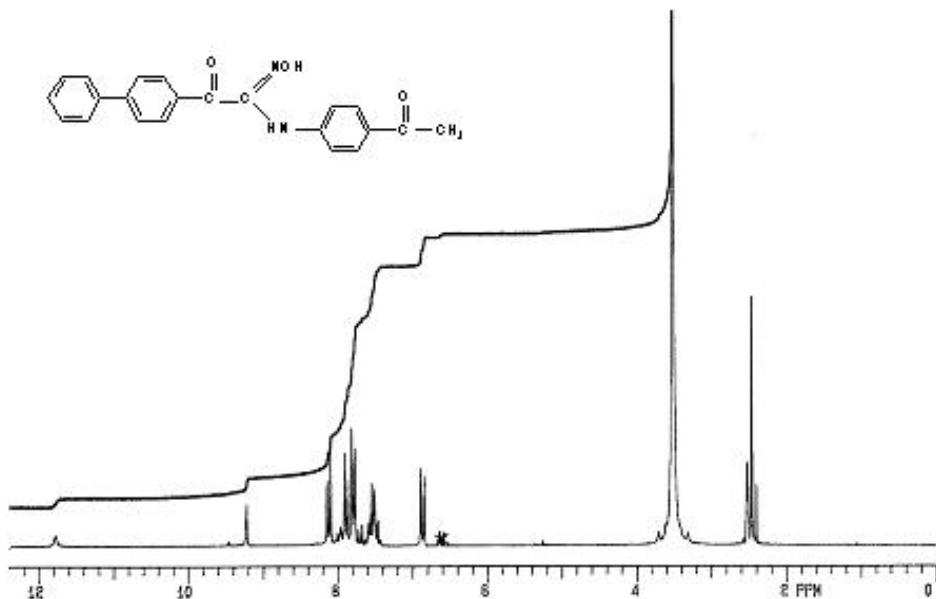
**EK-5.5. 4-(4-Metilfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in <sup>1</sup>H-NMR Spekturumu**



**EK-5.6. 4-(4-Klorofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in <sup>1</sup>H-NMR Spekturumu**



**EK-5.7.** 4-(Pirolidilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in <sup>1</sup>H-NMR Spekturumu



**EK-5.8.** 4-(4-Asetofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil'in <sup>1</sup>H-NMR Spekturumu

## ÖZGEÇMIS

Adı Soyadı : Filiz ARABALI

Dogum Yeri : Çivril/Denizli

Dogum Yılı : 01/01/1977

Medeni Hali : Bekar

### Egitim ve Akademik Durumu

Lise : 1990-1993 Yalvaç Atatürk Lisesi

Lisans : 1997-2002 Süleyman Demirel Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü

### Is Deneyimi

2004-... Süleyman Demirel Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü

(Ögrenci Asistanligi)