

**T.C.**  
**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ**  
**EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI**

**ÇEŞİTLİ DİOKSİM LİGANDLARI VE BUNLARIN BAZI**  
**METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Aydın ARILIK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**  
**DOÇ. DR. AHMET COŞKUN**

**KONYA-2014**



**T.C.**  
**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ**  
**EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI**

**ÇEŞİTLİ DİOKSİM LİGANDLARI VE BUNLARIN BAZI**  
**METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Aydın ARILIK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**  
**DOÇ. DR. AHMET COŞKUN**

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2010/10201054 nolu YL tez projesi olarak desteklenmiştir.

**KONYA-2014**



### BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	Aydın ARILIK
	Numarası	088307031005
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi
	Programı	Kimya Eğitimi Tezli Yüksek Lisans
Tezin Adı	ÇEŞİTLİ DİOKSİM LİGANDLARI VE BUNLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.

  
Aydın ARILIK



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin	Adı Soyadı	Aydın ARILIK
	Numarası	088307031005
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi
	Programı	Kimya Eğitimi Tezli Yüksek Lisans
	Tez Danışmanı	Doç. Dr. Ahmet COŞKUN
Tezin Adı	ÇEŞİTLİ DİOKSİM LİGANDLARI VE BUNLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan Çeşitli Dioksim Ligandları ve Bunların Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu başlıklı bu çalışma 28/03/2014 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Danışman ve Üyeler	İmza
Doç. Dr. Ahmet COŞKUN	Danışman	
Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN	Üye	
Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ	Üye	

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

#### ÇEŞİTLİ DİOKSİM LİGANDLARI VE BUNLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**Aydın ARILIK**

Necmettin Erbakan Üniversitesi

Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet COŞKUN

2014, 112 Sayfa

Bu çalışmada difenileter ve kloroasetilklorür'ün  $AlCl_3$  katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre önce 4-(kloroasetil)difenileter [kloro keton] sentezlendi. Nitrosolama metoduna göre kloro keton'un bütil nitrit ile reaksiyonundan 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür [kloro keto oksim] elde edildi. Kloro keto oksim'in sırasıyla p-kloroanilin ve p-toluidin ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu kloroketoksim'in amin türevleri sentezlendi. Elde edilen bu türevlerin dietilentriamin ve 1,3-diaminopropan ile reaksiyonundan dioksim ve diimin gruplarını içeren dört yeni ligand sentezlenmiştir. Cu(II) ve Mn(II) metal tuzlarının aseton veya metanolde çözülmüş dörtdişli Schiff bazlarına ilavesi sonucu mono- ve dinükleer Cu(II) ve heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) Schiff bazı kompleksleri elde edilmiştir.

Sentezlenen ligandların yapıları elementel analiz, FT-IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, teknikleri ile karakterize edildi. Komplekslerin yapısı ise Elementel Analiz, FT-IR, ICP-AES ve magnetik süsseptibilite teknikleri ile aydınlatıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Oksim, diimin, hetero- ve homonükleer metal kompleksler.

## ABSTRACT

MS. Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIFFERENT DIOXIME LIGANDS AND THEIR SOME METAL COMPLEXES

Aydın ARILIK

Necmettin Erbakan University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet COŞKUN

2014, 112 Page

In this study, 4-(chloroacetyl)diphenylether [chloro ketone] has been synthesized by the Friedel-Crafts reaction between diphenylether and chloroacetyl chloride in the presence of  $AlCl_3$  catalyst. 4-(phenoxy)phenyloxyhydroximoyl chloride [chloro keto oxime] has been obtained by reaction of chloro ketone and butylnitrite according to nitrosation method. The chloro keto oxime amine derivatives were synthesized by the reaction of individually with p-chloroaniline and p-toluidine of the chloro keto oxime. Four new ligands incorporating a dioxime and diimine moiety were synthesized by reacting these derivatives obtained with diethylenetriamine and 1,3-diaminopropane respectively.

Mono- and dinuclear Cu(II), heterodinuclear Cu(II)-Mn(II) complexes with tetradentate Schiff bases were precipitated by the addition of metal salts of Cu(II) and Mn(II) to the solution of Schiff base dissolved in acetone or methanol.

The structures of the ligands were characterized by Elemental Analyses, FT-IR,  $^1H$  NMR and  $^{13}C$  NMR techniques. The structures of the complexes were characterized by Elemental Analyses, FT-IR, ICP-AES and Magnetic Susceptibility measurements.

**Key words:** Oxime, diimine, hetero- and homonuclear metal complexes.

## ÖNSÖZ

Bu çalışma Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Ahmet COŞKUN yürütücülüğünde ve Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü desteğinde tamamlanıp Eğitim Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmalarımın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve bana her zaman destek olan saygı değer hocam sayın Doç. Dr. Ahmet COŞKUN'a en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her anında olduğu gibi bu çalışmamda da maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen sevgili eşim Rukiye ARILIK'a sonsuz teşekkür ederim.

**Aydın ARILIK**  
**KONYA-2014**



## İçindekiler

BİLİMSEL ETİK SAYFASI.....	iv
YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT .....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	ix
TABLolar LİSTESİ .....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. FRIEDEL-CRAFTS REAKSİYONLARI .....	1
1.1.1 FRIEDEL-CRAFTS HALOJENLEME REAKSİYONU .....	2
1.1.2 FRIEDEL-CRAFTS NİTROLAMA REAKSİYONU .....	3
1.1.3 FRIEDEL-CRAFTS SÜLFOLAMA REAKSİYONU .....	4
1.1.4 FRIEDEL-CRAFTS ALKİLLEME REAKSİYONU.....	5
1.1.5 FRIEDEL-CRAFTS AÇİLLEME REAKSİYONU .....	7
1.1.6 FRIEDEL-CRAFTS KATALİZÖRLERİ .....	9
1.2. AROMATİK KETONLAR.....	10
1.2.1 KETONLARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ .....	11
1.2.2 AROMATİK KETONLARIN ELDESİ .....	13

1.3.	OKSİMLER .....	14
1.3.1	OKSİMLER VE ÖZELLİKLERİ.....	14
1.3.2	OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ.....	19
1.3.3	OKSİMLERİN ELDESİ.....	22
1.3.4	OKSİMLERİN REAKSİYONLARI.....	24
1.3.5	OKSİMLERİN KOMPLEKSLERİ.....	31
1.3.6.	OKSİMLERİN KULLANIM ALANLARI.....	36
1.4.	KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ .....	37
1.5.	HOMO- VE HETERO-POLİMETALİK KOMPLEKSLER .....	38
2.	KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	42
2.1.	LİTERATÜR ÖZETLERİ .....	42
2.2.	ÇALIŞMANIN AMACI.....	45
3.	MATERYAL VE METOT .....	49
3.1.	KULLANILAN MADDELER .....	49
3.2.	KULLANILAN ALETLER.....	49
4.	DENEY SONUÇLARI.....	50
4.1.	OKSİMLERİN SENTEZİ.....	50
4.1.1.	4-(KLOROASETİL)DİFENİLETER, [KLORO KETON] SENTEZİ.....	50
4.1.2.	4-(FENOKSİ)FENİLOKSİLOHİDROKSİMOİL KLORÜR, [KETO OKSİM] SENTEZİ.....	50
4.1.3	1-(4-FENOKSİFENİL)-2-(ALKİLAMİNO)-2-HİDROKSİMİNO-1-ETANON TÜREVLERİNİN SENTEZİ .....	51

4.2.	LİGANDLARIN SENTEZİ .....	52
4.3.	KOMPLEKSLERİN SENTEZİ .....	53
4.3.1	MONONÜKLEER CU(II) KOMPLEKSLERİNİN [CUH <sub>2</sub> L] SENTEZİ .....	53
4.3.2	HOMODİNÜKLEER CU(II) KOMPLEKSLERİNİN [CU(L)CU(PHEN) <sub>2</sub> ] SENTEZİ.....	53
4.3.3	HETERODİNÜKLEER CU(II)-MN(II) KOMPLEKSLERİNİN [CU(L)MN(PHEN) <sub>2</sub> ] SENTEZİ .....	53
5.	SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ .....	54
5.1.	<sup>1</sup> H VE <sup>13</sup> C NMR.....	55
5.2.	FT-IR .....	56
5.3.	MANYETİK SUSSEPTİBİLİTE .....	57
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61
7.	KAYNAKLAR .....	62
8.	EKLER .....	75
	ÖZGEÇMİŞ.....	95

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

R	:	Alkil
R'	:	Aril
M	:	Metal
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DMF	:	N-N'-Dimetilformamid
e.n.	:	Erime noktası
s	:	singlet (tek) pik
d	:	dublet (çift) pik
t	:	triplet (üç) pik
m	:	multiplet (çoklu) pik
J	:	Jiromanyetik Sabiti
v	:	Frekans
h	:	Planck Sabiti
$\delta$	:	Kimyasal kayma
alif.	:	Alifatik
arom.	:	Aromatik
Hz	:	Hertz
prim.	:	Primer
sec.	:	Sekonder
ter.	:	Tersiyer
quart.	:	Kuvartet
*	:	Bozunma noktası
<i>vic-</i>	:	<i>Vicinal</i>
$^{\circ}\text{A}$	:	Angström
B.M	:	Bohr Magneton
Dia.	:	Diamagnetik
$\delta^{+}$	:	Kısmi pozitif
$\delta^{-}$	:	Kısmi negatif
H <sub>2g</sub>	:	Glioksim
H <sub>2dmg</sub>	:	Dimetilglioksim
$\mu_{\text{eff}}$	:	Etkin manyetik moment
a	:	Aşağı alan
b	:	Yukarı alan

## TABLolar LİSTESİ

<b>Çizelge 1.1.</b>	Bazı maddelerin fiziksel özellikleri	12
<b>Çizelge 1.2.</b>	Oksimlerde bağ uzunluğu ve bağ açıları	18
<b>Çizelge 1.3.</b>	vic-Dioksim komplekslerinde bağ uzunluğu	19
<b>Çizelge 8.1.</b>	Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve element analiz sonuçları	76
<b>Çizelge 8.2.</b>	Ligandların ve bunların metal komplekslerinin karakteristik FT IR değerleri (cm <sup>-1</sup> )	78
<b>Çizelge 8.3.</b>	Ligandların <sup>1</sup> H NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri δ(ppm)	80
<b>Çizelge 8.4.</b>	Ligandların <sup>13</sup> C NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri δ(ppm)	81

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Benzenin bromlanma reaksiyon mekanizması	2
Şekil 1.2	Benzenin nitrolanma reaksiyon mekanizması	4
Şekil 1.3	Benzenin sülfolanma reaksiyon mekanizması	5
Şekil 1.4	Benzenin alkillenme reaksiyon mekanizması	6
Şekil 1.5	Benzenin açillenme reaksiyon mekanizması	7
Şekil 1.6	Benzenin alifatik ve aromatik açillenmesi	8
Şekil 1.7	Açillenmiş benzenin halka kapanması	8
Şekil 1.8	Ketonların su ile hidrojen bağı oluşturması	12
Şekil 1.9	Asit klorür veya asit anhidrit ile aromatik keton eldesi	13
Şekil 1.10	Benzaldoksimin geometrik izomerleri	15
Şekil 1.11	<i>syn</i> - ve <i>anti</i> - ön eklerinin gösterilmesi	15
Şekil 1.12	Benzildioksimin İzomer Yapıları	15
Şekil 1.13	Fenilglioksimin İzomer Yapıları	16
Şekil 1.14	<i>syn</i> -Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu	16
Şekil 1.15	<i>anti</i> -Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu	17
Şekil 1.16	Asetonoksimin bağ uzunlukları ve bağ açıları	18
Şekil 1.17	Asetonoksimin trimer yapısı	18
Şekil 1.18	1.2- <i>vic</i> -dioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu	22
Şekil 1.19	Oksim türevlerinin elde edilme reaksiyonu	23
Şekil 1.20	Kloroglioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu	23
Şekil 1.21	Primer aminlerden oksim elde edilme reaksiyonu	23
Şekil 1.22	Ketiminlerden oksim elde edilme reaksiyonu	23
Şekil 1.23	<i>syn</i> - ve <i>amfi</i> -benzaldoksimlerin anti-benzaldoksime dönüşüm reaksiyonu	24
Şekil 1.24	Oksimlerin primer aminlere indirgenme reaksiyonu	25
Şekil 1.25	Oksimlerin nitril oksit ve furoksanlara yükseltgenme reaksiyonu	26
Şekil 1.26	Oksimlerin Beckmann çevrilme reaksiyonu	26
Şekil 1.27	Oksimlerin klorlanma reaksiyonu	26
Şekil 1.28	Oksim klorürlerin hidroksamik asitlere hidrolizi	27
Şekil 1.29	Oksim klorürlerden amidoksim elde etme reaksiyonu	36
Şekil 1.30	Oksim klorürlerden N-Alkil amidoksim elde etme reaksiyonu	29
Şekil 1.31	Oksim klorürlerden N-Hidroksilamidoksim elde etme reaksiyonu	29
Şekil 1.32	Grignard bileşikleri ile aldoksihidroksamoil klorürlerden ketoksim elde etme reaksiyonu	29

Şekil 1.33	vic-Dioksim klorürlerin mono ve diaminlerle türevlerinin sentezi	29
Şekil 1.34	Oksimlerden diaminlerle organik polimer eldesi	29
Şekil 1.35	Oksim klorürlerden Alkilamidoksim elde etme reaksiyonu	30
Şekil 1.36	Dikloroglioksimden disiyanoksit elde etme reaksiyonu	30
Şekil 1.37	Dimetilglioksim Ni(II) kompleksinin yapısı	31
Şekil 1.38	Diaminoglioksimin Bakır(II) Kompleksi	32
Şekil 1.39	vic-Dioksimlerin <i>amphi</i> -formlarının Ni(II) kompleksi	32
Şekil 1.40	Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi	34
Şekil 1.41	Dimetilglioksimin Kobalt(II) Kompleksi	35
Şekil 1.42	vic-Diaminoglioksimin Nikel(II) Kompleksinin Tetrahedral ve Kare düzlem Yapıları	35
Şekil 1.43	Hemoglobin (a), Klorofil-a (b), Klorofil-b (c), Ftalosiyenin	37
Şekil 1.44	Dinükleer (a-c), trinükleer (d-e), ve tetranükleer (f-g) homo- ve heterometal komplekslerinin şematik gösterimi	39
Şekil 1.45	Kapaticı olarak kullanılan bazı ligandların yapıları	40
Şekil 1.46	Oksim grubu içeren ligandların heterotrinükleer komplekslerinin genel yapısı	41
Şekil 1.47	Oksim grubu içeren ligandların asimetric dinükleer komplekslerinin genel yapısı	41
Şekil 2.1.	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin, ( <b>H<sub>2</sub>KD</b> ), [C <sub>44</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	47
Şekil 2.2	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietilentriamin, ( <b>H<sub>2</sub>TD</b> ), [C <sub>46</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ]	47
Şekil 2.3	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, ( <b>H<sub>2</sub>KP</b> ), [C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	48
Şekil 2.4	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, ( <b>H<sub>2</sub>TP</b> ), [C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ]	48
Şekil 4.1	4-(kloroasetil)difenileter bileşiğinin sentez reaksiyonu	50
Şekil 4.2	4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür bileşiğinin sentez reaksiyonu	50
Şekil 5.1.	Mononükleer Cu(II) komplekslerinin yapıları	58
Şekil 5.2.	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden] dietilentriamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı	59
Şekil 5.3.	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı	59
Şekil 5.4.	N,N''-bis[1-(4-fenioksifenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]	60

	dietilentriamin'in heterodinökleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin yapısı	
<b>Şekil 5.5.</b>	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3 propandiamin'in heterodinökleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin yapısı	60
<b>Şekil 8.1</b>	4-(kloroasetil)difenileter'in FT-IR Spektrumu	82
<b>Şekil 8.2</b>	4-(fenoksi) feniloksilohidroksimoil klorür'ün FT-IR Spektrumu	82
<b>Şekil 8.3.</b>	1-(4-Fenoksifenil)-2-(4-metilfenilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon'un FT-IR Spektrumu	83
<b>Şekil 8.4.</b>	1-(4-Fenoksifenil)-2-(4-klorofenilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon FT-IR Spektrumu	83
<b>Şekil 8.5.</b>	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H <sub>2</sub> TD) FT-IR Spektrumu	84
<b>Şekil 8.6.</b>	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] dietilentriamin'in (H <sub>2</sub> KD) FT-IR Spektrumu	84
<b>Şekil 8.7.</b>	N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H <sub>2</sub> TP) FT-IR Spektrumu	85
<b>Şekil 8.8.</b>	N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H <sub>2</sub> KP) FT-IR Spektrumu	85
<b>Şekil 8.9.</b>	N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-metilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in {[Cu(TP)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> } FT-IR Spektrumu	86
<b>Şekil 8.10.</b>	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] dietilentriamin'in {[Cu(KD)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> } FT-IR Spektrumu	86
<b>Şekil 8.11.</b>	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-chloroanilino)-1-etiliden] dietilentriamin'in {[Cu(KD)(H <sub>2</sub> O)Cu(phen) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> } FT-IR Spektrumu	87
<b>Şekil 8.12.</b>	N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-metilanilino)-1-etiliden] - 1,3-propandiamin'in {[Cu(KP)(H <sub>2</sub> O)Cu(phen) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> } FT-IR Spektrumu	87
<b>Şekil 8.13.</b>	N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in {[Cu(KP)(H <sub>2</sub> O)Mn(phen) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> } FT-IR Spektrumu	88
<b>Şekil 8.14.</b>	4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün <sup>1</sup> H NMR Spektrumu	89
<b>Şekil 8.15.</b>	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]dietilentriamin'in (H <sub>2</sub> KD) <sup>1</sup> H NMR Spektrumu	89
<b>Şekil 8.16.</b>	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H <sub>2</sub> TD) <sup>1</sup> H NMR Spektrumu	90
<b>Şekil 8.17.</b>	N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H <sub>2</sub> KP) <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu	90



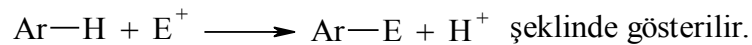
<b>Şekil 8.18.</b>	N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H <sub>2</sub> TP) <sup>1</sup> H NMR Spektrumu	91
<b>Şekil 8.19.</b>	4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün <sup>13</sup> C NMR Spektrumu	92
<b>Şekil 8.20.</b>	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H <sub>2</sub> KD) <sup>13</sup> C NMR Spektrumu	92
<b>Şekil 8.21.</b>	N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H <sub>2</sub> TD) <sup>13</sup> C NMR Spektrumu	93
<b>Şekil 8.22.</b>	N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H <sub>2</sub> KP) <sup>13</sup> C NMR Spektrumu	93
<b>Şekil 8.23.</b>	N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H <sub>2</sub> TP) <sup>13</sup> C NMR Spektrumu	94

## 1. GİRİŞ

Oksimler ile ilgili ilk çalışmalar 1905 yılında Tchugaeff tarafından dimetilglioksim'in Ni(II) kompleksinin elde edilmesiyle başlamıştır. 1907 yılında bazı biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında dimetilglioksimin Co(III) kompleksinin elde edilmesi, B<sub>12</sub> koenzim komplekslerine model bileşik oluşturma yönünden ışık tutmuştur. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak donör gruplara sahip ligandların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında; ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin antitümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur. Bu konudaki çalışmalar artarak devam etmektedir. Bu çalışmada çeşitli kullanım alanına sahip olan literatürdeki oksim ligandları ve komplekslerine ilave olarak yenilerini sentezlemek ve bunların özelliklerini incelemek amaçlanmıştır.

### 1.1. Friedel-Crafts Reaksiyonları

Friedel-Crafts reaksiyonları, aromatik bileşiklerin (benzen, bifenil, difenilmetan, difenileter, difeniltiyoeter vb.) Lewis katalizörleri eşliğinde, halojen, alkil halojenür, açıl halojenür vb. maddelerle olan elektrofilik reaksiyonları olarak bilinir. Genel reaksiyon denklemi,



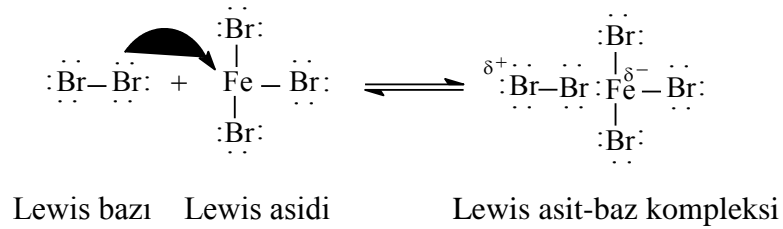
Lewis katalizörü olarak AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub> vb. maddeler kullanılır. Ayrıca, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF gibi protonlu asitler de kullanılır. Bu reaksiyonlarda elektrofil olarak Cl<sup>+</sup>, (R-CO)<sup>+</sup>, R<sup>+</sup> vb. kullanılmaktadır. Friedel-Crafts reaksiyonları aşağıda açıklanmıştır.

### 1.1.1 Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu

Halojenleme, bir Lewis asit katalizörlüğü varlığında, benzenin brom ve klorla tepkimesidir. Aromatik bileşiklere süstitüent sokmakta en önemli yöntemlerden birisidir. Bu reaksiyon aromatik bileşiklerin halojenlenmesi olarak bilinir.

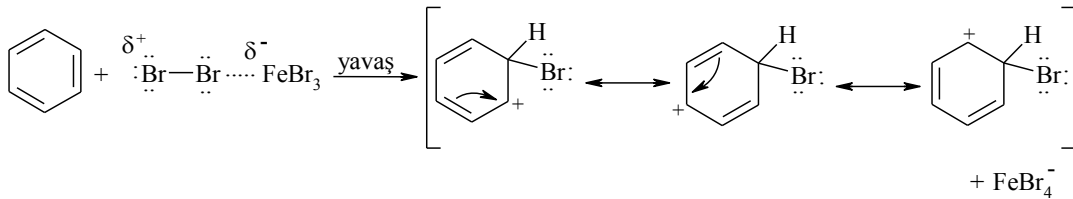
Klorlama ve bromlamada en çok kullanılan Lewis asitleri  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  ve  $\text{AlCl}_3$  dür. Halojen molekülünün elektrofilik karakterini arttırmak için bir katalizör gereklidir. Bromlama tepkimesinde de gösterildiği gibi, bu da bir Lewis asit-baz kompleksinin oluşturulmasıyla sağlanır.

#### 1. Basamak

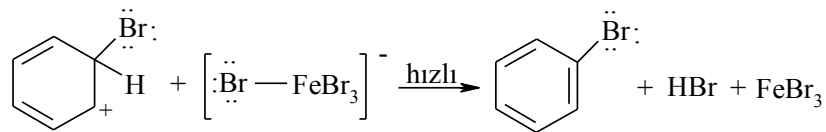


Bu komplekste bromu daha iyi bir elektrofil yapmak için, brom-brom bağı polarlanmıştır.

#### 2. Basamak



#### 3. Basamak



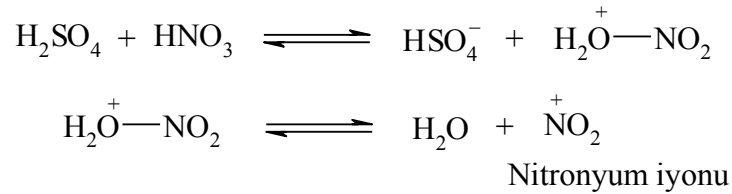
Şekil 1.1 Benzenin bromlanma reaksiyon mekanizması

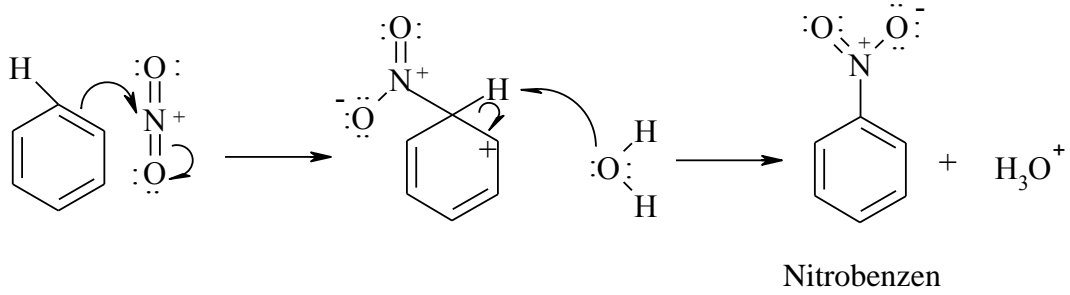
Aromatik bromlama reaksiyonları Lewis asidi gerektirdiği halde, alkenlerin halojenlenmesi için katalizör gerekli değildir. Çünkü alkenlerde  $\pi$  bağları daha zayıftır.  $\pi$  elektronları Br-Br bağı polarize edebilirler ve kırılmasını sağlarlar. Benzende ise  $\pi$  elektronları çok daha sıkı olarak bağlıdır. Benzenin  $\pi$  elektronları, Br-Br bağı kırarak derecede polarize edemezler. Benzenin bromlanmasında Lewis asidi, halojen ile kompleks yaparak Br-Br bağı zayıflatır. Anilin ve fenol gibi aromatik bileşiklerde  $\pi$  bağları daha da zayıftır ve bu bileşikler Lewis asidine gerek olmadan doğrudan doğruya brom ile reaksiyona girerler.

### 1.1.2 Friedel-Crafts Nitrolama Reaksiyonu

Aromatik bileşiklerin büyük çoğunluğu elektronseven yerdeğiştirme tepkimeleri yoluyla nitro grubu bağlayabilir. Bu tür tepkimelerde en çok kullanılan nitrolama maddesi derişik nitrik asit ve derişik sülfürik asit karışımıdır.  $H_2SO_4$  güçlü bir asit olduğundan nitrik aside bir proton verir ve  $H_2NO_3^+$  iyonunu oluşturur. Bu iyon da bir mol su kaybederek nitronyum katyonunu verir.

İkinci tepkimeye açığa çıkan suyun  $H_2SO_4$  tarafından tutulması nitronyum iyonunun oluşmasını kolaylaştırır. Nitrolamadaki elektrofilik tür, nitronyum iyonudur.





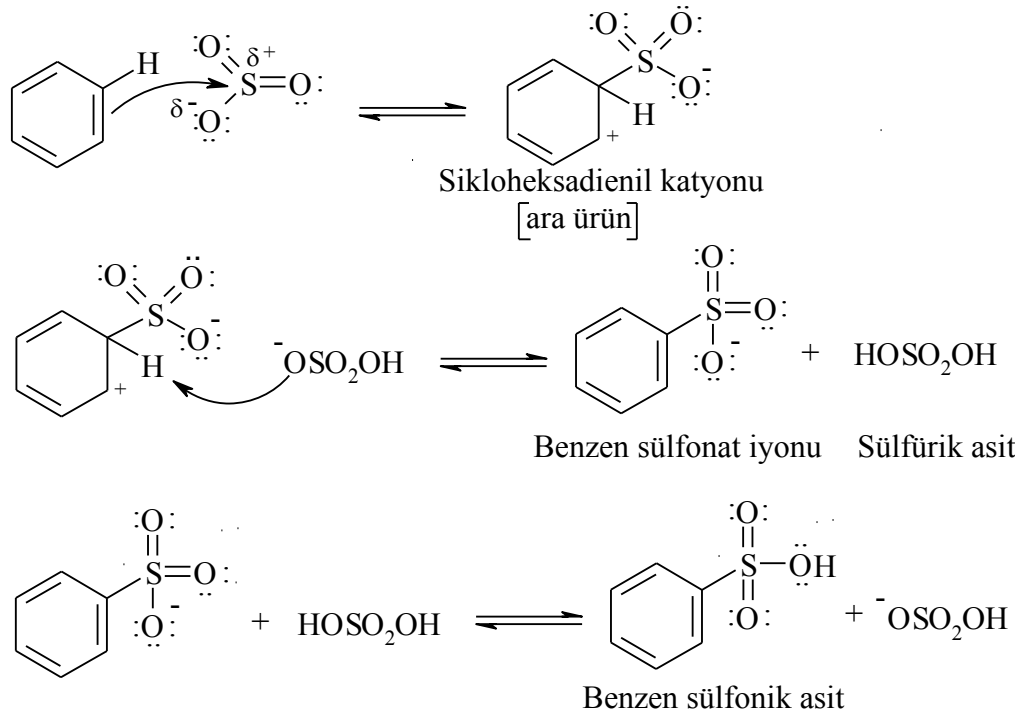
**Şekil 1.2** Benzenin nitrolanma reaksiyon mekanizması

Nitrik asit esterleri bazik ortamlarda nitrolayıcı olarak kullanılabilirler. Örneğin etil nitrat (Et-O-NO<sub>2</sub>) esteri iyi bir nitrolayıcıdır. Bunlardan başka, asetil nitrat, nitril halojenürler ve FeCl<sub>3</sub> gibi bir Friedel-Crafts katalizörü, NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> ve NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> gibi nitronyum tuzları da nitrolayıcı olarak kullanılabilirler.

### 1.1.3 Friedel-Crafts Sülfolama Reaksiyonu

Benzen ve sülfürik asit karışımı ısıtılırsa benzen sülfonik asit elde edilir. Olay bir aromatik sübstitüsyon reaksiyonu olup, elektrofil SO<sub>3</sub>'tür. SO<sub>3</sub> molekülünde kükürt atomu elektronca yoksuldur ve elektron eksikliğini gidermek için aromatik halkanın π-elektron sistemine saldırır. Tepkimenin bundan sonraki izlediği yol aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarının genel mekanizmasının aynısıdır.





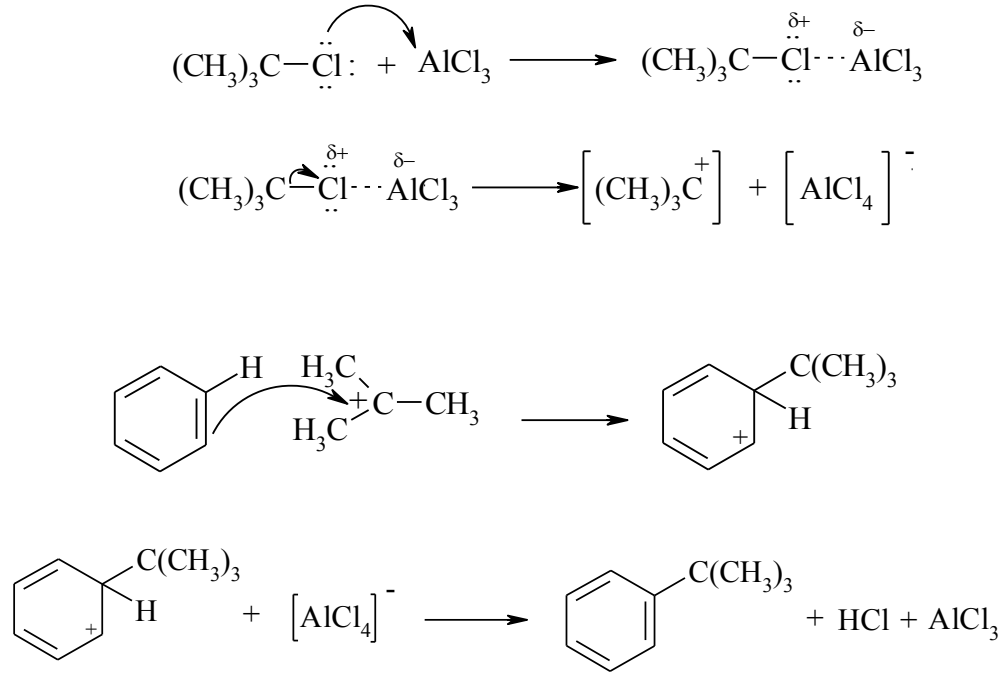
**Şekil 1.3** Benzenin sülfolanma reaksiyon mekanizması

#### 1.1.4 Friedel-Crafts Alkillemeye Reaksiyonu

Bu tepkime, 1877 de Charles Friedel (Fransa) ve James Crafts'ın (Friedel'in laboratuvarında çalışan bir Amerikalı kimyacı) ortak çalışması sonunda keşfedilmiştir.

Aromatik bileşiklerin, Lewis asidi katalizörlüğünde alkil halojenürler ile reaksiyonundan, alkil süstitüe edilmiş aromatik bileşikler elde edilir. Bu reaksiyonda alkilleme reaktifi olarak alken, alkil halojenürler ve alkol kullanılabilir. En etken alkilleme reaktifleri, kolayca karbonyum iyonu oluşturabilen bileşiklerdir. Bu yüzden elektron verici grup bulunduran hidrokarbonlar, Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonunu kolaylaştırırlar. Alkilleme reaktifi olarak alkenler ve alkoller kullanıldığında, katalizör olarak  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  ve HF gibi anorganik asitler kullanılır. Bu reaksiyonun, alkil halojenür ve Lewis asidinin meydana getirdiği kompleks üzerine, elektrofilik etkiyle

olduğu kabul edilir. Elektrofil, Lewis asit katalizörü olarak etkiyen alüminyum klorür ile bir alkil halojenürün tepkimesi sonunda oluşan bir karbokatyondur. Karbokatyon oluşuktan sonra benzen de diğer elektrofiller gibi tepkimeye girer.



**Şekil 1.4** Benzenin alkillenme reaksiyon mekanizması

Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyen çeşitli faktörler vardır.

1. Aril ve vinil halojenürleri alkilleme vasıtası olarak kullanılamazlar. Çünkü bu bileşikler kolayca karbonyum iyonu meydana getirmezler.

2. Sık sık polialkilleme olur. Alkil grupları elektron veren gruplar olup, benzen halkasına katıldıklarında, halkayı daha ileri sübstitüsyon reaksiyonu için aktifleştirirler.

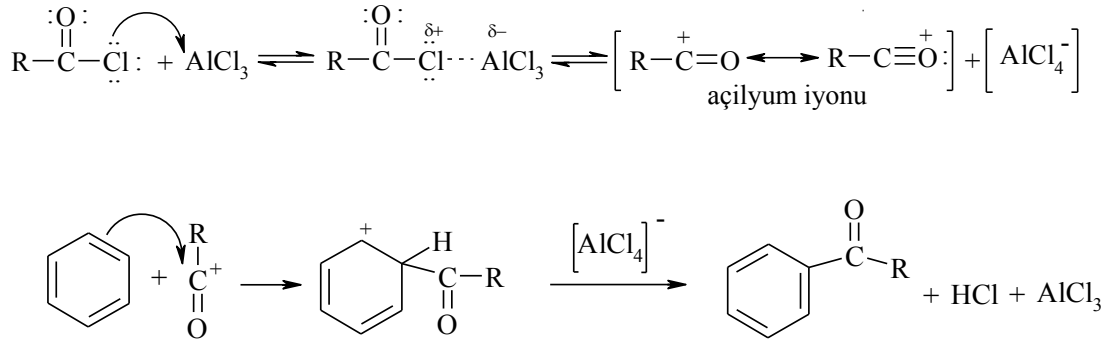
3. Alken veya alkolden meydana gelen karbonyum iyonu çevrilme gösterir ve elde edilen ana ürün en kararlı karbonyum iyonundan elde edilen üründür.

4. Friedel-Crafts reaksiyonu oldukça tersinir bir reaksiyondur. Alkilleme ve dialkilleme sonucu genellikle termodinamik bakımdan en kararlı ürün oluşur.

5. Friedel-Crafts reaksiyonu, aromatik halka üzerinde kuvvetli elektron çeken veya veren gruplar bulunduğu zaman meydana gelmez.

### 1.1.5 Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonu

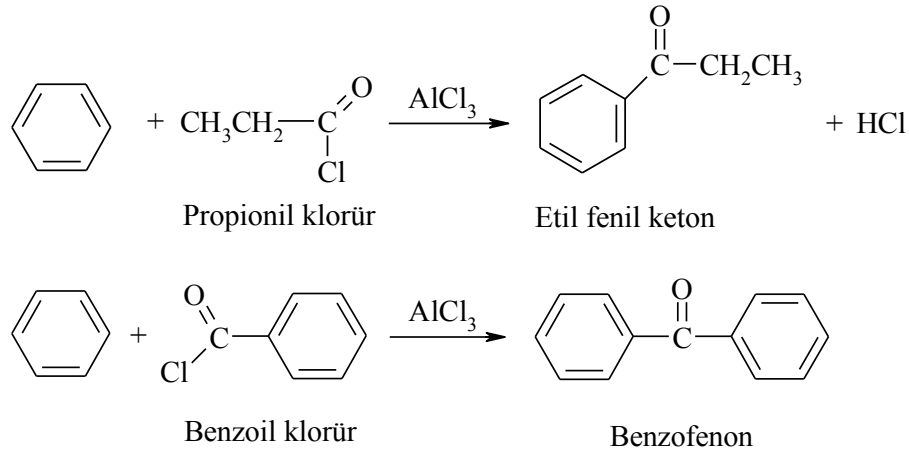
Friedel-Crafts açılleme reaksiyonu, açıl ve aroil grubunun aromatik halkaya sokulmasında oldukça etkilidir. Reaksiyon genellikle açıl veya aroil halojenürüyle aromatik bileşik arasında oluşur. Çok kullanılan iki açıl grubu asetil ve propionil gruplarıdır. Anhidritler ve karboksilli asitler de kullanılabilir. Açılleme reaksiyonu, halka üzerinde kuvvetli pasifleştirici grup olduğunda gerçekleşmez.



Şekil 1.5 Benzenin açılleme reaksiyon mekanizması

Açıl grubu, elektron çekici bir grup olduğundan, benzen halkasına girdiğinde halkayı pasifleştirerek, ileri süstitüsyonu önler. Bu yüzden açılleme reaksiyonlarında poliaçılleme olmaz.

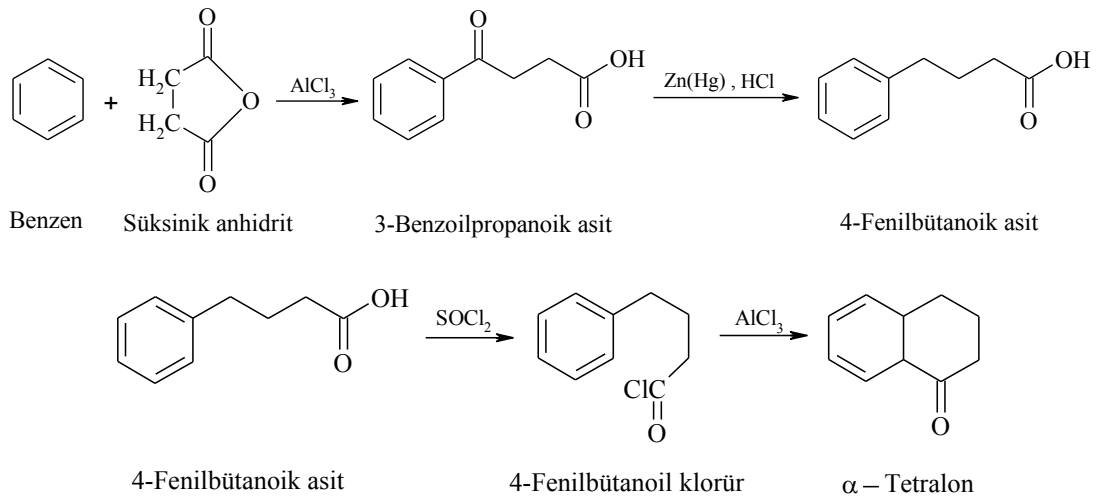




**Şekil 1.6** Benzenin alifatik ve aromatik açillenmesi

Açilyum iyonu rezonansla kararlı hale geldiğinden diğer karbonyum iyonlarından çok daha karardır. Friedel-Crafts açilleme reaksiyonunda çevrilme olmadığı için Friedel-Crafts alkimleme reaksiyonundan çok daha iyi sentetik bir yöntemdir. Bu yüzden açilleme reaksiyonunun verimi yüksektir.

Friedel-Crafts açilleme reaksiyonunun bir başka üstünlüğü de halka kapanması sağlayabilmesidir. Açıl halojenür, anhidrit ya da karboksil grubu, halkanın uygun bir yerinde ise, halka kapanması üzerinden, aromatik halka ile iki ortak üyeli ikinci bir halka oluşturulabilir.



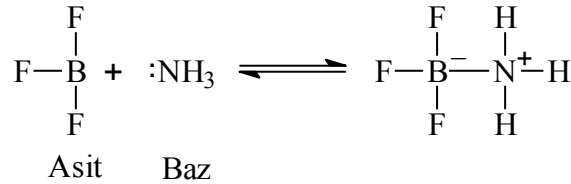
**Şekil 1.7** Açillenmiş benzenin halka kapanması

### 1.1.6 Friedel-Crafts Katalizörleri

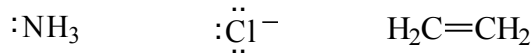
Friedel-Crafts reaksiyonlarında katalizör olarak Lewis asitleri kullanılır. Asit ve bazın en kapsamlı tanımı 1923 yılında G.H. Lewis tarafından yapılmıştır. Lewis asit-baz kavramına göre asit, bir kovalent bağ yapmak üzere bir elektron çifti alabilen maddedir. Baz ise bir kovalent bağ yapmak üzere bir elektron çifti sağlayabilen maddedir. Buna göre asit bir elektron çifti alıcısı, baz ise bir elektron çifti vericisidir.

Bir maddenin Lewis asidi olabilmesi için, merkez atomu üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak orbital boşluğu olması gerekir. Proton, elektron eksikliği bulunduğundan Lewis'e göre bir asittir. Hidroksil iyonu, amonyak ve su ortaklanmamış elektron çifti taşıdıklarından birer Lewis bazıdır.

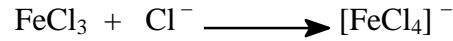
$\text{BF}_3$ 'de bor atomu 6 elektrona sahiptir. Bu nedenle oktetini tam değildir. Oktetini tamamlayabilmesi için iki elektrona daha ihtiyacı vardır. Gerçekten de  $\text{BF}_3$ , amonyak gibi bir elektron çifti verebilen bir molekül ile birleşir.



Bütün katyonlar, bu arada karbonyum iyonları, elektron çifti alabildiklerinden birer Lewis asitlerdir. Orbital boşluğuna sahip atomlar ( $\text{BF}_3$ 'de B,  $\text{AlCl}_3$ 'de Al,  $\text{FeBr}_3$ 'de Fe ve  $\text{SO}_3$ 'te S gibi) ve boş d orbitalleri taşıyan ve oktetini arttırabilen atomlar ( $\text{SiF}_4$ 'de Si ve  $\text{SnCl}_4$ 'de Sn gibi) da birer Lewis asitlerdir. Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağ olan  $\text{CO}_2$  ve  $\text{SO}_3$  gibi moleküller de Lewis asidi olarak davranır. Bir maddenin Lewis bazı olabilmesi için, bir element üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak elektron çifti olması gerekir.



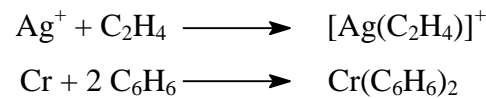
Bütün anyonlar Lewis bazıdır. Yük yoğunluğunun artması baz kuvvetini artırır.



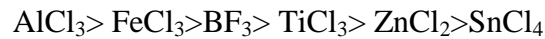
Su, alkol, eter gibi merkez atomlarında ortaklanmamış elektron çifti bulunan nötr moleküller, Lewis bazı olarak davranırlar.



Metal iyonları ile koordine kovalent bağ oluşturabilen alken ve alkinler de Lewis bazı olarak davranırlar.



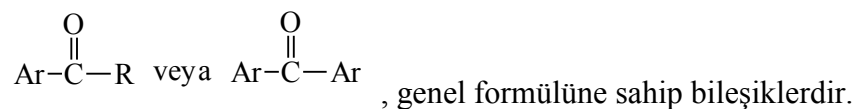
Friedel-Crafts katalizörleri, benzeni alkilleme gücüne göre şöyle sıralanır.



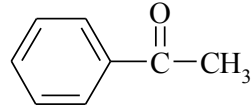
Sıralanan bu katalizörlerden en pratik olanı  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 'dır. Fakat susuz olarak saklanamayacak kadar etkin bir bileşiktir. Saflaştırılması süblimleştirilme ile yapılır. Bununla beraber çoğu hallerde saflaştırılmadan kullanılabilir. Friedel-Crafts reaksiyonlarında izomerleşmeyi en aza indirmek için aktifliği az olan katalizörler kullanılır.

## 1.2. Aromatik Ketonlar

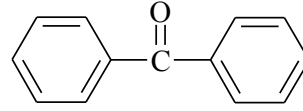
Aromatik ketonlar, karbonil grubuna bir veya iki aromatik grubun bağlı olduğu bileşiklerdir.



Karbonil grubunun bir yanında fenil grubu, diğ er yanında herhangi bir grup olan aromatik ketonların genel adı, "aç ilofenon" dur. Aşağıdaki bileşikler örnek olarak verilebilir.



Fenil-metil keton  
(Asetofenon)



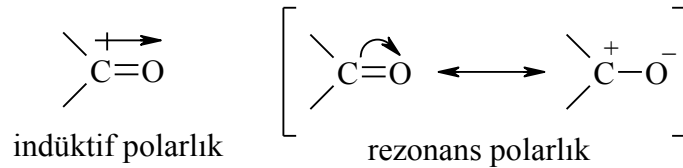
Difenil keton  
(Benzofenon)

### 1.2.1 Ketonların Fiziksel Özellikleri

Ketonlar karbonil gurubu (C=O) taşırlar. Karbonil grubunda  $sp^2$  hibritleşmesi vardır ve düzlemseldir. Hetero atom iç erdiği için C=O, polar bir gruptur. Burada iki tür polarlık vardır:

1. İndüktif polarlık
2. Mezomerik(rezonans) polarlık

İndüktif polarlık, dipol momentle ilgilidir ve burada kısmi yük dağılımı vardır. Mezomerik polarlık veya rezonans polarlığında, C=O deki çift bağın  $\pi$  kısmı oksijen yanına kaymış gibi düşünülür ve "C " yanı (+) " O " yanı (-) olur:



Bu özellikleri nedeniyle karbonil grubunun reaksiyon yeteneği oldukça fazladır. Örneğin katılma, kondenzasyon, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını verebilir.

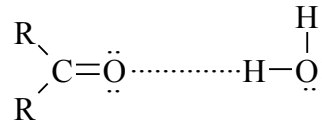
Karbonil grubu polar yapıda olduğu için bu grubun fiziksel özellikleri indüktif etkiyle açıklanır. Karbonil grubu polar karakterde olduğu için dipol-dipol çekimi söz konusudur. Bu yüzden kaynama noktaları benzer molekül ağırlığına sahip apolar

bileşiklerden daha yüksektir. Kaynama noktaları alkollerle karşılaştırıldığında ise daha düşük olduğu görülür. Bu durum ketonların moleküller arası hidrojen bağları oluşturmamaları ile açıklanabilir. Ketonların kaynama noktaları eterlerden daha yüksektir. Örneğin asetonun kaynama noktası 56,1 °C iken, dietileterin kaynama noktası 34,5 °C dır. Bu durum eterlerin sadece indüktif etkiyle, karbonil bileşiklerinin ise hem indüktif hem de rezonans etkiyle polarlığa sahip olmalarıyla açıklanır (Çizelge 1.1).

**Çizelge 1.1** Bazı maddelerin fiziksel özellikleri

Bileşik	Kn (°C)	Suda çözünürlük(g/100 mL)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> (1-Büten)	-6	ihmal edilebilir
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=O (Propanal)	49	20
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1-Propanol)	97	Her oranda karışabilir
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O (Propanon)	56,1	Her oranda karışabilir
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (Dietileter)	34,5	6,04

Ketonlar suyla hidrojen bağı yapabildikleri için suda hidrokarbonlardan daha fazla çözünürler. Alkollerden ise daha az çözünürler.



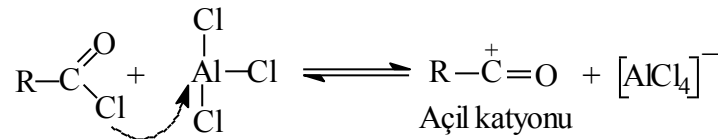
**Şekil 1.8** Ketonların su ile hidrojen bağı oluşturması

### 1.2.2 Aromatik Ketonların Eldesi

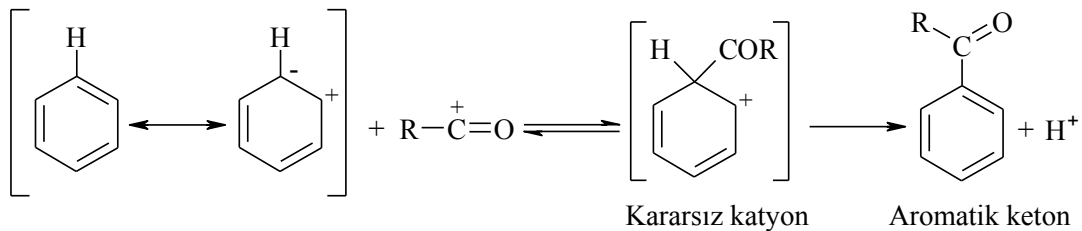
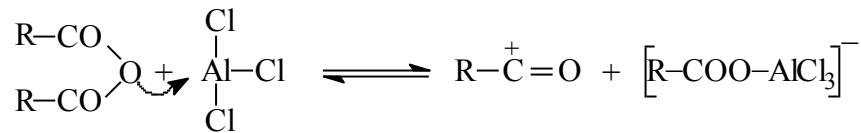
Aromatik ketonlar, sekonder alkollerin yükseltgenmesi, karboksilik asitlerin kalsiyum ve potasyum tuzlarının ısıtılması ya da Grignard reaksiyonları ile elde edilebilirler. Ancak bunların elde edilmesinde özel bir metot olan Friedel-Crafts reaksiyonları çok kullanılır.

Aromatik ketonların Friedel-Crafts reaksiyonlarıyla elde edilmeleri, alifatik ketonlardan olan önemli farklarıdır. Bu reaksiyonda, aromatik hidrokarbon veya bir türevi, susuz  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde asit klorürü veya asit anhidriti ile etkileştirilir. Reaksiyon, elektrofilik aromatik bir süstitüsyondür. Burada asit klorürü veya anhidriti ile susuz  $\text{AlCl}_3$ 'den elektrofilik olarak etkiyen açıl katyonu meydana gelir.

Asit klorürü ile,



Asit anhidriti ile,



**Şekil 1.9** Asit klorür veya asit anhidrit ile aromatik keton eldesi

Bu reaksiyon "aromatik halkanın açillenmesi"dir. R-CO grubu elektron çekici bir grup olduğundan halkanın etkinliğini azaltır. Dolayısıyla sadece bir tane açil grubu bağlanabilir (Silver and Lowy 1934, Thomas 1941).

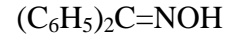
### 1.3. Oksimler

#### 1.3.1 Oksimler ve Özellikleri

Oksim genel bir adlandırma terimi olup, oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasından oluşturulmuştur. Oksimler ilk yıllarda aldehit ve ketonlardan elde edildiği için adlandırmalar bunların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenerek yapılmıştır.



Asetaldoksim

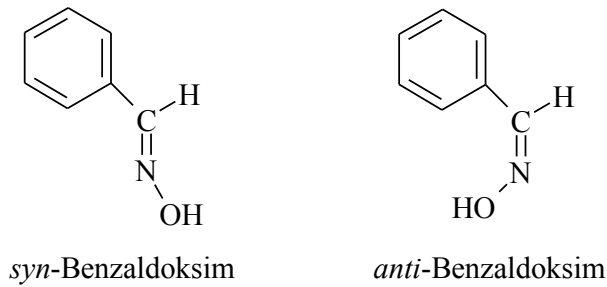


Benzofenonoksim

Oksim grubu  $[-\text{C=NOH}]$  aynı zamanda hidroksiimino olarak da adlandırılmaktadır. Oksimler, nitrozo bileşiklerinin yapı izomeri olduklarından, bunlara izonitrozo bileşikleri de denilmektedir (Smith 1966, Chakravorty 1974).

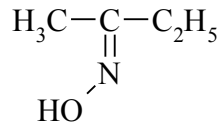
Oksimlerin,  $-\text{OH}$  grubundaki H'in yerine alkil veya açil grubunun geçmesiyle oksimlerin O-alkil türevleri oluşur  $[(\text{CH}_3)_2\text{C=N-O-CH}_3$ , O-metil aseton oksim;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=N-O-COCH}_3$ , O-asetil benzaldoksim). Yine  $-\text{OH}$  grubundaki H'nin veya daha çok  $-\text{O-R}$  türevindeki alkil grubunun N üzerine geçmesiyle de bir başka oksim türevi olan nitronlar oluşur  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{-O}^-$ ;  $\alpha,\alpha'$ -difenil N-metil nitron veya benzofenon N-metil oksim].

Oksim bileşikleri üzerindeki çift bağın, dönmeyi engellemesi nedeniyle  $-\text{OH}$  grubunun yönlenmesine göre izomerik yapıyı belirtmek üzere adlandırma yapılabilmektedir.  $\text{C=N}$  çift bağı çevresindeki H ve OH gruplarının çift bağ düzleminin aynı tarafında olması durumunda syn- öneki, zıt tarafında olması durumunda ise anti-öneki kullanılır (Şekil 1.10).



**Şekil 1.10** Benzaldoksimin geometrik izomerleri

Ketoksimlerde ise bu izomerler, referans alınan guruba göre ifade edilir. Örneğin bütanonoksim iki şekilde isimlendirilebilir.

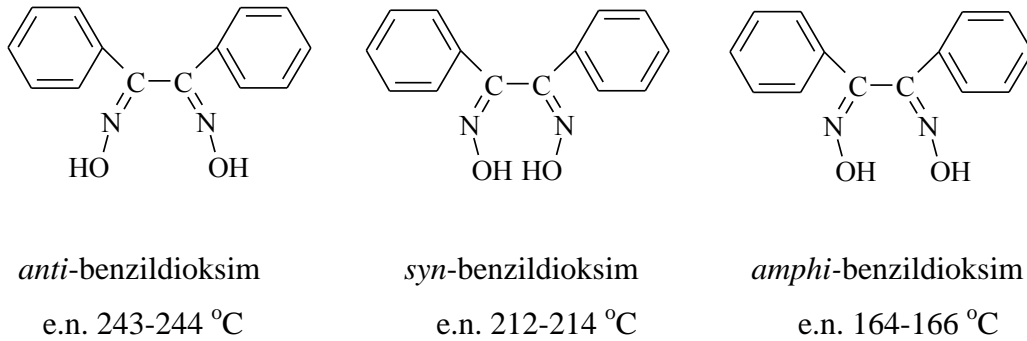


*anti*-etil-metil-ketoksim  
*syn*-metil-etil-ketoksim

**Şekil 1.11** *syn*- ve *anti*- ön eklerinin gösterilmesi

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

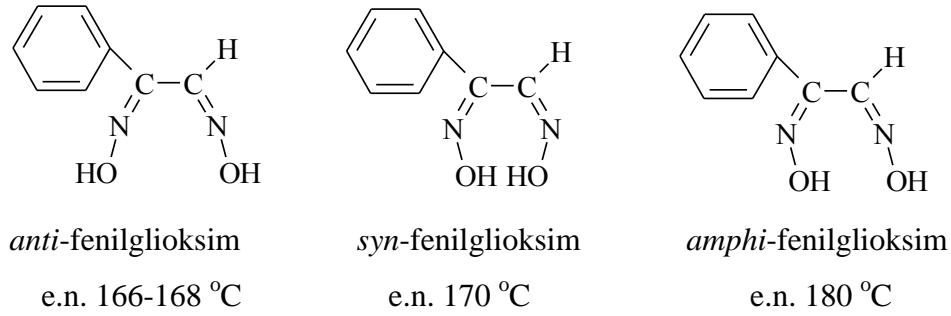
1,2-*vic*-Dioksimlerin izomerleri, komşu C=N grubundaki iki OH'ın birbirinin pozisyonlarına göre *syn*-, *amphi*- ve *anti*- şeklinde kullanılmaktadır (Patai 1970) (Şekil 1.12).



**Şekil 1.12** Benzildioksimin İzomer Yapıları



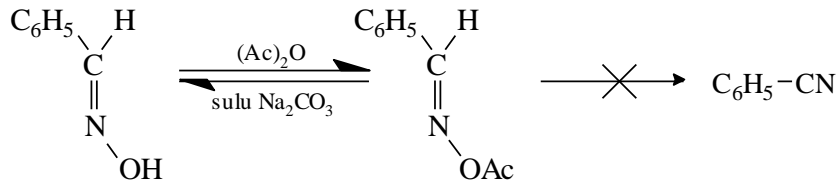
Bu formlardan *anti*- izomerlerin erime noktaları genellikle yüksektir (Smith 1966). Ancak bunun istisnaları da vardır (Burakevich ve ark.1971, Serin ve Bekaroğlu 1983) (Şekil 1.13).



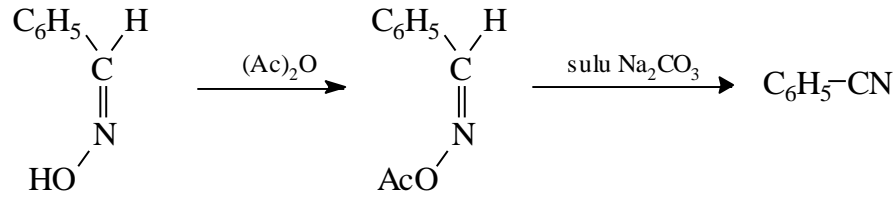
**Şekil 1.13** Fenilglioksimin İzomer Yapıları

*vic*-Dioksim izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri de yapıya bağlı olarak değişir ve genellikle düşüktür. Bu yüzden bunları birbirinden ayırmak güç olmakla beraber, günümüzde gelişen ayırma teknikleriyle bir çoğunu ayırmak mümkün olmaktadır.

Oksimlerin, *syn*- veya *anti*- formunda bulunmaları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişiklikler meydana getirir. Örneğin *syn*- ve *anti*-benzaldoksimin erime noktaları farklı olduğu gibi, kimyasal reaksiyonlara karşı olan davranışları da farklıdır. *syn*-Benzaldoksimin açillenmesiyle elde edilen açil türevi zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen (Şekil 1.14), *anti*- izomerinin açil türevi nitril oluşturur (Şekil 1.15).



**Şekil 1.14** *syn*-Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu



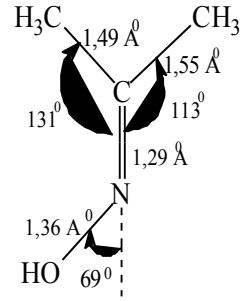
**Şekil 1.15** *anti*-Benzaldoksimin Açılma Reaksiyonu

Oksimler genellikle renksiz, suda az çözünen orta derecelerde eriyen ve genellikle erime sıcaklıklarında bozulan maddelerdir. Mol kütlesi küçük olanların uçuculuğu yüksektir. Dioksimlerin *anti*- izomeri, *amphi*- ve *syn*- izomerlerine göre daha düşük enerjili, yani daha kararlıdır (Nesmeyanov 1974).

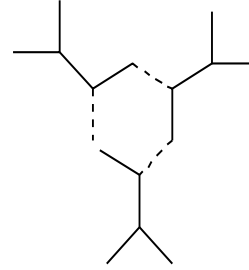
Oksimler, hem asidik hem de bazik özellik gösterirler. Oksimlerin asidik özellikleri, OH grupları üzerindeki oynak protonlardan kaynaklanır. Buna karşılık, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle zayıf bazik özellik gösterirler. Bu yüzden, amfoter özelliğe sahip olan bu maddeler, seyreltik asit ve baz çözeltilerinde kolayca çözünmektedirler.

Basit oksim adı verilen mono oksimlerin pKa değerleri 10-12 arasındadır (Brady ve Chokshi 1929). Örneğin *syn*-benzaldoksim'in pKa'sı 10.68; benzofenonoksim'in ise 11.30'dur. Dioksimler ise mono oksimlere göre dikkate değer derecede asidik olup, bunların pKa değerleri 7-10 arasında değişir. Bazı dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri; Dihidroksiglioksim'in 6.81 ve Difenilglioksim'in 8.50 dir (Ungnade<sup>1</sup> ve ark. 1963).

Oksimlerin yapıları çeşitli tekniklerle ve X-ışınları kristalografi yöntemi ile incelenmiştir. X-ışınları ölçümlerine göre, asetonoksimdeki bağ uzunlukları ve bağ açıları için Şekil 1.16'daki değerler bulunmuştur. Ayrıca asetonoksimin molekülleri arasında kuvvetli hidrojen bağı meydana geldiği ve kristal halde yapısının trimer olduğu gösterilmiştir (Bierlein ve Lingafelter 1951) (Şekil 1.17).



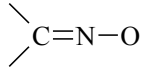
**Şekil 1.16** Asetonoksimin bağ uzunlukları ve bağ açıları



**Şekil 1.17** Asetonoksimin trimer yapısı

Bazı oksimlerin X-ışınları analiz yöntemi ile belirlenen bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 1.2'de, vic-dioksim komplekslerinin bağ uzunlukları ise Çizelge 1.3'te verilmiştir (Chakravorty 1974).

**Çizelge 1.2** Oksimlerde bağ uzunluğu ve bağ açıları

Bileşik	Bağ uzunluğu (Å°)		Bağ açısı (°)
	C=N	N=O	
Formaldoksim	1.27	1.40	110
Formamidoksim	1.28	1.41	110
Asetonoksim	1.29	1.36	111
Glioksim	1.28	1.39	111
Dimetilglioksim	1.27	1.38	114
<i>syn</i> -p-klor-Benzaldoksim	1.26	1.40	111

**Çizelge 1.3** vic-Dioksim komplekslerinde bağ uzunluğu

Bileşik	Bağ uzunluğu (Å)			
	M-N	C=N	N-O	O-H...H
Ni(Hg) <sub>2</sub>	1.88	1.29	1.35	2.45
Pd(Hg) <sub>2</sub>	1.97	1.30	1.34	2.63
Pt(Hg) <sub>2</sub>	1.99	1.31	1.35	2.66
Ni(Hdmg) <sub>2</sub>	1.85	1.29	1.36	2.40
Pd(Hdmg) <sub>2</sub>	1.96	1.31	1.35	2.59
Pt(Hdmg) <sub>2</sub>	1.94	1.32	1.28	3.03

Oksimler metaller ile kompleks oluşturduğunda N-O bağ uzunluğunda yaklaşık 0.4 Å kadar bir kısalma olmakta, C=N de ise önemli bir değişme olmamaktadır. (C=N-O) bağ açısı serbest ligand durumuna göre yaklaşık 10° açılmaktadır. Komplekslerde O-H...O köprüleri yaklaşık 175°'lik açıda oluşması, H....O bağ uzunluğunun 2.4 Å ve üzerinde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Değişik metallerin bu bağ uzunluğuna etkileri, atom yarıçaplarındaki (Ni < Pd < Pt) artışla paralellik göstermektedir (Chakravorty 1974).

### 1.3.2 Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

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

1,2-fenilen-bis(aminoglioksim) için etil alkolde 280, 255, 245 nm'lerde absorpsiyon bandları gözlenmesine karşılık, dimetil formamid içinde Cu(II) kompleksi

360, 288 ve 269 nm'lerde ve Ni(II) kompleksi ise dimetil formamid'de 448, 343, 280 ve 268 nm'lerde absorpsiyon pikleri vermektedir (Koçak ve ark. 1984).

Aldoksim ve ketoksimler için karakteristik IR bantları 3300-3130  $\text{cm}^{-1}$  deki  $\nu(\text{OH})$ , 1660-1600  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{N})$  ve 1000-930  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{NO})$  titreşimleridir (Avram ve Mateescu 1972, Ungnade ve ark. 1963, Burger ve ark. 1965, Silverstein ve ark. 1974). Seyreltik çözelti veya gaz halinde spektrum alındığında oksimin O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3600-3500  $\text{cm}^{-1}$  çıkar, bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasıdır. *vic*-Dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda olmaları mümkündür. *anti*-Dioksimlerde O-H grupları birbirine zıt doğrultularda yönelmişlerdir. O-H gerilme titreşiminin *anti*- formundaki oksimlerde *amfi*- formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunduğu literatürlerde belirtilmektedir (Avram ve Mateescu 1972, Serin ve Bekaroğlu 1983).

Doymuş, konjuge olmayan oksimlerde  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandı 1685-1650  $\text{cm}^{-1}$ 'e kadar kayabilir. *anti*-Glioksimlerde  $\nu(\text{C}=\text{N})$  titreşiminin 1621  $\text{cm}^{-1}$  civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir; *anti*-kloroglioksimde *s-cis* yapısını doğrulayacak şekilde orta şiddette bir dublet (1626, 1592  $\text{cm}^{-1}$ ) halindedir.

Oksimlerde bir çift bağa komşu  $\nu(\text{NO})$  bandı, 970-925  $\text{cm}^{-1}$  arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir (Brown 1955). Bu değerler oksim grubuna bağlı süstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin, Dimetilglioksim'de 952  $\text{cm}^{-1}$ , *anti*-kloroglioksim'de 978  $\text{cm}^{-1}$ , *anti*-dikloroglioksim'de 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Avram ve Mateescu 1972, Ungnade ve ark. 1963).

Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinde olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde az da olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları, çok az bir kayma ile 1670-1610  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir (Chakravorty 1974, Keeney 1984, Kotali 1991).

Bilindiği gibi dioksimler eğer *amphi* yapısında ise, oksim gruplarına ait protonlardan biri, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki O-H

gruplarının çevreleri farklılaşmış olur. Siklohegzandiondioksimin oluşturduğu kompleksin IR spektrumları karşılaştırıldığında ligand için  $3380\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen O-H titreşim bandı, kompleks için  $1775\text{ cm}^{-1}$  de, ligand için  $1640\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen C=N titreşim bandı, kompleks için  $1575\text{ cm}^{-1}$  de ve yine ligand için  $960\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen N-O bandı, kompleks için  $1066\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Komplekslerde  $1775\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen absorpsiyon, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir (Meyer 1969).

Ar-CH=N-OH yapısındaki mono oksimlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında fenil halkası protonları 7-7.5 ppm, O-H protonları 10-12 ppm ve C-H protonları 8-8.5 ppm civarlarında görülmektedir (Kleinsphen ve ark. 1967, Silverstein ve ark. 1974).

Aldoksimlerde *syn* ve *anti* olarak adlandırılan iki farklı yapı  $^1\text{H}$  NMR spektrumu yardımı ile belirlenebilmektedir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır (Patai 1970). İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi *syn* ve *anti* izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir.

Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti*, *syn* ve *amphi* geometrik izomer durumlarına göre  $^1\text{H}$  NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti*-İzomerler için 10 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, *amphi* izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve *syn* izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden, birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesi durumunda döteryum ile yer değiştirirler ve  $^1\text{H}$  NMR pikleri kaybolur (Deveci 1991, Sevindir 1992).

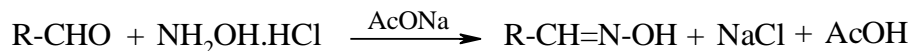
Kleinsphen ve arkadaşları (1967) hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaları detaylı bir şekilde inceleyerek, 60 oksim bileşiğinin  $\text{DMSO-d}_6$  çözeltisinde O-H rezonansının oksim grubuna bağlı süstitüentlere göre karakteristik olan değerler elde etmişlerdir. Alifatik ve alisiklik ketonlar ile aldehitlerden oluşan oksimlerin O-H kimyasal kaymaları 11.0-10.0 ppm arasında aromatik ve heteroaromatik oksimlerde ise 12.5-11.0 ppm arasında değerler ölçülmüştür.

Amidoksimlerde oksim grubuna komşu N veya NH bulunur. Amit karakterindeki NH protonu diaminoglioksimde 5.93 ppm'de, N-fenilaminoglioksimde 7.7 ppm'de, N,N'bis(4-benzo-[15crown-5])diaminoglioksimde ise 8.2 ppm'de ortaya çıkmıştır (Ungnade ve ark. 1958, Gül ve Bekaroğlu 1983).

Simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görülür. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono süstitüe glioksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu, süstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır (İrez ve Bekaroğlu 1983). Bu iki singlet arasındaki fark 0.6 ppm' e kadar ulaşmaktadır.

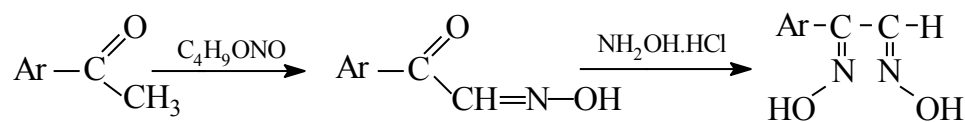
### 1.3.3 Oksimlerin Eldesi

**a) Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan:** Oksimler eskiden beri aldehit ve ketonların hidroksilamin ile olan reaksiyonundan elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, kaynama sıcaklığında ve optimum pH'larda gerçekleştirilir (Bierlein ve Lingafelter 1951).



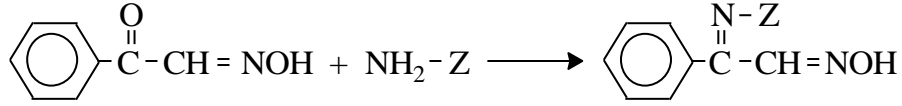
**b) Nitrosolama metodu:** Özellikle  $\alpha$ -keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur ve aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır (Burakevich ve ark. 1971, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

$\alpha$ -Keto oksimlerin (izonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metotta olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-( $\alpha$ ,*vic*)dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990).



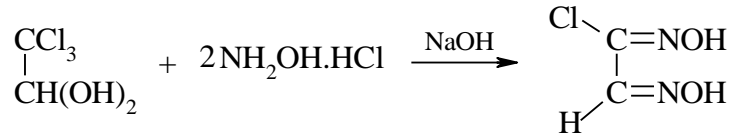
Şekil 1.18 1,2-*vic*-dioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu

İzonitroso oksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, amin vb. bileşikler ile de çeşitli oksim türevlerini verirler (Chakravorty 1974, Deveci 1994).



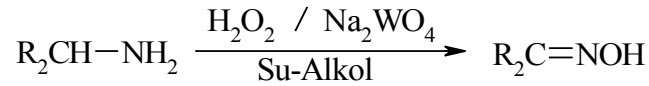
Şekil 1.19 Oksim türevlerinin elde edilme reaksiyonu

c) **Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan:** *vic*-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Hesse ve Krehbiel 1955, Gök 1981, Deveci 1994).



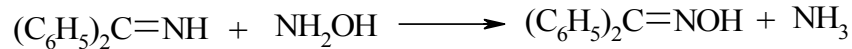
Şekil 1.20 Kloroglioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu

d) **Primer aminlerin yükseltgenmesiyle:** Primer aminler sodyum tungstat katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verirler (Smith 1966).



Şekil 1.21 Primer aminlerden oksim elde edilme reaksiyonu

e) **Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonundan:** Ketiminler hidroksilaminle reaksiyona girerek kolayca oksimleri verirler (Hauser 1955).

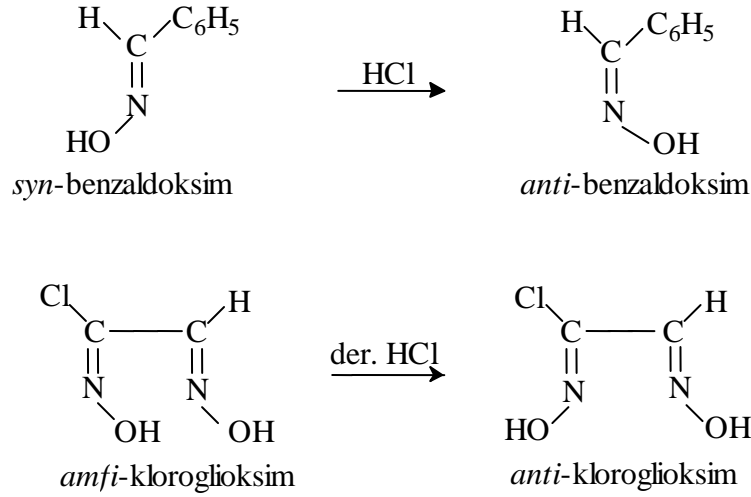


Şekil 1.22 Ketiminlerden oksim elde edilme reaksiyonu



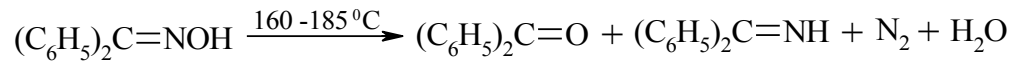
### 1.3.4 Oksimlerin Reaksiyonları

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

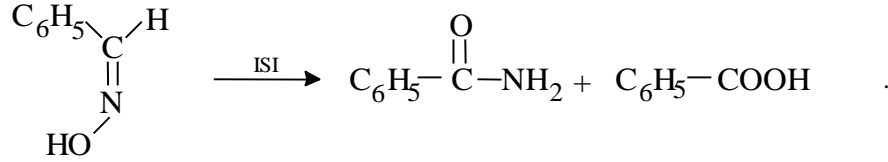


**Şekil 1.23** *syn*- ve *amfi*-benzaldoksimlerin *anti*-benzaldoksime dönüşüm reaksiyonu

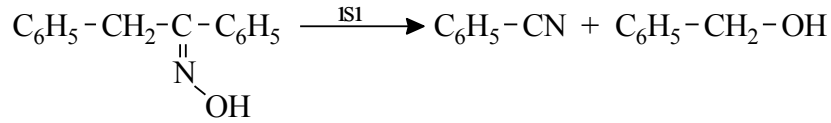
**b) Isı ve ışık etkisi:** Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelir. Örneğin benzofenon oksim ısı tesiriyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith 1966).



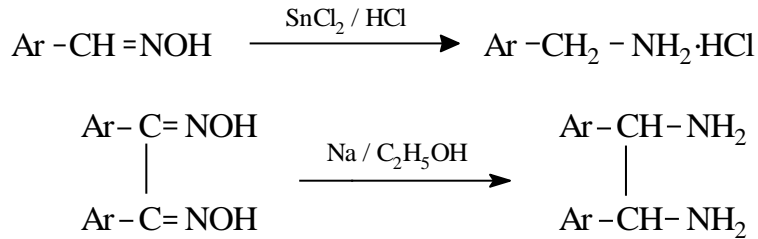
*anti*-Benzaldoksim ise benzamit ve benzoik asite ayrışır.



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

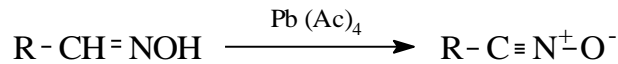


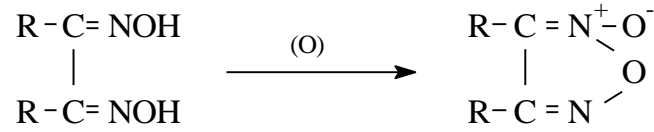
**c) Oksimlerin indirgenmesi:** Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *vic*-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler (Chakravorty 1974).



Şekil 1.24 Oksimlerin primer aminlere indirgenme reaksiyonu

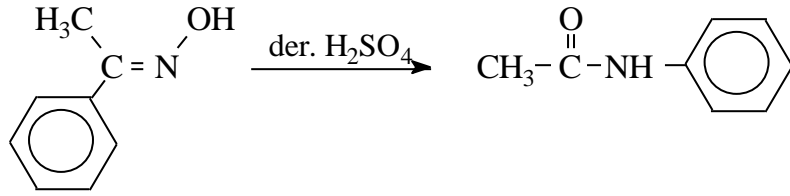
**d) Oksimlerin yükseltgenmesi:** Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler  $-78^\circ\text{C}$  de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty 1974).





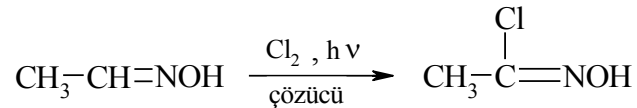
Şekil 1.25 Oksimlerin nitril oksit ve furoksanlara yükseltgenme reaksiyonu

**e) Beckmann çevrilmesi:** Oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-süstitüe amidler meydana gelir. Örneğin asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak asetanilidi verir (Tüzün 1999).



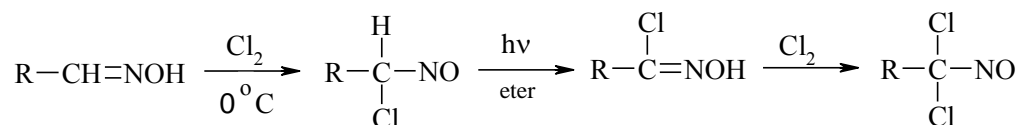
Şekil 1.26 Oksimlerin Beckmann çevrilme reaksiyonu

**f) Oksimlerin klorlanması:** Oksimler bir çözücü içerisinde klorlandığında hidroksamoil klorürleri verirler. Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asetidrosamoil klorür elde edilir (Weiland 1907).

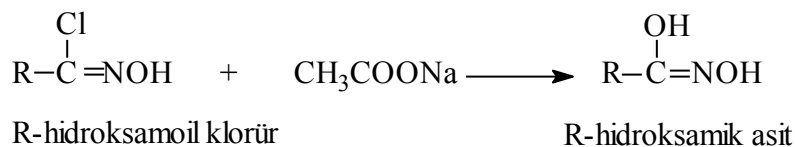


Şekil 1.27 Oksimlerin klorlanma reaksiyonu

Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrozo bileşiklerini oluştururlar. Bu reaksiyonda ilk etkinin oksijene mi, yoksa azot atomuna mı olduğu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, klor nitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri meydana gelir. Eğer klorlama ileriye gidecek olursa, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-diklor nitrozo bileşikleri oluşur (Rheinboldt ve Schmitz-Dumont 1925, Karataş ve Tüzün 1989, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

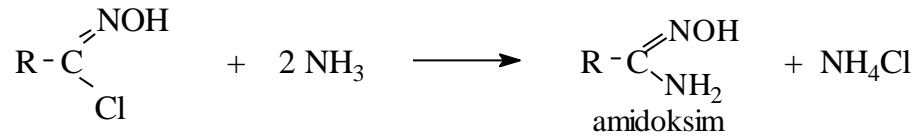


**g) Oksim klorürlerinin reaksiyonları:** Oksim klorürlerinin yani hidroksamoil klorürlerin, hidroksamik asitlere hidrolizi zor olmakla beraber, sodyum veya gümüş asetat yanında kolay olur.

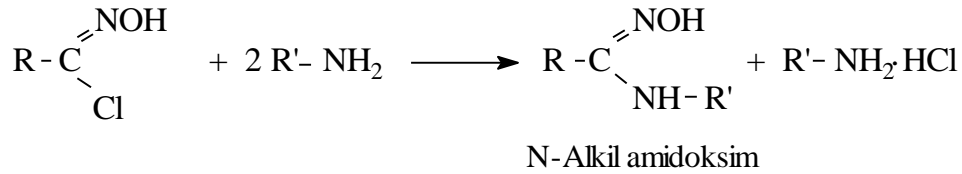


**Şekil 1.28** Oksim klorürlerin hidroksamik asitlere hidrolizi

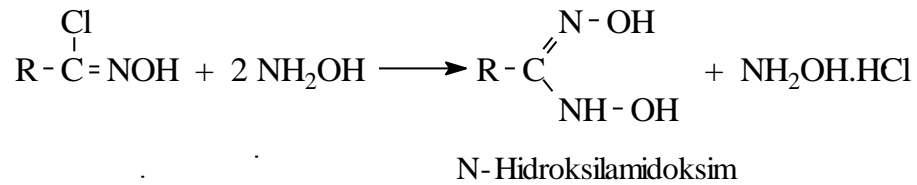
Hidroksamoil klorürler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi bünyelerinde bulunan klorun yerine başka gruplar geçebilir. Örneğin, amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstüte amidoksimleri, hidroksilamin ile de hidroksilamidoksimleri verirler.



**Şekil 1.29** Oksim klorürlerden amidoksim elde etme reaksiyonu



**Şekil 1.30** Oksim klorürlerden N-Alkil amidoksim elde etme reaksiyonu



**Şekil 1.31** Oksim klorürlerden N-Hidroksilamidoksim elde etme reaksiyonu

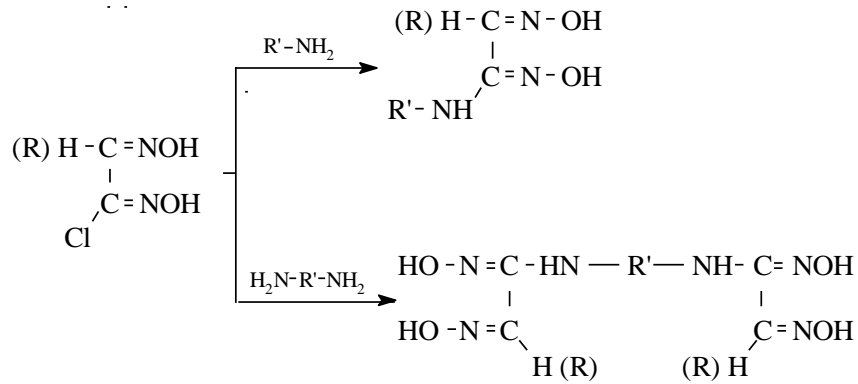
Aldoksihidroksamoil klorürler, Grignard bileşikleri ile olan reaksiyonlarından ketoksimleri verirler.



**Şekil 1.32** Grignard bileşikleri ile aldoksihidroksamoil klorürlerden ketoksim elde etme reaksiyonu

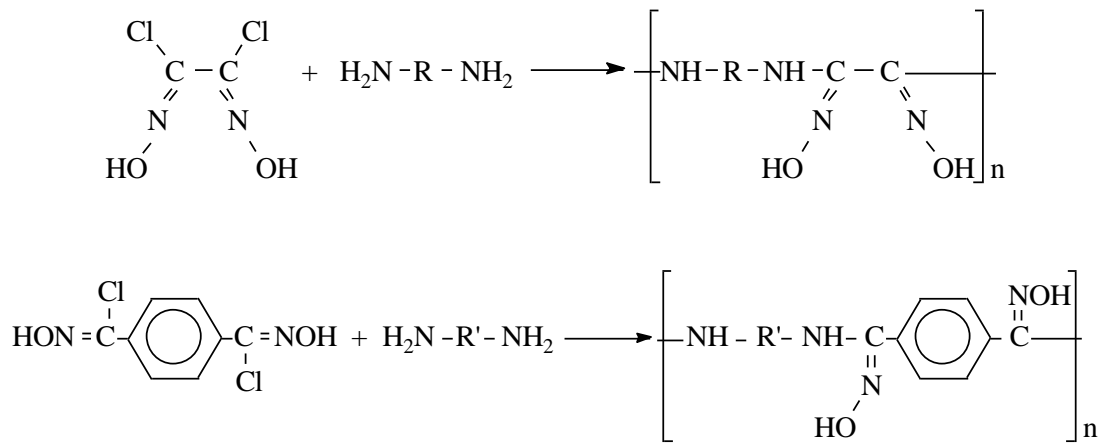
Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan birçok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir

(Grundmann ve Grunanger 1971, Chakravorty 1974, İrez ve Bekaroğlu 1983, Deveci ve ark. 1991, Karataş ve ark. 1991).



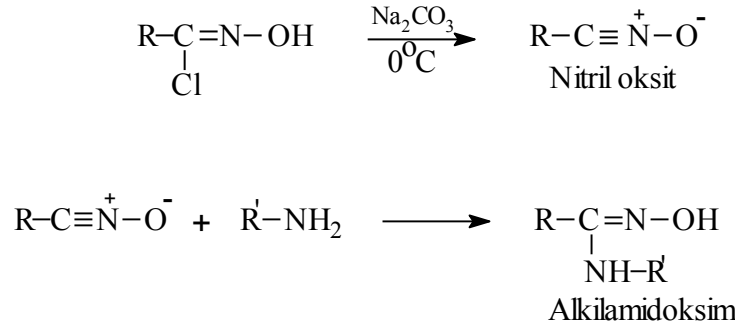
**Şekil 1.33** vic-Dioksim klorürlerin mono ve diaminlerle türevlerinin sentezi

Yine diklor glioksim ve tereftalohidroksamoil klorür gibi oksimler ile diaminlerin reaksiyonundan organik polimerler elde edilmiştir (Grundmann ve ark. 1965, Karataş ve İrez 1993).



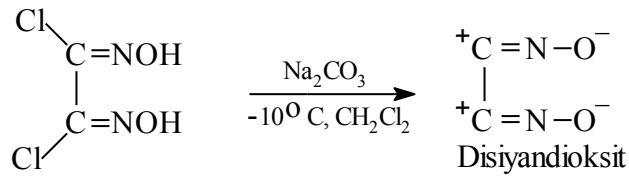
**Şekil 1.34** Oksimlerden diaminlerle organik polimer eldesi

Amidoksimler, aminlere nitril oksit ve disiyandioksit katılmasıyla da elde edilebilir. Mono ve dioksim klorürlerinin soğukta ve bazik ortamdaki reaksiyonundan basit nitril oksitler ve disiyandioksitler elde edilir. Bunlar çözelti ortamında kararlılırlar ve oldukça aktif maddelerdir. Bunların çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla mono ve diamidoksimler elde edilir (Grundmann ve ark. 1965, Gök 1981).



**Şekil 1.35** Oksim klorürlerden Alkilamidoksim elde etme reaksiyonu

Dikloroglioksim'in bazlara karşı olan duyarlılığından yararlanılarak 0 °C'nin altında süspansiyon halde, seyreltik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile muamelesi sonucu disiyandi-N-oksit elde edilmiştir. Bu madde dikloroglioksime göre oldukça etkilidir ve birçok katılma reaksiyonunda kullanılır (Grundman ve ark. 1965, Gök 1981, Serin ve ark. 1983, Ahsen ve ark. 1990).



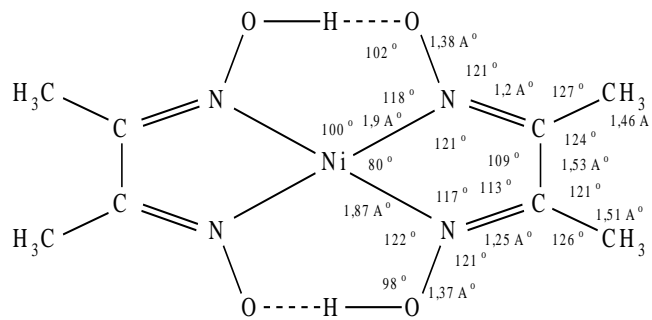
**Şekil 1.36** Dikloroglioksimden disiyandioksit elde etme reaksiyonu

### 1.3.5 Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler geçiş elementleri ve alkali kasyonlar ile kompleks verirler. Bunların kararlılığı oksim yapısına ve katyona bağlıdır. Bazı basit oksimlerin demir(III) klorür ile renk reaksiyonu verdiği bilinmektedir. Ancak suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen en önemli kompleksler,  $\alpha$ -dioksimler,  $\alpha$ -keto oksimler ve orto-hidroksi benzaldoksimler ile yapılırlar. Bunlar analitik kimyada çöktürme ve renk testinde önemli uygulama alanları bulmuşlardır.

Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905'te Tschugaeff tarafından dimetilglioksimin nikel ile verdiği kompleksin izole edilmesiyle başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerin kullanımını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini keşfeden kişidir.

*vic*-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapısı Godycki ve Rundle (1953) tarafından çalışılmış ve Şekil 1.37'deki yapı verilmiştir.

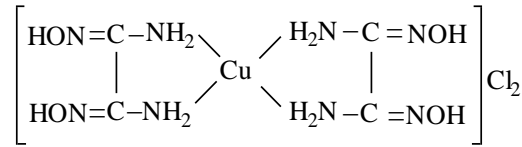


Şekil 1.37 Dimetilglioksim Ni(II) kompleksinin yapısı

Pfeiffer (1930) oksimlerin iç kompleks oluşturduğunu iddia etmiştir. Dimetilglioksim nikel(II) komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar

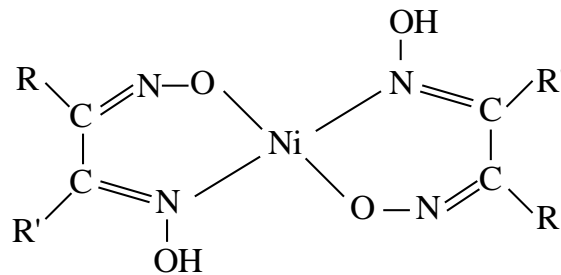


çözünmesine polar hidrojen köprülerinin sebep olduğu belirtilmiştir. Godycki ve Rundle (1953) köprü oluşturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklığının eşit olduğunu öne sürmüşler ve iki oksijen arasındaki uzaklığın X-Ray difraksiyon analizi ile bulmuşlardır. İç kompleks oluşumu sırasında oksim gruplarından birisi asit, diğeri baz olarak davranır. Dimetilgliksimin  $M(DH_2)Cl_2$  tipindeki komplekslerinin kararlılıkları karşılaştırılırsa  $Co > Ni > Cu$  sırası ortaya çıkar. Bu nedenle bakır kompleksleri elde edilememektedir. Buna karşılık diaminogliksimle  $Cu(OxH_2)_2Cl_2$  tipinde kararlı kompleksler elde etmek mümkündür (Şekil.1.38). Bu yapının tetra amin bakır tuzuna benzemesi kararlılık sağlar.



**Şekil 1.38** Diaminogliksimin Bakır(II) Kompleksi

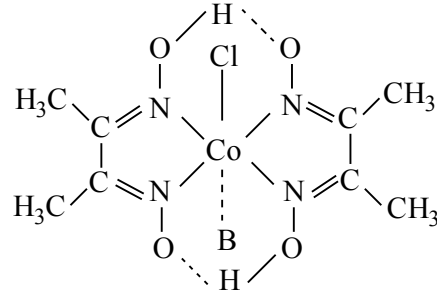
*vic*- Dioksimlerin izomerleri Nikel(II) ile farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Burakevich ve ark. 1971, Gök 1981, Ertaş ve ark. 1987) (Şekil 1.37), *amphi*- formları yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Smith 1966, Burakevich ve ark. 1971)(Şekil 1.39). Ancak, bu iki kompleks formun birbirine dönüşüm enerjileri düşük olduğu için birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan *anti*- formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekaroğlu 1983).



**Şekil 1.39** *vic*-Dioksimlerin *amphi*-formlarının Ni(II) kompleksi

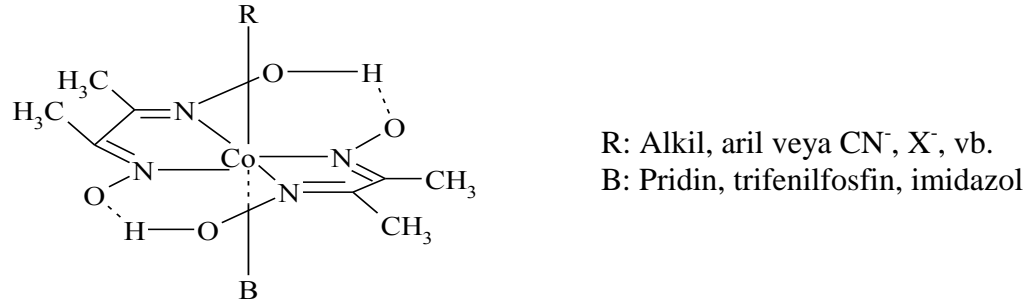
Yine Tschugaeff tarafından 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında önemli olmuştur. Bu komplekslerin formülleri, aynı araştırmacı tarafından  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  olarak verilmiştir (Şekil 1.40). Burada X; bir asit anyonu (Cl, Br, CN v.b.), B; bir organik molekülü (piridin, imidazol, trifenilfosfin vb.), D ise dimetilglioksimi ifade eder. Bu komplekslerin açık formül önceleri verilmemesine rağmen, oktahedral yapıda olduğu tahmin edilmiştir.

Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun  $\text{B}_{12}$ (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır (Bekaroğlu 1974, Sarısaban 1975)(Şekil 1.40). Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından bis(dimetilglioksimo)kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.40'ta da görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık verir ki, kompleks bozunmadan kobalt (+1) değerliğine kadar indirgenebilir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, bis(dimetilglioksim) kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanmış ve üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır (Bekaroğlu 1974, Gök ve Demirbaş 1989). Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesiyle elde edilen ürün, HCl ile kristallendirildiğinde "Tris(oksamidoksim)Co(III) triklorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının oktahedral olduğu X-ışınları ile aydınlatılmıştır (Schrauzer ve Windgassen 1966)(Şekil 1.40).



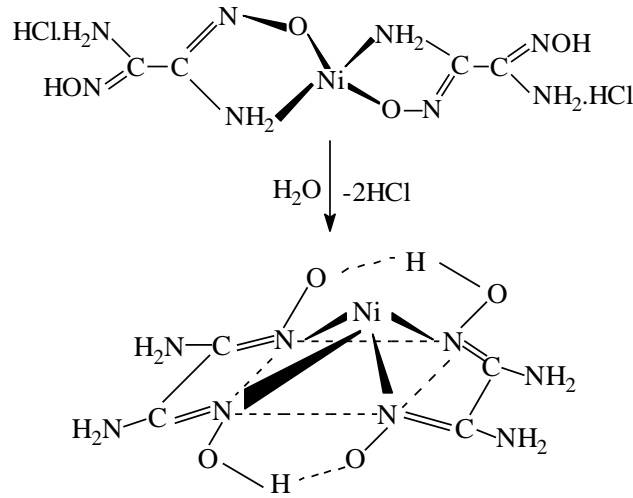
**Şekil 1.40** Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi

Diaminogliksim ise, ya iki diaminogliksim ihtiva eden kare düzlem bir kompleks veya üç diaminogliksime karşılık üç klor iyonu taşıyan oktahedral bir kompleks meydana getirmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1978). Bu iki şelat bileşiği sadece yapı bakımından değil, kararlılık bakımından da farklıdır. Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksindeki kobalt +1 değerliğine kadar indirgenebilmesine rağmen, diaminogliksimle yapılan çalışmalarda indirgeme yapılamamaktadır. İndirgeme reaksiyonlarına tabi tutulduğunda kompleksin parçalandığı görülmektedir. Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının geçmesiyle, oksim gruplarındaki elektron yükünün delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1977). Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Beş halkalı şelatlar genellikle glikoller, okzalik asit ve  $\alpha,\beta$ -dioksi bileşikleri vasıtasıyla oluşurlar. Genelde şelat halkasının ne zaman beşli ne zaman altılı olabileceği tahmin edilebilir. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çift bağ varsa altılı şelatlar daha kararlı olurlar. *vic*-Dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar. *vic*-Dioksimlerin bazı komplekslerinde iki çift bağ bulunmasına rağmen, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi geçiş metalleri ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler (Şekil 1.41).



**Şekil 1.41** Dimetilgliksimin Kobalt(II) Kompleksi

Merkez atom nikel olduğu zaman yapı kare düzlem veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda magnetik süsseptibilite ölçümlerine göre Nikel(II)'nin mavi kompleksi paramagnetik,  $\text{sp}^3$  konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal rengi komplekslerin diamagnetik, kare düzlem geometride ve  $\text{dsp}^2$  konfigürasyonunda bulunduğu görülmüştür (Sarısan 1975)(Şekil 1.42). Merkez atom bakır olduğu zaman ise yapı genellikle kare düzlem geometridir.



**Şekil 1.42** *vic*-Diaminogliksimin Nikel(II) Kompleksinin Tetrahedral ve Kare düzlem Yapıları

Literatürlerde keto ve dioksimler hakkında çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu konudaki çalışmada da iki taraflı bileşiklerle çalışıldığı için polimerik kompleksler elde edilmiştir. Komplekslerin erime noktaları çok yüksek ve çözünürlükleri çok az olduğu için birçok özellikleri incelenememiştir (Chakravorty 1974, Jones ve ark. 1961, Karipcin ve ark. 2002).

### 1.3.6. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler analitik, organik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevlerinin fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin v.s. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Carlos ve David 1972, Lecterc ve ark. 1977, Lecterc ve ark. 1980).

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David 1972).

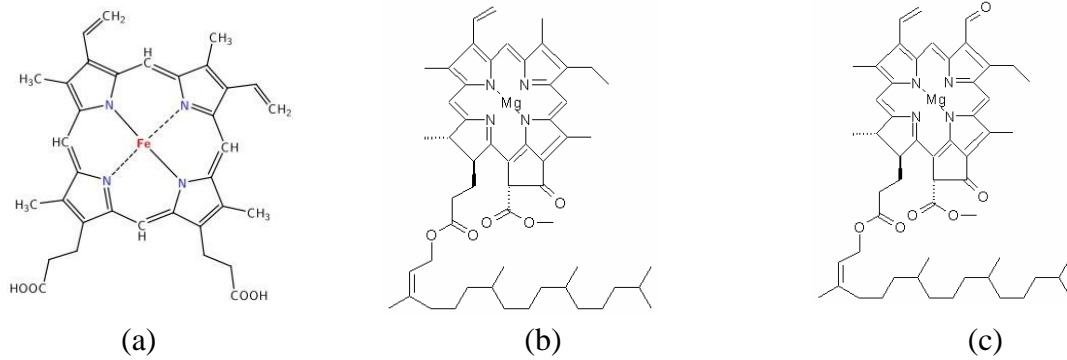
Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması, kompleksler "özellikle vic-dioksim kompleksleri" üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. vic-Dioksim komplekslerinin, vitamin B<sub>12</sub> ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini arttırmıştır (Tan ve Bekaroğlu 1983).

#### 1.4. Koordinasyon Bileşikleri

Metal iyonlarının, ligand denilen elektron çifti verici moleküllerle oluşturduğu komplekslerin özelliklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir. Koordinasyon kimyasının kurucusu Alfred Werner'dir. Alfred Werner'in koordinasyon kimyası üzerine yazdığı teori, 1913 yılında Werner'e Nobel ödülünü kazandırmıştır (Basolo, 1998).

Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zishen, 1987).

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük bir öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobin  $Fe^{2+}$  iyonunun porfirin ile yaptığı bir kompleksdir (Keskin, 1975).



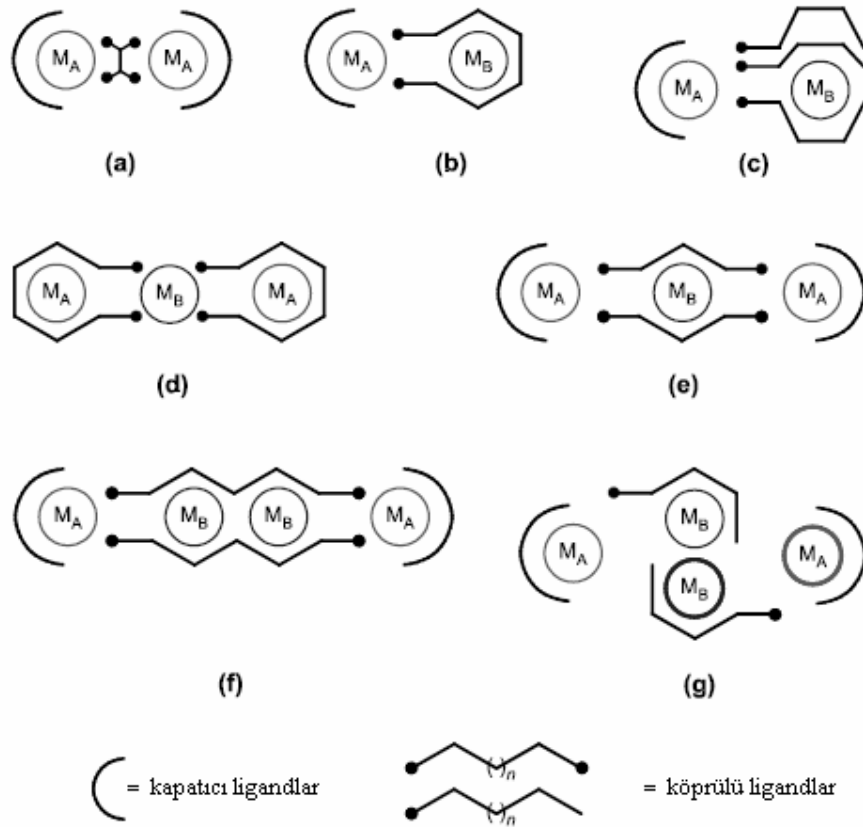
**Şekil 1.43** Hemoglobin (a), Klorofil-a (b), Klorofil-b (c), Ftalosiyanın

### 1.5. Homo- ve Hetero-Polimetalik Kompleksler

Polimetalik koordinasyon bileşikleri, yapılarının benzerliğinden dolayı, dioksijen taşıma özellikleri, biyolojik aktiviteleri ve manyetik davranışlarıyla, metaloprotein ve metaloenzimlere benzerdir. Manyetik özellikleri sebebiyle bu tür bileşikler, moleküler bazlı mıknatıslar ve inorganik malzemelerin üretiminde de kullanılmaktadırlar. Özellikle polinükleer Cu(II) kompleksleri, orjinal manyetik davranışları ve yaşayan organizmalarda birçok metabolik işlemlerde yer alırlar.

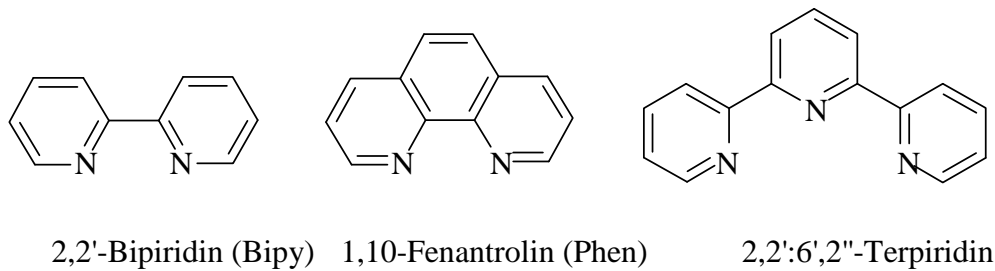
Farklı bileşikler (çok dişli Schiff bazları, oksim ligandları vb.) farklı donör atomları ile metal iyonlarına çeşitli şekillerde bağlanabildikleri için, farklı stokiyometri, yapı ve manyetik özelliklere sahip mononükleer ya da polinükleer kompleksler meydana getirebilmektedirler. Bu ligandlardaki fonksiyonel grupların değişmesi de komplekslerin bazı özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır (Chaudhuri, 2003).

Şekil 1.44.'de homo- ve hetero-polinükleer komplekslerin farklı türlerine bazı örnekler verilmiştir.

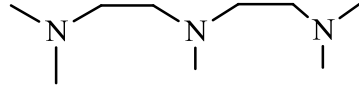


**Şekil 1.44** Dinükleer (a-c), trinükleer (d-e), ve tetranükleer (f-g) homo- ve heterometal komplekslerinin şematik gösterimi

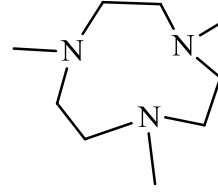
Geçiş metalleri ile bağ yapmış ligandlara “kapatıcı”, ortada olanlara ise “köprülü” ligandlar denir. Birkaç farklı kapatıcı ligand belirlenmiştir. Bu gibi ligandların görevi istenmeyen oligomerleşmeyi önlemektir. Bazı di-, tri- ve tetra amin, bipyridin ve fenantrolin içeren poliaminler ticari olarak kolay bulunabildiklerinden dolayı kapatıcı olarak kullanılabilir (Şekil 1.13).



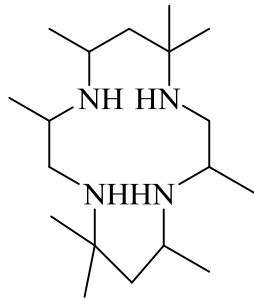
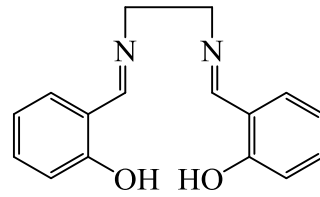




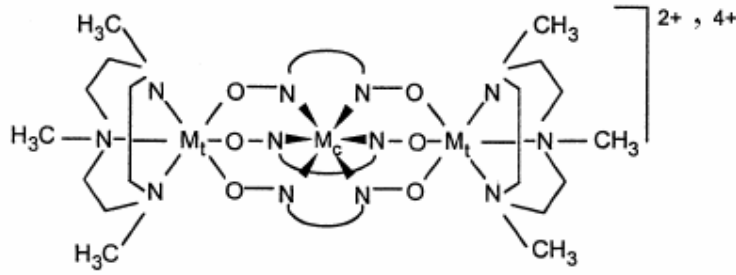
pentametildietilentriamin



1.4.7-trimetil-triazasiklononan

(d,1-5,5,7,12,1,14-hexametil-  
1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan**Şekil 1.45** Kapatıcı olarak kullanılan bazı ligandların yapıları

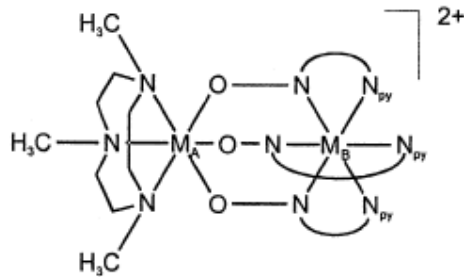
Oksim grubu içeren ligandlardan, simetrik ve asimetric birimler içeren  $M_A M_A$ ,  $M_A M_B$ ,  $M_A M_B M_A$ ,  $M_A M_B M_B M_A$  ( $M_A$  ve  $M_B$  iki farklı metal olmak üzere) türünde polinükleer kompleksler sentezlenebilmektedir. Diğer köprülü ligandlar için uygun olmamakla birlikte heterotrinükleer ve asimetric dinükleer komplekslerin genel formülleri Şekil 1.14. ve Şekil 1.15.'de gösterilmiştir.



$M_t = \text{Fe(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Mn(IV)}, \text{Cr(III)}, \text{Co(III)}$

$M_c = \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$

**Şekil 1.46** Oksim grubu içeren ligandların heterotrinerik komplekslerinin genel yapısı



$M_A = \text{Fe(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Mn(IV)}, \text{Cr(III)}, \text{Co(III)}$

$M_B = \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$

**Şekil 1.47** Oksim grubu içeren ligandların asimetrik dinükleer komplekslerinin genel yapısı

Oksimat ligandların homodinükleer bakır komplekslerinin manyetik susseptibilite verileri incelendiğinde iki  $d_9$  Cu(II) merkezi arasındaki etkileşimden dolayı çok güçlü antiferromanyetik özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Bakırın kendisiyle veya diğer metallerle yaptığı dinükleer komplekslerdeki antiferromanyetik etkileşim, metallerde bulunan ortaklanmamış elektron sayısının artmasıyla azalmaktadır ve sonuç olarak  $\text{Cu(II)Cu(II)} > \text{Cu(II)Ni(II)} > \text{Cu(II)Co(II)} > \text{Cu(II)Mn(II)} \sim \text{Cu(II)Fe(III)}$  şeklinde bir sıralama ortaya çıkmaktadır (Chaudhuri, 2003).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Literatür Özetleri

Cavallini ve ark. (1963) difenileter ile kloroasetil klorürden  $AlCl_3$  katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)difenileter [ $C_6H_5-O-C_6H_4-COCH_2Cl$ ] bileşiğini sentezlemişlerdir.

Longe ve Henze (1941) bifenil bileşiklerinden  $AlCl_3$  katalizörlüğünde asetil klorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuna göre  $R-CO-C_6H_4-X-C_6H_4-CO-R$  genel yapısındaki diketon bileşiklerini sentezlemişlerdir.

Leslie ve Turner (1932) ile Silver ve Lowry (1934) bifenil ile kloroasetil klorürden  $AlCl_3$  katalizörlüğünde yine Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4'-bis-(kloroasetil)bifenil [ $ClCH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2Cl$ ] bileşiğini elde etmişlerdir.

Rheinboldt ve Schmitz-Dumont (1925) benzeni başlangıç maddesi olarak, kloro ketonunu, kloro keto oksimini ve kloro dioksimlerini sentezlemişlerdir. Ayrıca klorodioksim bileşiğinin bazı mono amin ile türevlerini elde etmişlerdir.

Levin ve Hartung (1942) kloro keton bileşiklerinden, kloroketo oksim bileşiklerini elde etmişlerdir.

Karataş ve Uçan (1998), bifenilden çıkarak benzer bir çalışma yapmışlardır. Bifenil ile asetil klorürden, 4,4'-bis(kloroasetil)bifenil elde ederek, bunun mono ve dioksimlerini ve dioksimlerin  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  ve  $Co(II)$  komplekslerini sentezlemişlerdir. Fakat dioksim bileşiğinin klorlamasının zor olduğu belirtilerek, bu bileşiğin amin türevlerini elde edememişlerdir.

Karipcin ve Arabalı (2006) bifenil ve kloroasetilklorürden  $AlCl_3$  katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-kloroasetilbifenil [ $C_6H_5-C_6H_4-COCH_2Cl$ ] bileşiğini sentezlemişlerdir.

Kiani vd. (2002), oksim ve Schiff bazı grupları içeren ligandlar ve bunların mononükleer  $Cu(II)$  komplekslerini sentezlemiş ve kristal yapısını aydınlatmışlardır. Sonuç yapının dimer şeklinde ve kare piramidal olduğunu tespit etmişlerdir.

Karipcin vd. (2007),  $AlCl_3$  varlığında bifenili asetil klorür ile etkileştirerek 4-asetilbifenili sentezlemiş daha sonra ise bu bileşiği bazik ortamda alkilnitrit ile etkileştirerek 4-isonitrosoasetilbifenili elde etmişler ancak bileşikte amin ile yer

değiştirecek klor olmadığı için 4-(alkilaminoisonitrosoasetil)bifenilleri elde edememişlerdir. 4-isonitrosoasetilbifenilin etil alkollü ortamda 1,3-propandiamin ile reaksiyonu sonucu yeni bir Schiff bazı oluşturulup, bu Schiff bazının homotrinükler Cu(II) kompleksi sentezlenmiş, elementel analiz, manyetik susseptibilite, iletkenlik ve spektroskopik ölçümlerle karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen homotrinükler Cu(II) kompleksinin optiksel absorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

Serbest vd. (2001a), ketoksimlerin bir diaminele kondensasyonu ile elde edilen dört dişli 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metilpropilidenamino)etilamino]etilimino- bütan-2-on Schiff baz ligandını sentezlemiş ve bu ligandın mono-, di- ve trinükler Cu(II) ve heterodinükler Cu(II)-Mn(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin yapısı elementel analiz, manyetik moment, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, IR ve kütle spektroskopisiyle aydınlatılmış, mononükler Cu(II) kompleksinin metal:ligand oranının 1:1 olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz, stokiometrik ve spektroskopik verileri, metal iyonlarının oksim ve imine ait azot atomlarıyla koordinasyona girdiğini göstermiştir.

Serbest vd. (2001b), yukarıdaki çalışmaya benzer olarak 3,3'-(1,3-propandiil-diimin)bis-(3-metil-2-bütan)dioksim Schiff baz ligandının mononükler Cu(II), dinükler ve trinükler Cu(II) ve heterodinükler Cu(II)-Mn(II) komplekslerini sentezlemişler, bu komplekslerin yapısını çeşitli spektral ve fiziksel yöntemler ile aydınlatmışlar, ayrıca komplekslerin süperoksit dismutaz aktivitesini incelemişlerdir. Bu çalışmaya benzer daha başka çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalarda Cu(II)-Ni(II) kompleksleri ve özellikleri incelenmiştir (Cervera vd., 1999; Karaböcek vd., 2003).

Akagi vd. (2004), 2-(2-aminoetil)piridin ve 2,3-bütandion-2-oksinden elde edilen Schiff bazını ve 1,10-fenantrolin kullanarak dinükler ve trinükler Cu(II) kompleksleri sentezlemişler, bu komplekslerin kristal yapılarını aydınlatmışlar ve metal atomlarının birbirine oksimat ve hidrokso gruplarıyla bağlandığını göstermişlerdir. Ayrıca manyetik ölçümler sonucu metal atomları arasında güçlü antiferromanyetik etkileşim olduğunu belirlemişlerdir.

Iskander vd. (2003), üç dişli hidrazonoksim türevi ligandlar ve bunların mononükler ve dinükler Cu(II) komplekslerini sentezlemişler, çeşitli spektral yöntemlerle bu komplekslerin yapılarını ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir.

Dinükleer komplekslerde güçlü antiferromanyetik etkileşim olduğunu tespit etmişlerdir. Aynı gurubun benzer daha başka çalışmaları da bulunmaktadır. (Salem vd., 2005).

Farklı ligandlar ile dinükleer Cu(II) kompleksleri sentezi, kristal yapısı, spektroskopik , manyetik özellikleri ve DNA ya etkileri ya da bazı bakterilere karşı biyolojik aktiviteleri ile ilgili daha başka çalışmalar da bulunmaktadır (Dominguez-Vera vd., 1998; Xu vd., 2005; Peralta vd., 2006; Wang ve Zheng, 2007; Chu ve Huang, 2007).

Pascu vd. (2004), 2,6-diformil-4-metil-fenol ve bazı diaminlerin kondensasyon reaksiyonuyla çeşitli Schiff bazı ligandları ve bunların dinükleer Cu(II) ve Cu(II)-Zn(II) komplekslerini sentezlemişler ve komplekslerin kristal yapısını incelemişlerdir.

Casellato vd. (2004), çeşitli halkalı Schiff bazı kompleksleri ve bunların mononükleer, homo ve heterodinükleer [(Cu(II), Ni(II) ve Co(II)] komplekslerini sentezlemişler ve özelliklerini incelemişlerdir. Zhan ve Yuan (1999), çeşitli makrohalkalı heteronükleer kompleksler sentezlemişler ve elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Bu tür bileşikler ile ilgili başka çalışma da Mohanta vd. (1998) tarafından yapılmıştır.

Bazı komplekslerin DNA ya etkisi, bazı bakterilere karşı biyolojik aktivitesi ile ilgili çalışmalar çeşitli ilaçların sentezi ve bazı hastalıkların tedavisi açısından önemlidir. Özellikle dinükleer Cu(II) kompleksleri ile bu tür çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca heteronükleer komplekslerle ilgili araştırmalar da iyi sonuçlar vermektedir. Schiff bazlarının polinükleer komplekslerinin biyokimyasal özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Saglam vd., 2002 ve 2004; Mathur ve Tabassum, 2006)

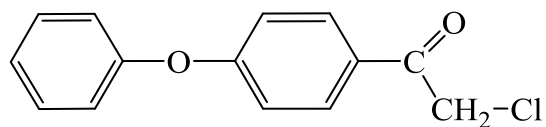
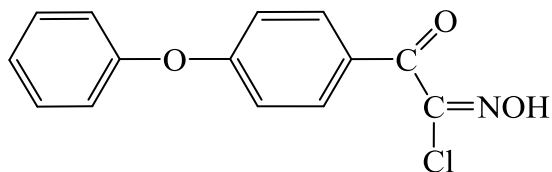
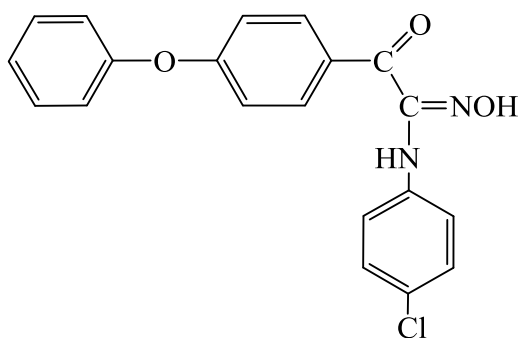
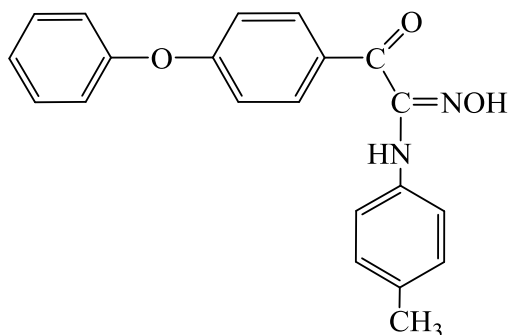
Kong vd. (2002), makrosiklik ligandlar ve bunların çeşitli geçiş elementleri ile homo ve heteronükleer komplekslerini sentezlemiş ve potansiyometrik olarak kararlılık sabitlerini tespit etmişlerdir. Schiff bazı veya farklı ligandlarla sentezlenmiş heteronükleer komplekslerin (Cu(II)-Cu(II), Cu(II)-Zn(II), Cu(II)-Mn(II) vb.) sentezi, çeşitli özellikleri ve karakterizasyonu ile ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır (Mukhopadhyay vd., 1998; Sanmartin vd., 2000; Liu vd., 2006).

## 2.2. Çalışmanın Amacı

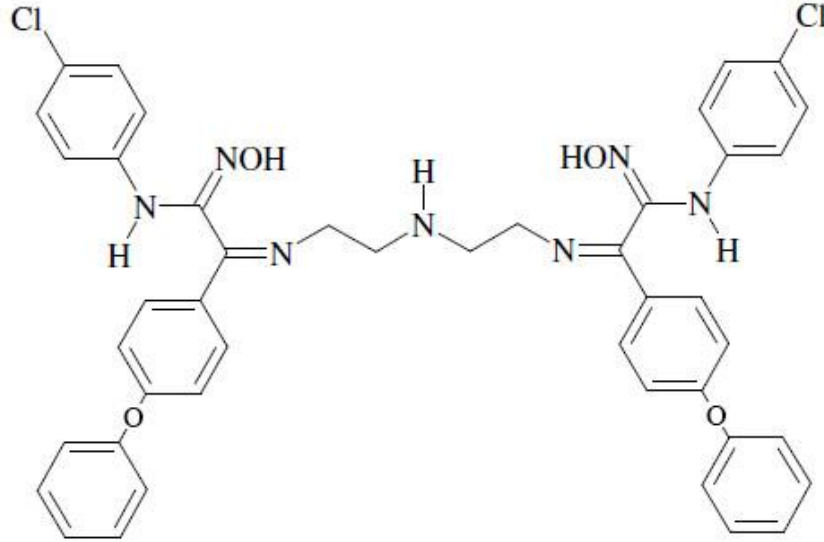
Köprülü polinükleer ligandlar, çeşitli biyokimyasal ve endüstriyel işlemlerdeki bileşiklere yapısal benzerliklerinden dolayı son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir. Önemli biyolojik sistemler için model teşkil eden bu tür bileşiklerin elektron taşıma özellikleri vardır, yükseltgenme-indirgenme ve fotokimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılırlar. Bu tür ligandlar polinükleer kompleksler oluşturdukları zaman yapıları ve manyetik özellikleri tek merkezli komplekslerine göre oldukça farklılık göstermektedir. Çünkü polinükleer komplekslerde metal atomları birbirine yakın konumda olduklarından birbirleri ile etkileşmekte ve manyetik özellikleri değişmektedir. Literatürde benzer çalışmalar olmasına rağmen bizim sentezlemeyi planladığımız bileşiklere rastlanmamıştır. Bu çalışmanın amacı özellikle organik, anorganik, analitik ve biyokimyada büyük önem sahip olan çeşitli alanlarda kullanılan bu tür ligand ve komplekslerin yenilerini sentezlemek ve bunların özelliklerini incelemektir.

Bu çalışmada difenileter'den çıkılarak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)difenileter ve bu bileşiğin kloro ketoksimi olan 4-(fenoksi)feniloksilo-hidroksimoil klorür literatür bilgilerine göre sentezlenmiştir. Bu kloro ketoksimin 4-kloroanilin ve p-toluidin ile kondenzasyon ürünleri de benzer literatürlerden faydalanarak sentezlenmiştir. Elde edilen iki ketoksimin dietilentriamin ve 1,3-propandiamin ile literatürde kaydına rastlanmayan dört yeni Schiff bazı sentezlenmiş ve sentezlenen bu ligandların öncelikle mononükleer Cu(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Daha sonra ligandların mononükleer Cu(II) kompleksleri kullanılarak herbir ligandın homo dinükleer Cu(II) ve ayrıca heterodinükleer Cu-Mn kompleksi olmak üzere toplam oniki adet kompleks elde edilmiştir. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik susseptibilite, FT-IR ve ICP-AES çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

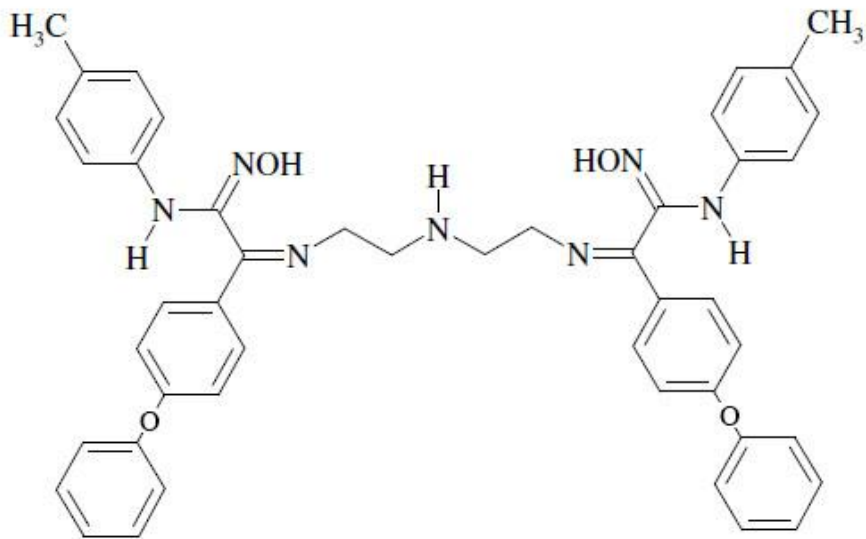
Elde edilen oksimlerin ve onların amin türevlerinin isimleri, açık formülleri ve kapalı formülleri aşağıda verilmiştir:

4-(kloroasetil)difenileter, **(KK)**, [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl]4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, **(KKO)**, [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>3</sub>Cl]1-(4-fenoksifenil)-2-(4-klorofenilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon **(KOK)**,  
[C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl]1-(4-fenoksifenil)-2-(4-metilfenilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon **(KOT)**,  
[C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

Elde edilen Schiff bazlarının isimleri, açık ve kapalı formülleri aşağıda verilmiştir.

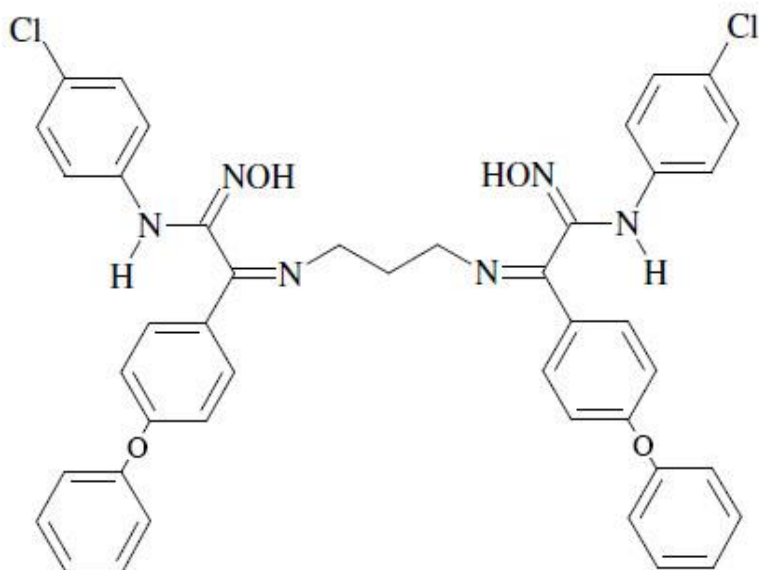


**Şekil 2.1.** N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]- dietilentriamin, (**H<sub>2</sub>KD**), [C<sub>44</sub>H<sub>39</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]

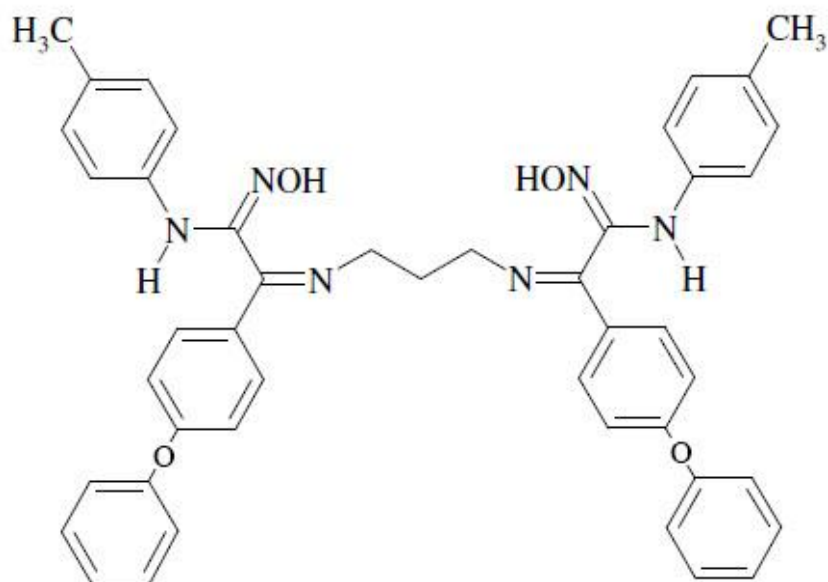


**Şekil 2.2** N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]- dietilentriamin, (**H<sub>2</sub>TD**), [C<sub>46</sub>H<sub>45</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>]





**Şekil 2.3** N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, (**H<sub>2</sub>KP**), [C<sub>43</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]



**Şekil 2.4** N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, (**H<sub>2</sub>TP**), [C<sub>45</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>]

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde difenileter,  $AlCl_3$ , kloroasetilchlorür, izopentilnitrit,  $NaClO_4$ , 4-kloroanilin, p-toluidin, dietilentriamin, 1,3-propandiamin, aseton, trietilamin,  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ , 1,10-fenantrolin monohidrat, HCl, kloroform,  $CaCl_2$ , etil alkol, metil alkol, diklorometan,  $H_2SO_4$ , NaCl, dietileter, heksan ve  $NaHCO_3$  kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

#### 3.2. Kullanılan Aletler

Element Analizi:

TÜBİTAK-Enstrümental Analiz Laboratuvarı-Beşevler-ANKARA

Infrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer Model 1605

S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

$^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR Spektrometresi: Bruker DPX-400, 400(100) MHz High Performance Digital FT-NMR

A.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ERZURUM

ICP-AES: Varian, Vista AX CCD Simultaneous

S.Ü. Ziraat Fakültesi-KONYA

Magnetik Süsseptibilite: Sherwood Scientific MX1 model Gouy Magnetik

Süsseptibilite Terazisi

S.Ü. Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

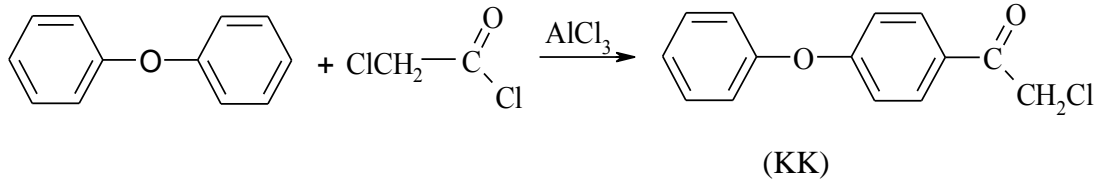
Erime Noktası Tayini: Electrothermal

S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi A.B.Dalı-KONYA

## 4. DENEY SONUÇLARI

### 4.1. Oksimlerin Sentezi

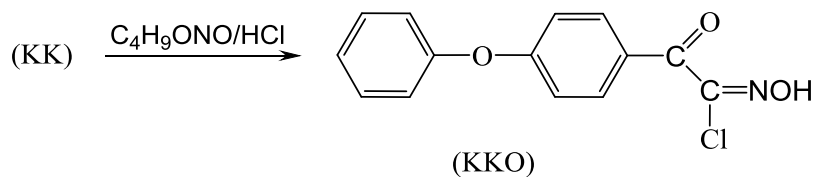
#### 4.1.1. 4-(kloroasetil)difenileter, [kloro keton] sentezi



Şekil 4.1 (KK) bileşiğinin sentez reaksiyonu

Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edildi (Cavallini ve ark. 1963). 250 mL'lik yuvarlak dipli bir balona mekanik karıştırıcı, damlatma hunisi ve geri soğutucu yerleştirilerek, 8 g (60 mmol)  $\text{AlCl}_3$ , 9 mL (56 mmol) difenileter ve 15 mL diklormetan konuldu. Bu karışım, tuz-buz banyosunda  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu. Damlatma hunisine 4.3 mL (54 mmol) kloroasetilklorür ve 15 mL diklormetan eklendi ve karışımın üzerine 1 saatte damlatıldı. Bu sırada sıcaklığın  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi. Bu işlemden sonra tuz-buz banyosunda yarım saat karıştırmaya devam edildi. Tuz-buz banyosundan çıkarıp HCl gazı çıkışı bitinceye kadar aynı yerde 2 saat daha karıştırıldı. Oluşan kırmızı renkli karışım 1 L lik beherde kırılmış buz ve 6.5 mL derişik HCl karışımı üzerine karıştırılarak azar azar ilave edildi. Oluşan madde su trompundan süzüldü ve çökeleğe yeterince kloroform eklenerek ürünün organik faza geçmesi sağlandı. Su fazı ve organik faz ayrılıp, organik faz pH 5 oluncaya kadar saf su ve  $\text{NaHCO}_3$  ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra organik faz  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutuldu ve çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen açık sarı katı madde eter-hekzan karışımından (1:2) kristallendirilerek saflaştırıldı.

#### 4.1.2. 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, [keto oksim] sentezi



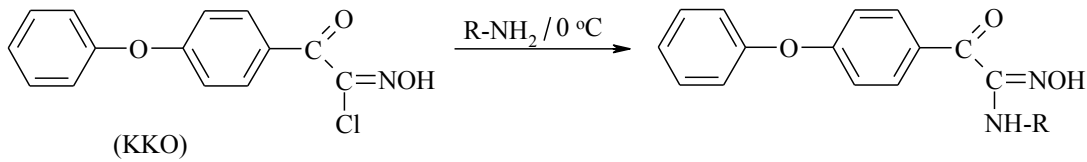
Şekil 4.2 (KKO) bileşiğinin sentez reaksiyonu

Literatürde mevcut olmayan bu madde benzer literatürlere göre sentezlendi (Levin ve Hartung 1942).

Üç boyunlu yuvarlak dipli bir balona, magnetik karıştırıcı, geri soğutucu, HCl gazı giriş ve çıkışını sağlayan bir adaptör ile bir damlatma hunisi yerleştirildi. Balona 2.75 g (10 mmol) 4-(kloroasetil)difenileter, 40 mL kloroformda çözülerek konuldu. 0°C'ye soğutulan bu çözeltinin içerisinde, HCl bakımından doymuş hale gelmesi için HCl gazı geçirildi. Daha sonra bu karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla 15 mL kloroformda çözülmüş 1.5 mL (11 mmol) bütül nitrit 1 saatte damlatıldı. Damlatma sırasında kuru HCl gazı geçirilmeye devam edildi. Sonra 1 saat daha gaz geçirmeye ve karıştırmaya devam edildi ve bu karışım bir gece beklemeye bırakıldı. Ertesi gün çöken krem renkli madde süzülerek alındı ve eter-hekzan (1:2) karışımından kristallendirildi.

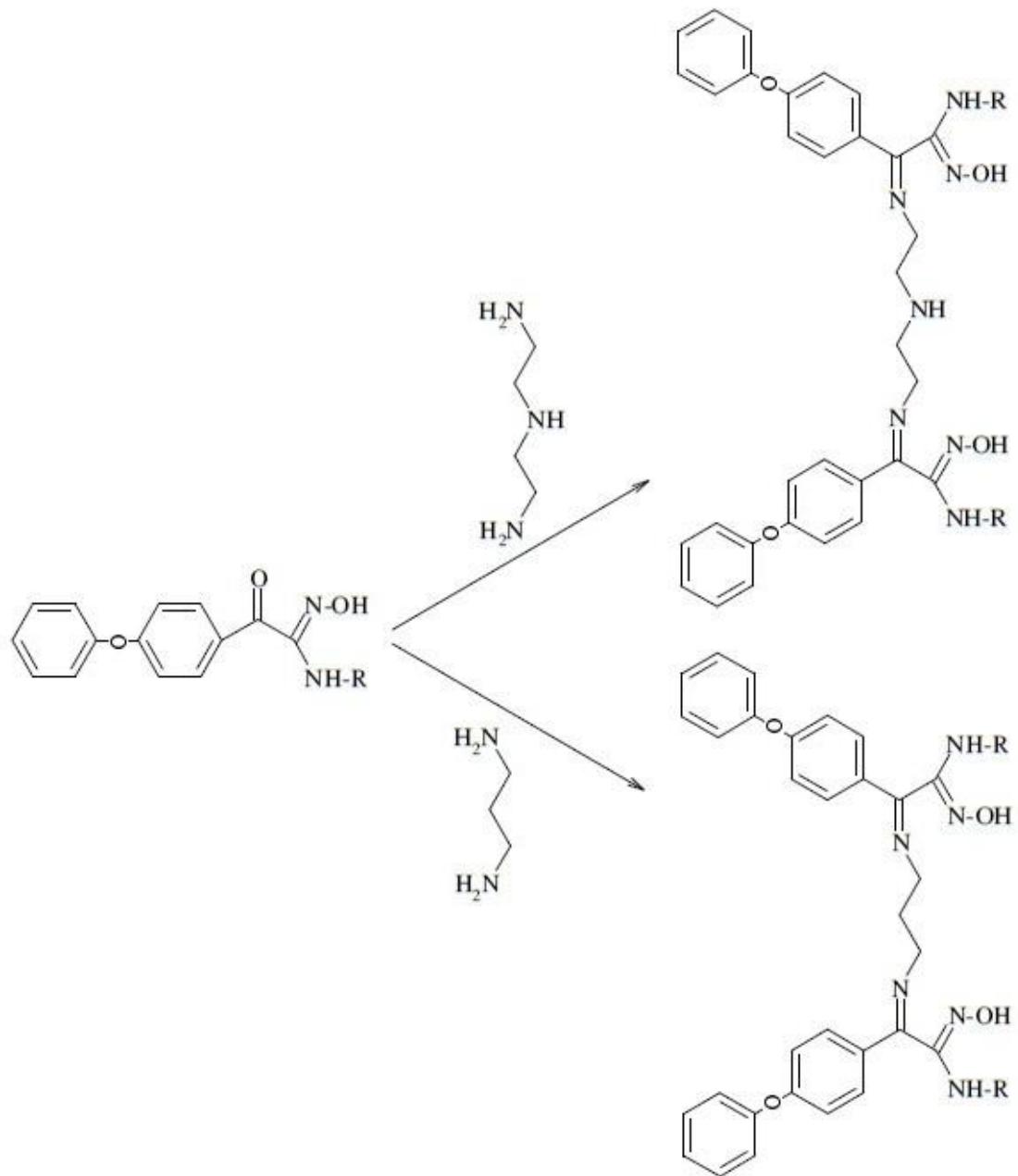
#### 4.1.3 1-(4-Fenoksifenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerinin Sentezi

1-(4-Fenoksifenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri (ketoksimler) literatürde belirtildiği gibi elde edilmiştir (Karipcin ve Arabalı, 2006)



15 mmol (3,89 g) 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, 50 mL etanolde çözülüp, 0 °C'nin altına kadar soğutulmuştur. Sonra, sıcaklığın 0 °C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilerek, 30 mmol aminin (p-kloranilin, p-toluidin) alkollü çözeltisi damla damla eklenmiştir. Ekleme ile hemen çökme olmuştur. Soğukta 2 saat, oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırmaya devam edilmiş ve çöken madde süzöldükten sonra, sırasıyla %1'lik NaHCO<sub>3</sub>, su ve etil alkolle yıkanıp, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur.

## 4.2. Ligandların Sentezi



### 4.3. Komplekslerin Sentezi

#### 4.3.1 Mononükleer Cu(II) Komplekslerinin [CuH<sub>2</sub>L] Sentezi

1 mmol (0,37 g) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 10 mL asetonda çözülmüş ve elde edilen bu çözelti yine 10 mL asetonda çözülmüş olan 1 mmol liganda ilave edilmiş ve karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. Çözelti evaporatör ile konsantre edilmiş ve oluşan yağimsı ürün saflaştırılmadan kullanılmıştır.

#### 4.3.2 Homodinükleer Cu(II) Komplekslerinin [Cu(L)Cu(phen)<sub>2</sub>] Sentezi

1 mmol mononükleer bakır kompleksi 20 mL asetonda çözülmüş ve üzerine 1 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 30 dakika karıştırılmıştır. Karışımın üzerine daha sonra ayrı ayrı 10'ar mL asetonda çözülerek hazırlanmış 1 mmol (0,37 g) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 2 mmol (0,4 g) 1,10-fenantrolin monohidrat çözeltileri ilave edilmiştir. Daha sonra karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatılmış, meydana gelen ürün süzölmüş ve su, metil alkol ve dietileter ile yıkayıp P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur.

#### 4.3.3 Heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) Komplekslerinin [Cu(L)Mn(phen)<sub>2</sub>] Sentezi

1 mmol mononükleer bakır kompleksi 20 mL metil alkolde çözülmüş ve üzerine 1 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 30 dakika karıştırılmıştır. Karışımın üzerine daha sonra ayrı ayrı 10'ar mL metil alkolde çözülerek hazırlanmış 1 mmol (0,25 g) Mn(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve 2 mmol (0,4 g) 1,10-fenantrolin monohidrat çözeltileri ilave edilmiştir. Ardından karışıma 1 mmol (0,12 g) NaClO<sub>4</sub> eklenmiştir. Daha sonra karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Meydana gelen ürün süzölmüş ve su, metil alkol ve dietileter ile yıkayıp P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur.

Elde edilen komplekslerin bazı özellikleri Çizelge 8.1 ve 8.2'de verilmiştir.

## 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan 4-(kloroasetil)difenileter (KK), difenileterin Friedel-Crafts reaksiyonuna göre  $AlCl_3$  katalizörlüğünde kloroasetil klörü ile reaksiyonundan elde edildi. Elde edilen kloro ketonun erime noktası literatürlerde belirtildiği gibi  $56\text{ }^\circ\text{C}$  (Cavallini ve ark. 1963) olarak bulundu.

Benzer literatürlerden faydalanılarak elde edilen kloro ketonun bütil nitrit ile asidik ortamdaki reaksiyonundan 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür (KKO) (Levin ve Hartung 1942) elde edildi.

4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında etil alkollü ortamda p-kloroanilin ve p-toluidin ile reaksiyonu sonucu 1-(4-fenoksifenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri sırasıyla (KOK) ve (KOT) (ketoksimler) sentezlenmiştir ve bu bileşiklerin erime noktaları literatürde belirtildiği gibi  $171$  ve  $149\text{ }^\circ\text{C}$  olarak tespit edilmiştir (Coşkun ve Yılmaz, 2008).

1-(4-fenoksifenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerinin etil alkollü ortamda oda sıcaklığında dietilentriamin ve 1,3-diaminopropan ile vermiş olduğu kondensasyon reaksiyonları sonucu literatürde kaydına rastlanmayan dört farklı Schiff bazı ligandı (iminooksim) sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların yapıları FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR teknikleri ve elementel analiz ölçümleriyle aydınlatılmıştır.

İminooksimli ligandlara asetonda çözünmüş  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  tuzu ilave edilerek ligandların mononükleer Cu(II) kompleksleri yağımsı bir ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 5.1). Sentezlenen bu kompleksler çeşitli çözücülerle kristallendirilemediği için mononükleer Cu(II) kompleksler saflaştırılmadan dinükleer komplekslerin sentezine geçilmiştir. Mononükleer komplekslerin Cu(II) perklorat ve Mn(II) asetat tuzları ve 1,10-fenantrolinle reaksiyonu sonucu homo- ve dinükleer Cu(II) ve ayrıca heterodinükleer Cu-Mn kompleksleri sentezlenmiş ve komplekslerin yapıları FT-IR, ICP-AES, elementel analiz teknikleri ve manyetik susseptibilite ölçümleriyle aydınlatılmıştır.

### 5.1. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR

Başlangıç maddelerinin ve ligandların hepsinin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları alınmıştır. Schiff bazı ligandların  $^1\text{H}$  NMR spektrumları incelendiğinde 8,16-8,25 ppm aralığında bileşiklerin simetrik olmasından dolayı iki oksim grubuna ait protona karşılık gelen singlet pik gözlenmekte, ligandlardaki aromatik CH protonlarına ait multipllet pikler ise 7,13-7,98 ppm aralığında görülmektedir. Yine aynı ligandların spektrumlarında oksim grubuna komşu NH protonlarına ait pikler 6,79–6,96 ppm aralığında iki protona karşılık gelen singlet pikler olarak ortaya çıkarken H<sub>2</sub>KD ve H<sub>2</sub>TD'deki NH protonu ise 6,24-6,53 ppm aralığında kimyasal kayma değerine sahiptir. H<sub>2</sub>TD ve H<sub>2</sub>TP ligandlarındaki aromatik yapıya bağlı CH<sub>3</sub>- grubuna ait kimyasal kayma değerleri 2,47 ve 2,36 ppm'de gözlenmiştir. Diaminlerin yapısında bulunan alifatik CH protonlarına ait pikler 0,86-0,89 ppm aralığında kimyasal kayma değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir (Çizelge 8.3). Sentezlenen ligandların  $^1\text{H}$  NMR verileri incelendiğinde, benzer bileşiklerin  $^1\text{H}$  NMR değerleri ile uyum içinde olduğu görülmekte ve ligandların diğer analiz sonuçları ile birbirini desteklemektedir (Prushan vd., 2005; Uçan ve Mercimek, 2005).

Sentezlenen dört adet iminooksim ligandının  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları CDCl<sub>3</sub> çözücüsünde çözülerek alınmıştır. Ligandlara ait spektrumlar incelendiğinde imin karbonlarına ait pikler 186,13-186,51 ppm aralığında gözlenirken, oksim yapısındaki ve aromatik halkadaki karbonlar sırasıyla 145,12-149,22 ve 119,88-146,66 ppm aralığında kimyasal kayma değerlerine sahip olduğu görülmektedir. H<sub>2</sub>TD ve H<sub>2</sub>TP yapısındaki aromatik halkaya bağlı metil karbonları, 20,74 ve 20,72 ppm'de singlet pikler olarak gözlenmiştir.

Ligandların sentezinde kullanılan diaminlerde iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon bulunmaktadır. Dietilentriamin yapısındaki alifatik karbonlara ait pikler 46,17-47,82 ve 56,78-57,08 ppm'de ortaya çıkarken 1,3-diaminopropan'daki alifatik karbonlar 11,96-12,25 ve 54,76-57,83 ppm aralığında kimyasal kayma değerlerine sahiptir. Sentezlenen ligandların  $^{13}\text{C}$  NMR verileri, literatürdeki benzer bileşiklerle uyum içindedir (Steinborn vd., 1998; Kılıç vd., 2006; Sanchez vd., 2006; Aranha vd., 2007).



## 5.2. FT-IR

İminooksim ligandlarının ve bu bileşiklerin tüm metal komplekslerinin FT-IR spektrumları alınmış ve elde edilen değerler Çizelge 8.2.'de verilmiştir. Ligandların ve komplekslerin FT-IR spektrumları literatürde bulunan benzer bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılıp yapıları açıklanmıştır.

Ligandların FT-IR spektrumları incelendiğinde  $3216-3265\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkan geniş  $\nu(\text{O-H})$  pikleri, kompleks oluşumuyla birlikte kaybolmakta ve komplekslerin spektrumlarında  $3503-3517\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bantlar görülmektedir ki bu bantlar komplekslerde bulunan koordine olmuş su molekülünü göstermektedir. Sentezlenen ligandların N-H gerilme titreşimlerinin  $3378-3390\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıktığı ve kompleks oluşumuna N-H grubu direkt olarak katılmadığı için, komplekslerde N-H gerilme titreşimlerinin  $3315-3398\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenip çok fazla kayma görülmemiştir. 1-(4-Fenoksifenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerindeki karbonil grubuna ait  $1676\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen gerilme titreşimleri bu bileşiklere diamin katılmasıyla birlikte kaybolmuş ve bunların yerine  $1648-1666\text{ cm}^{-1}$ 'de schiff bazına ait C=N gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Ligandlardaki imin grubuna ait C=N gerilme titreşimleri  $1660\text{ cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkarken kompleksleşme sonucunda bu bantların frekansında  $5-30\text{ cm}^{-1}$ 'lik bir azalma meydana gelmiş ve pikler daha yüksek alana kaymıştır. Bu duruma benzer olarak ligandlardaki oksim grubunda bulunan C=N bağına ait gerilme titreşimleri  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarında iken bu pikler komplekslerde  $2-15\text{ cm}^{-1}$  değerinde yüksek alana kaymıştır. Oksim C=N bağına ait frekanstaki bu azalma, heterodinükleer  $[\text{Cu}(\text{KD})\text{Mn}(\text{phen})_2]$  ve  $[\text{Cu}(\text{KP})\text{Mn}(\text{phen})_2]$  komplekslerinde daha fazla olmuştur ve bu bantlar  $31-34\text{ cm}^{-1}$ 'lik bir değerle daha yüksek alana kaymıştır. Kompleksleşme sonucunda bantlarda meydana gelen bu kaymalar ligandların koordinasyona imin ve oksim azot atomundan girdiğini desteklemektedir (Ramadan ve El-Mehasseb, 1997; Demir ve Pekacar, 2005). Ligandların FT-IR spektrumlarında karakteristik olarak  $1361-1450\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen orta şiddetteki gerilme titreşimleri, oksim grubunda bulunan N-O'dan kaynaklanmaktadır (Blinc ve Hadzi, 1958). Ligandların metal tuzlarıyla kompleksleşmesi sonucu N-O gerilme titreşimlerinde  $20-70\text{ cm}^{-1}$  değerinde düşük alana kayma gözlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarında  $1082-1110\text{ cm}^{-1}$  aralığında kuvvetli,  $1146-1192\text{ cm}^{-1}$  aralığında zayıf antisimetrik gerilme bantları ve  $625\text{ cm}^{-1}$  civarında antisimetrik eğilme bantları görülmektedir ki bu bantlar koordine olmamış perklorat anyonlarını göstermektedir (Rosenthal, 1973; Vicente vd., 2000; Jasimuddin, 2006). 1-(4-Fenoksifenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon Schiff bazı ligandlarının kompleksleşmeleri sonucu  $415-438\text{ cm}^{-1}$  ve  $494-534\text{ cm}^{-1}$  aralığında zayıf şiddette gerilme bantları görülmektedir. Bu bantlar sırasıyla M-N ve M-O bağlarına karşılık gelmektedir. Heterodinükleer  $[\text{Cu}(\text{TP})\text{Mn}(\text{phen})_2]$  kompleksinde ise Cu-O gerilme titreşimi diğer komplekslerden farklı olarak  $515\text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bir bant olarak ortaya çıkmaktadır (Gaber vd., 2005; Sarı ve Yüzüak, 2006; Shauib vd., 2006). Bileşiklerin spektrumlarından elde edilen verilerin literatürdeki benzer bileşiklerin değerleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

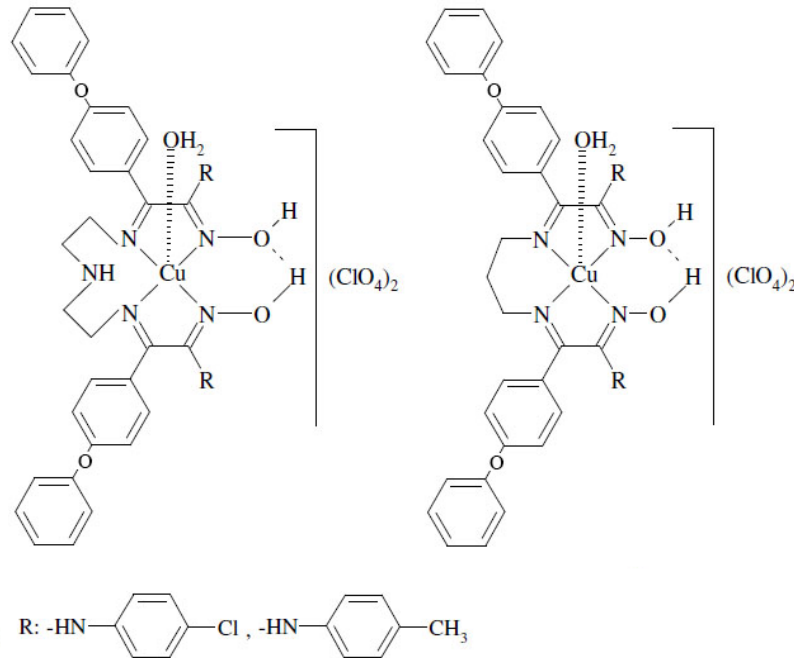
### 5.3. Manyetik Susseptibilite

Manyetik susseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olmaktadır. Sentezlenen Schiff bazlı komplekslerin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçülmüş ve bütün komplekslerin paramanyetik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Homodinükleer Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri  $1,76-1,94\text{ BM}$  arasında değişmektedir. Bu değerler  $d_9$  elektron düzenine sahip bakır iyonunun  $1,73\text{ BM}$  olan değerinden bir miktar yüksek, dinükleer bakır kompleksleri için beklenen değerden düşüktür (Güp ve Kırkan, 2006). Homodi-Cu(II) komplekslerin manyetik susseptibilite değerlerinin beklenenden düşük çıkmasına, iki bakır metali arasındaki antiferromanyetik etkileşim sebep olmaktadır (Patel vd., 2007). Paramanyetik Cu(II)-Mn(II) heterodinükleer kompleksleri Cu(II)'nin tek elektronuna karşılık gelen  $1,73\text{ BM}$ 'den daha büyük değerlere sahiptir. Bu durum Mn(II)'nin paramanyetik özellik gösterdiğini ifade etmektedir.

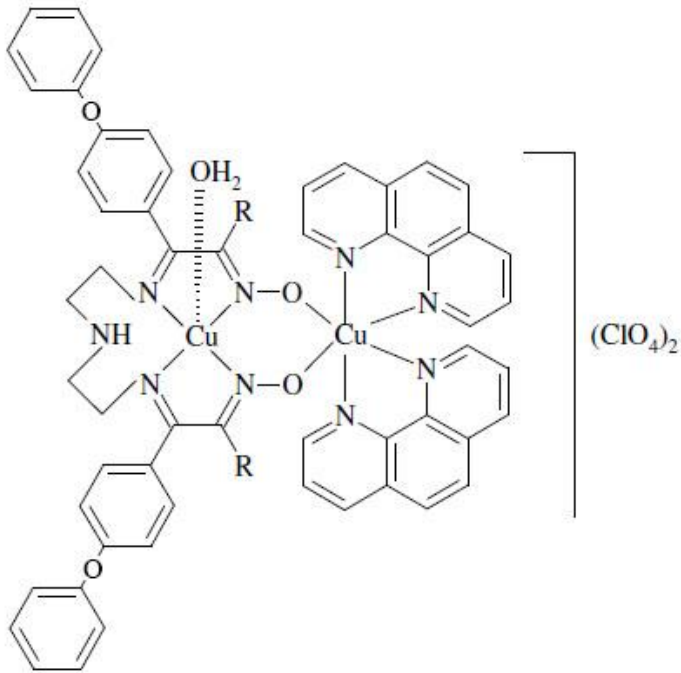
Heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerlerinin  $3,41-3,93\text{ BM}$  aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu değerler  $d_5$  metal iyonu düzenine sahip olan oktahedral geometriye sahip yüksek spin Mn(II) komplekslerinin yapısını doğrulamaktadır (Djebbar-Sid vd., 1998; Serbest, 2001a; Chandra ve Gupta, 2005; Garg vd. 2006; Lal vd., 2007). Komplekslerin ölçülen manyetik susseptibilite

değerlerinin beklenen değerlerden daha düşük olduğu sonucu ile karşılaşılmıştır. Bu durumun sebebinin oksimato ve oksamidato köprülü ligandların dinükleer komplekslerinin, oda sıcaklığında kuvvetli moleküllerarası spin değişim etkisinden dolayı, antiferromanyetik özellik göstermesinden kaynaklandığı düşünülebilir (Ruiz vd., 1993; Serbest vd., 2001a).

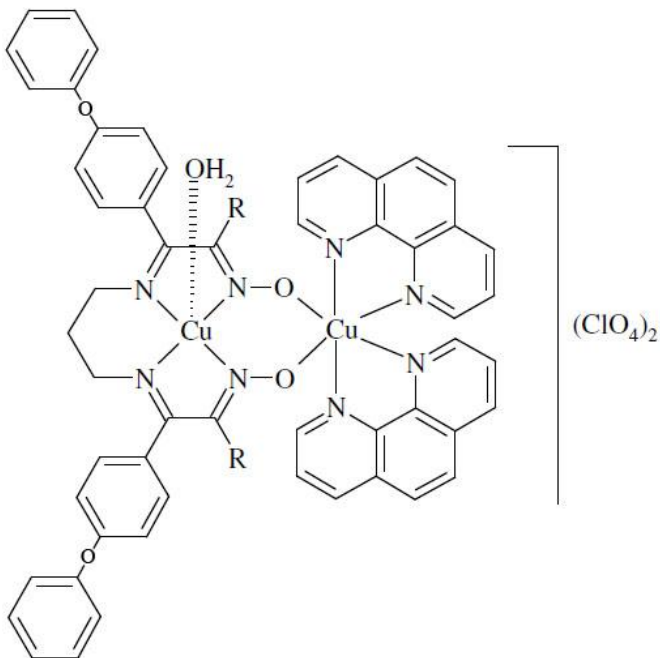
Sentezlenen bileşiklerin element analizi ile tespit edilen C, H, N ve ICP-AES ile bulunan metal yüzdeleri, hesaplanan değerler ile uyum içindedir. Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları ve maddelerin bazı fiziksel özellikleri, Çizelge 8.1.'de verilmiştir. Kompleksler için yapılan metal analizleri ve element analizi sonuçlarına göre homo- ve heterodinükleer komplekslerde metal:ligand oranı 2:1 olarak bulunmuştur. Metal komplekslerin stokiyometrik ve spektroskopik verileri incelendiğinde dinükleer komplekslerdeki Cu(II) iyonu, oksim ve imin grubunda bulunan azot atomlarıyla kompleks oluşturmuş, ikinci metal iyonu [M: Cu(II), Mn(II)] ise dianyonik oksijen atomlarına bağlanarak ve iki 1,10-fenantrolinin azot atomlarıyla köprü meydana getirmiştir. Elde edilen komplekslerin yapıları aşağıda verilmiştir.



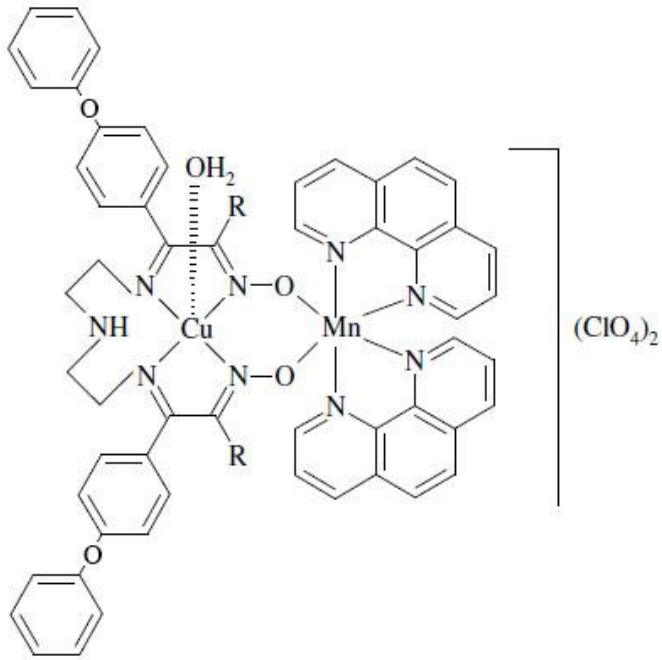
**Şekil 5.1.** Mononükleer Cu(II) komplekslerinin yapıları



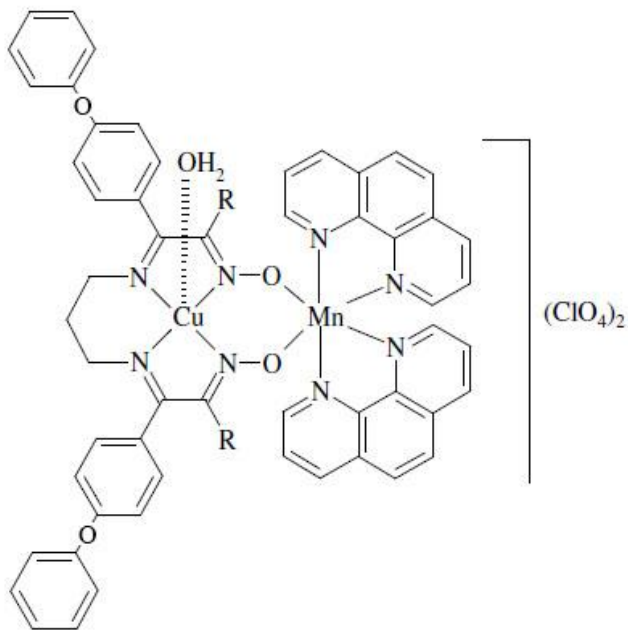
**Şekil 5.2.** N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2 (alkilamino)-1-etiliden] dietilentriamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı



**Şekil 5.3.** N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3 propandiamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı



**Şekil 5.4.** N,N''-bis[1-(4-fenioksifenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden] dietilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin yapısı



**Şekil 5.5.** N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3 propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin yapısı

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak kullandığımız kloro keto oksim (KKO) literatürde mevcut olan bir bileşiktir. (KKO)'nun 0 °C'nin altında etil alkollü ortamda p-kloroanilin ve p-toluidinle reaksiyonu sonucu literatürde mevcut olan iki adet 1-(4-fenoksifenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon (ketoksimler) türevleri (KOK) ve (KOT) sentezlenmiştir. 1-(4-Fenoksifenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerinin etil alkollü ortamda oda sıcaklığında dietilentriamin ve 1,3-diaminopropan ile vermiş olduğu kondensasyon reaksiyonları sonucu literatürde kaydına rastlanmayan dört farklı Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR teknikleri ve elementel analiz ölçümleriyle aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ligandların önce mononükleer Cu(II) kompleksleri sentezlendi. Ligandların mononükleer Cu(II) komplekslerinden yararlanarak her bir ligandın homodiniükleer Cu(II) ve ayrıca heterodiniükleer Cu-Mn kompleksi olmak üzere toplam oniki adet kompleks elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin hiçbir organik çözücünde çözünmemesinden dolayı <sup>1</sup>H NMR spektrumları alınamadı. Komplekslerin yapıları ise FT-IR, ICP-AES, elementel analiz ve magnetik süseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışıldı. Böylece literatüre bazı yeni oksim bileşikleri kazandırılmış oldu.

Özellikle tetraoksim ligandlarının homo ve heterotriükleer metal kompleksleri sentezlenebilir. Yine oksimlerin mikrobiyolojik etkileri incelenebilir. Bunlarla beraber komplekslerin termik özellikleri de (TGA, DTG) incelenebilir.

## 7. KAYNAKLAR

Ahsen, V., Gürek, A., Gül, A., ve Bekaroğlu, Ö., 1990, "Synthesis of a 13-membered Macrocyclic Tetrathiadioxime and its Mono-and Tri-nuclear Complexes with Tetrahedrally Co-Ordinated Palladium(II) ", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 5.

Avram, M. ve Mateescu, Gh. D., 1972, "Infrared Spectroscopy", Willey-Interscience, New York.

Akagi, F., Michihiro, Y., Nakao, Y., Matsumoto, K., Sato, T., Mori, W., 2004. Preparation, Structures and Properties of Dinuclear and Trinuclear Copper(II) Complexes Bridged by One Oximato and One Hydroxo Ligands. Inorg. Chim. Acta, 357, 684–688.

Aranha, P.E., dos Santos, M.P., Romera, S., Dockal, E.R., 2007. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies of Tetradentate Schiff Base Chromium(III) Complexes. Polyhedron, 26, 1373-1382

Basolo, F., 1998. XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry, 19.

Bekaroğlu, Ö., 1974, "Reactions and Mechanism of Complex Formation and Rear- rangement from Cobaloxime with New Ligands", Chem. Acta Turcica, 2, 17.

Bekaroğlu, Ö., Sarisaban, S., Koray, A.R. und Ziegler, M.L., 1977, "Die Molekül und Kristal struktur von Bis(diaminoglyoximato)kobalt (II) diaminoglyoxim", Z. Naturforsch., 32b, 387.

Bekaroğlu, Ö., Sarisaban, S., Koray, A.R., Nuber, B., Weidenhmmmer, K., Weiss and Ziegler, M.L., 1978, "The Crystal Structure of Tris(oxamide oxime) cobalt (III) trichloride", Acta Cryst., 34, 3591.

Bierlein, T.K., Lingafelter, E.C., 1951, "The Crystal Structure of Acetoxime", Acta Cryst., 4, 450.

Brady O.L., ve Chokshi, N.M., 1929, "The Isomerism of the Oximes", J. Chem. Soc., 2271.

Breslow, D.S. ve Gardens, M., 1968, "Cross-Linking Agents and Their Use in Cross-Linking Unsaturated Polymers", USA Pat. N: 3,390,204[Chem. Abs. 69 36900g]

Breslow, D.S., Brack, K. ve Boardman, H., 1986, "A One-Component Sealent Based on 1,3-Dipoles", J. Appl. Polym. Sci., 32, 4657.

Brown, J.F., (1955) "The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds", J. Am. Chem. Soc., 77, 6341.

Burakevich, J.V., Lore, A.M., ve Volpp, G.P.,1971, "Phenylglyoxime Separation, Characterization, and Sturcture 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 Accelators for the Amine Curing of Epoxy Resins", Amer. Pat. N: 370 34 97[Chem. Abs. 78, 30843e].

Casellato, U., Tamburini, S., Tomasin, P., Vigato, P.A., 2004. Cyclic and Acyclic Compartmental Schiff Bases, Their Reduced Analogues and Related Mononuclear and Heterodinuclear Complexes. Inorg. Chim. Acta, 357, 4191– 4207.

Caton, J.E. and Banks, C.V., 1967, "Hydrogen Bonding in Some Copper(II) and Nickel(II) *vic*-Dioximes", Inorg. Chem., 6, 1670.

Cavallini, G., Massarani, E., Nardi, D., Mauri, L., 1963, "Antibacterial Agents, Some New Halomethyl Aryl Ketones", J. Med. Chem.,6(5), 573.

Cervera, B., Ruiz, R., Lloret, F., Julve, M., Faus, J., Munoz, M.C., Journaux, Y., 1999. Interaction Between Heterobinuclear Molecules and Nature of the Ground Spin State in Oximato-Bridged [Cu(II)M(II)]<sub>2</sub> bis-binuclear Complexes (M=Cu, Ni,



Mn): Crystal Structure of  $[\text{Cu}(\text{pdmg})\text{Ni}(\text{Me}_3[12]\text{N}_3)(\text{EtOH})](\text{ClO}_4)_2$ . *Inorg. Chim Acta*, 288, 57–68.

Chakravorty, A., 1974, "Structure Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes", *Coord. Chem. Rev.*, 13, 3.

Chandra, S., Gupta, L.K., 2005. Spectral, Physicochemical and Biological Characterization of 2,5,11,14,19,20-Hexaaza-3,12-dimethyl-4,13-dipropyl-tricyclo[13.3.1.1(6-10)]cosane-1(19),2,4,6(20),7,9,11,13,15,17-decaene and its Transition Metal Complexes. *Transition Met. Chem.*, 30, 630–635.

Chaudhuri, P., 2003. Homo- and Hetero-polymetallic Exchange Coupled Metal- Oximates. *Coord. Chem. Rev.*, 243, 143-190.

Chu, Z., Huang, W., 2007. Syntheses and Structures of Two New Bis-N,O-Bidentate Schiff Base Ligands and Their Respective Copper(II) Complexes with Dinuclear Double-Helical Configuration. *J. Mol. Struct.*, 837, 15-22.

Coşkun, A. ve Yılmaz, F., 2008, , "Synthesis and Characterization of 4-(Alkyl-aminoisonitrosoacetyl)diphenyl ether and Some of Their Metal Complexes, " *Turk J Chem*, **32**, 305-312.

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

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

Deveci, M.A., 1994, "İminooksim Türevlerinin Eldesi ve Onların Bazı Geçiş Elementleri ile Metal Kompleks Yapılarının İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, KONYA.

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

Djebbar-Sid, S., Benali-Baitich, O., Deloume, J.P., 1998. Synthesis, Characterization, Electrochemical Behaviour and Catalytic Activity of Manganese(II) Complexes with Linear and Tripodal Tetradentate Ligands Derived from Schiff Bases. Transition Met. Chem., 23, 443-447.

Dominguez-Vera, J.M., Galvez, N., Moreno, J.M., Colacio, E., 1998. Copper(II) Complexes of Two New Oxamidate Bis-tetradentate Schiff-base Ligands. Polyhedron, 17(16), 2713-2718.

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

Gaber, M., Ayad, M.M., El-Sayed, Y.S.Y., 2005. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes 1-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-ylazo)-naphthalen-2-ol. Spectrochim. Acta Part A, 62, 694-702.

Garg, R., Saini, M.K., Fahmi, N., Singh, R.V., 2006. Spectroscopic and Biochemical Studies of Some Manganese(II), Oxovanadium(V) and Dioxomolybdenum(VI) Complexes S/O and N Donor Agents Synthesized Under Microwave Conditions. Transition Met. Chem., 31, 362–367.

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

Gök, Y., 1981, "Yeni  $\alpha$ -dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, K. T. Ü., Trabzon.

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

Grundmann, C., Mini, V., Dean, J.M. und Frommeld H.D., 1965, "Dicyan-di-N-oxyd", *Ann. Chem.*, 687, 191.

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

Gül, A., ve Bekaroğlu, 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.

Güp, R., Kırkan, B., 2006. Synthesis and Spectroscopic Studies of Mixed-Ligand and Polymeric Dinuclear Transition Metal Complexes with Bis-acylhydrazone Tetradentate Ligands and 1,10-Phenanthroline. *Spectrochim. Acta Part A*, 64, 809–815.

Hauser, C.R. ve Hoffenberg, D.S., 1955, "Formation of certain mesityl ketoximes from ketimines", *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4885.

Hesse, G., ve Krenbiel, G., 1955, "Die Nitrosierung Einiger Chlorketone, ein Neuer weg zu Hydroxamsaurechloriden", *Ber.*, 88, 130.

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

Iskander, M.F., Sayed, L.E., Salem, N.M.H., Werner, R., Haase, W., 2003. Metal Complexes Derived from Hydrazoneoxime Ligands: I. Synthesis, Characterization and Magnetochemical Studies of (Acylhydrazoneoxime) Copper(II) Complexes. *J. Coord. Chem.*, 56(12), 1075-1084.

Jasimuddin, S., 2006. Synthesis, Spectral and Electrochemical Behaviour of Cytosinato Bridged Complexes of Ruthenium(II) and Platinum(II) with 1- Alkyl-2-(arylazo)imidazoles. *Transition Met. Chem.*, 31, 724-729.

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

Karaböcek, S., Bilgin, A. ve Gök, Y., 1997, "A new vicinal-dioxime and its Mono and Trinuclear Complexes Containing the Monoaza Tetraoxa Macrocyclic Moiety", *Transition Met. Chem.*, 22, 420.

Karaböcek, S., Değirmencioğlu, İ., Karaböcek, N., Serbest, K., 2003. Copper(II)– Nickel(II) Complexes of Novel 1,9-Dioxa-3,6-dithiacyclotridecane-10,12- dione and 1,4-Dioxa-7,10-dithiacyclododecane-2,3-dione ligands. *Transition Met. Chem.*, 28, 529-533.

Karataş, İ., Tüzün, C., 1989, "Terephthalohydroximoyl Chloride", *Org. Prep. Proced. Int.*, 21, 517.

Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., ve 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.

Karataş, İ., ve İrez, G., 1993, "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) Salts", *Macromolecular Reports. A* 30, 241.

Karataş, İ., ve Uçan, H.İ. 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., Dede, B., Çağlar, Y., Hür, D., Ilıcan, S., Çağlar, M., Şahin, Y., 2007. A New Dioxime Ligand and its Trinuclear Copper(II) Complex: Synthesis, Characterization and Optical Properties. *Opt. Commun.*, 272(1), 131-137.

Karipcin, F., Uçan, H. İ., Karatas, İ., 2002, "Binuclear and Mononuclear Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 4,4'-Bis(alkylaminoisonitrosoacetyl)diphenylmethane Derivatives" *Trans. Met.Chem.*, 27, 813-817.

Karipcin, F., Arabalı, F., 2006. Synthesis and Characterization of New Ketooximes and Their Complexes. Russ. J. Inorg. Chem., 51(9), 1467-1472.

Keeney, M.E., ve Asare, K.O., 1984, "Transition Metal Hydroxyoxime Complexes", Coord. Chem. Rev., 59, 141.

Keskin, H., 1975. Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3. Baskı, İstanbul.

Kılıç, A., Taş, E., Gümgüm, B., Yılmaz, İ., 2006. Synthesis Spectral Characterization and Electrochemical Properties of New *vic*-dioxime Complexes Bearing Carboxylate. Transition Metal Chem., 31, 645-652.

Kiani, S., Staples, R.J., Packard, A.B., 2002. A Lariat-Functionalized copper(II) Dimine-Dioxime Complex. Acta Crystallogr., C58, 593-595.

Kleinspehn, G.G., Jung, J.A., ve Stundnlarz, S.A., 1967, "The Chemical Shift of the Hydroxyl Proton of Oximes in Dimethyl Sulfoxide", J. Org. Chem., 32, 460.

Koçak, M. ve Bekaroğlu, Ö., 1984, " Synthesis of Ethane-1,2-Bis(thioglyoxime) and its complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II) and Uranyl(VI) ", Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. ,14, 689.

Kong, D., Mao, J., Martell, A.E., Clearfield, A., 2002. Stability Studies of Homodinuclear Metal (M=Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) and Pb(II)) Complexes and Heterodinuclear Complex (M=Cu(II), M'=Ni(II), Co(II), Fe(II), Zn(II), Cd(II)) with a New 26-membered Hexaazamacrocyclic Ligand and X-ray Structure of Dinickel Complex. Inorg. Chim. Acta, 338, 78-88.

Kotali, A., ve Papageorgio, V.P., 1991, "The Chemistry of 1,2-dioximes", Organic Preparations and Procedures Int., 23(5), 593.

Lal, R.A., Basumatary, D., De, A.K., Kumar, A., 2007. Synthesis and Spectral Characterization of Zinc(II), Copper(II), Nickel(II) and Manganese(II) Complexes

Derived from Bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde) malonoyldihydrazone. *Transition Met. Chem.*, 32, 481–493.

Lecterc, G., Mann, A., Wermuth, C.G., Bieth, N. ve 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. ve Schwartz, J., 1980, "Synthesis and  $\beta$ -adrenergic Bloking Activity of New Aliphatic Oxime Ethers", *J. Med. Chem.*, 23, 620.

Lesslie, M.S., Turner, E.E., 1932. Catalytic Dehalogenation by tetrahydronapht alenes in Presence of Copper. *J. Chem. Soc.*, 281-285.

Levin, Nve Hartung, W.H., 1942, "Amino Alcohols. Arylglyoxylohydroxamyl chlorides", *J. Org. Chem.*, 7, 408.

Liu, W.L., Lu, Y., Liu, X.F., Zhang, Y.Y., Hu, X.Y., 2006. A Cu–Mn Complex of a Schiff Base Containing Alanylglycine: Hexaaquamanganese(II)bis{[N-(2-oxidobenzylidene)alanylglycinato]cuprate(II)}dodecahydrate. *Acta Crystallogr.*, 62(5), 1109-1111.

Long, L.M., Henze, H. R., 1941. Synthesis of Ketone Derivatives of Biphenyl by the Friedel-Crafts Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 63(7), 1939-1940.

Mathur, S., Tabassum, S., 2006. New Homodi- and Heterotrinnuclear Metal Complexes of Schiff Base Compartmental Ligand: Interaction Studies of Copper Complexes with Calf Thymus DNA. *Central Eur. J. Chem.*, 4(3), 502–522.

Meyer, R.J., Erich Pietsch, E.H., ve Kotowski, A., 1969, "Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim., 2, 57.

Mohanta, S., Baitalik, S., Dutta, S.K., Adhikary, B., 1998. Synthesis, Characterization, Magnetic and Electrochemical Studies of Homo- and Hetero-dinuclear Complexes of a Macrocyclic Ligand with Dissimilar Compartments. *Polyhedron*, 17(16), 2669-2677.

Mukhopadhyay, U., Govindasamy, L., Ravikumar, K., Velmurugan, D., Ray, D., 1998. Synthesis and Structural Characterization of a Triply Bridged Copper(II)-Zinc(II) Schiff Base Complex with N,O Coordination. *Inorg. Chem. Commun.*, 1(4), 152-154.

Nakamura, A., Konishi, A. ve 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.

Nesmeyanov, A.N. ve Nesmeyanov, N.A., 1974, "Fundamentals of Organic Chemistry", Mir Published Revised from Russian Edition.

Özcan, E. ve Mirzaoğlu, R., 1988, "Synthesis of Four New Substituted Arylamino-glyoxime and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II) ", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18, 559.

Patai, S., 1970, "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond", p.360, Interscience Publisher, London.

Pascu, M., Andruh, M., Müller, A., Schmidtman, M., 2004. Binuclear Coordination Compounds as Building-Blocks in Designing Polynuclear Complexes. *Polyhedron*, 23, 673–678.

Patel, R.N., Singh, N., Gundla, V.L.N., Chauhan, U.K., 2007. Copper(II) Complexes of Tridentate *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylenetriamine: Superoxide Dismutase and Inhibitory Activity Against Bacteria and Fungi. *Spectrochim. Acta Part A*, 66, 726–731.

Peralta, R.A., Neves, A., Bortoluzzi, A.J., dos Anjos, A., Xavier, F.R., Szpoganicz, B., Terenzi, H., Oliveira, M.C.B., Castellano, E., G.R., Friedermann, Mangrich, A.S., Novak, M.A., 2006. New Unsymmetric Dinuclear Cu(II)Cu(II) Complexes and Their Relevance to Copper(II) Containing Metalloenzymes and DNA Cleavage. *J. Inorg. Biochem.*, 100, 992-1004.

Pfeiffer, P., 1930, "Die Konstitution des Dimethylglyoxim-nickels", Ber., 63, 1811.

Prushan, M.J., Addison, A.W., Butcher, R.J., Thompson, L.K., 2005. Copper(II) Complexes of Tetradentate Thioether-Oxime Ligands. *Inorg. Chim. Acta* 358, 3449-3456.

Rheinboldt, H. und Schmitz-Dumont, O., 1925, "Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids", *Ann. Chem.*, 444, 113.

Rosenthal, M.R., 1973. The Myth of the Non-Coordinating Anion. *J. Chem. Edu.*, 50(5), 331-334.

Sağlam, 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(4), 357- 365.

Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Karaböcek, S., Güner, S., 2004. DNA Hydrolysis by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Ni(II) Complexes of Two Diester-type Ligands. *Monatsh. Chemie*, 135, 1023-1031.

Sanchez, C.O., Bustos, C.J., Alvarado, F.A., Gatica, N., Fernandez, N., 2006. Synthesis and Characterization Of Oligo(azomethine) Hybrids. Part II. *Polymer Bull.*, 57, 505-512.

Sanmartin, J., Bermejo, M.R., Garia-Deibe, A.M., Maneiro, M., Lage, C., Costa-Filho, A.J., 2000. Mono- and Polynuclear Complexes of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with N,N'-bis(-hydroxysalicylidene)-1,3-diamino-2-propanol. *Polyhedron*, 19, 185-192

Sarı, N., Yüzüak, N., 2006. Synthesis and Characterization of Novel Polymeric- Schiff Bases and Their Complexes. *J. Inorg. and Organomet. Poly. and Mat.* 16(3), 259-269.



Sarısaban, S., 1975, "Diaminoglioksim ile Bazı Transition Metallerinin Değişik Gaz Atmosferindeki Reaksiyonları ve Kompleks Formasyonu", Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.

Schrauzer, G.N. ve Windgassen, R.J., 1966, "Alkylcobaloximes and Their Relation to Alkylcobalamines", J. Am. Chem. Soc., 88, 3738.

Serbest, K., Karaböcek, S., Değirmencioğlu, İ., Güner, S., Kormali, F., 2001a. Mono- Di-and Trinuclear Copper(II) Dioxime Complexes; 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino)ethylamino]ethylimino}butan-2-one oxime. Transition Met. Chem., 26(4-5), 375-379.

Serbest, K., Çolak, A., Güner, S., Karaböcek, S., Kormali, F., 2001b. Copper(II)- Manganese(II) Complexes of 3,3'-(1,3-propanediyl-diimine)bis-(3-methyl-2-butanone)dioxime with Superoxide Dismutase-Like Activity. Transition Met. Chem., 26, 625-629.

Serin, S. ve Bekaroğlu, Ö., 1983, "Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino) Imidazoline" Z. Anorg. Allg. Chem., 496, 197.

Sevindir, H.C. ve Mirzaoğlu, R., 1992, " Synthesis and Complex Formation of Four New Unsymmetrical vic-Dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 22(6), 851.

Shauib, N.M., Elassar, A.Z.A., El-Dissouky, A., 2006. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) Complexes with the Polydentate Chelating Ligand 4,4'-[1,4-phenylenedi(nitrilo)dipente-2-one]. Spectrochim. Acta Part A, 63, 714–722.

Silver, S.L. ve Lowy, A., 1934, "Friedel-Crafts Type Reactions on Biphenyl", J. Am. Chem. Soc., 56, 2429.

Silverstein, R.M., Bassler, C.G. and Morrill, T.C., 1974, "Spectrometric Identificati- on of Organic Compounds", p.159-229, John Wiley, USA.

Smith, P.A.S, 1966, "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol 2, p. 29-40, Benjamin, New York.

Steinborn, D., Rausch, M., Bruhn C., 1998. An Unusual Selective Reduction of an Oxime into an Imine Group in Halogenomethyl Rhodoximes. J. Organomet. Chem., 1998, 561, 191-197.

Tan, N. ve Bekaroğlu, Ö., 1983, "Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acetonaphthylene Dione Dioxime and Comparison with B<sub>12</sub> Model Compounds", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 667.

Thomas, C.A., 1941, "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry", p. 77-104, Reinhold Publishing Corporation, New York. Thornton, D.A., 1967, "Studies on Complexes and Ligands, Part 3.", J. S. Afr. Chem. Inst., 20, 123.

Tschugaeff, L., 1907, "Über Kobalti-dioximine", Ber., 40, 3498.

Tümer, M., Köksal, H., Şener, M.K. ve Serin, S., 1999, "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes derived from Tridentate Schiff Base Ligands", Transition Met.Chem., 24, 414.

Tüzün, C., 1999, "Organik Reaksiyon Mekanizmaları", 3.Baskı, Sayfa 331, Palme Yayıncılık, Ankara.

Uçan, S.Y., Mercimek, B., 2005. Synthesis and Characterization of Tetradentate N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff Base Ligands and Their Transition Metal Complexes. Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.,35, 197-201.

Uçan, H.İ. ve Mirzaoğlu, R., 1990, "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical *vic*-Dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437.

Ungnade<sup>1</sup>, H.E., Fritz, B. ve Kissinger, L.W., 1963, "Structure and Physical Properties of Glyoximes", Tetrahedron, 19, 235.

Ungnade<sup>2</sup>, H.E., Kissinger, L.W., Narath, A. ve Barham, D.C., 1963, "The Structure of Amidoximes II. Oxamidoxime", J. Org. Chem., 28,134.

Vicente, M., Lodeiro, C., Adams, H., Bastida, R., de Blas, A., Fenton, D.E., Macias, A., Rodriguez, A., Rodriguez-Blas, T., 2000. Synthesis and Characterization of Some Metal Complexes with New Nitrogen–Oxygen Donor Macrocyclic Ligands – X-ray Crystal Structures of a 26-Membered Reduced Monoprotonated Macrocyclic and a 20-Membered Pendant-Arm Schiff-Base Macrocyclic Cadmium(II) Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* 5, 1015-1024

Wang, X.W., Zheng Y.Q., 2007. A Dinuclear Copper(II) Complex and a Zigzag Chain Iron(II) Polymer Based on the 4-Antipyrine Derived Schiff Base Ligands: The Hydroxylation and Redox Occurred Under the Solvothermal Conditions. *Inorg. Chem. Commun.*, 10, 709-712.

Weiland, H., 1907, "Über Acethydroxamsaurechlorid", *Ber.*, 40, 1667.

Xu, G.J., Yan, S.P., Liao, D.Z., Jiang, Z.H., Cheng, P., 2005. A New Schiff Base Copper (II) Complex: Bis[N-(4-hydroxysalicylidene)-N',N'-2,2-diethylethylenediamine-K<sup>-</sup>-N,O]bis[(oxalato-K<sup>-</sup>O,O')copper(II)]dihydrate. *Acta Crystallogr.*, E61, 933-935.

Zhan, S., Yuan, C., 1999. Synthesis, Electrochemical and an E.S.R Study of Heterodinuclear M(II)Zn(II) (M=Cu, Ni, and VO) Complexes of Asymmetric Macrocyclic Ligands Made from 2,6-Diacetyl-4-methylphenol. *Transition Met. Chem.*, 24, 277-281.

Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H., 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 663.

Zsako, J., Nagy, L., Varhelyi, Cs. Novak, Cs. ve Lovasz, E., 1998, "On The Oximine Complexes Of The Transition Metals", *J. Thermal Anal.*, 53, 421.1

## 8. EKLER

Bu bölümde sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri, element analiz sonuçları, FT-IR değerleri ve spektrumları,  $^1\text{H}$  NMR değerleri ve spektrumları,  $^{13}\text{C}$  NMR değerleri ve spektrumları verilmiştir.

**Çizelge 8.1.** Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve element analiz sonuçları

Bileşikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %				
					C	H	N	Metal Cu Mn	
[C <sub>44</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> KD	-	Sarı	182	89	66.00 (66.13)	4.88 (4.92)	12.25(12.40)	-	-
[C <sub>44</sub> H <sub>41</sub> N <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cu Cl <sub>4</sub> ] [Cu(KD)]	1.79	Koyu Kahve	198*	77	48.86 (48.98)	3.79 (3.87)	9.07 (9.16)	5.88 (5.97)	-
[C <sub>68</sub> H <sub>53</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] [Cu(KD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,76	Kahverengi	215*	53	54.40 (54.53)	3.53 (3.58)	10.27 (10.34)	8.47 (8.54)	-
[C <sub>68</sub> H <sub>53</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> CuMnCl <sub>4</sub> ] [Cu(KD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,64	Kahverengi	263*	44	54.71 (54.87)	3.55 (3.59)	10.32 (10.41)	4.26 (4.28)	3.68 (3.70)
[C <sub>46</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ] H <sub>2</sub> TD	-	Sarı	165	81	72.72 (72.84)	5.93 (5.97)	12.91 (12.98)	-	-
C <sub>46</sub> H <sub>47</sub> N <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cu Cl <sub>2</sub> ] [Cu(TD)]	1.80	Koyu Kahve	188*	73	58.75 (58.84)	5.00 (5.12)	10.43 (10.54)	6.76 (6.84)	-
[C <sub>70</sub> H <sub>59</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(TD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,82	Açık Yeşil	200*	67	57.57 (57.64)	4.04 (4.07)	10.55 (10.67)	8.71 (8.78)	-
[C <sub>70</sub> H <sub>59</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(TD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,93	Açık Yeşil	>300	45	57.91 (57.99)	4.07 (4.09)	10.62 (10.65)	4.38 (4.46)	3.79 (3.82)
[C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> KP	-	Açık Sarı	194	91	66.93 (66.99)	4.67 (4.74)	10.89 (10.95)	-	-
[C <sub>43</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>13</sub> CuCl <sub>4</sub> ] [Cu(KP)]	1.78	Kahverengi	195*	58	49.07 (49.16)	3.61 (3.67)	7.99 (8.11)	6.04 (6.11)	-
[C <sub>67</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] [Cu(KP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,94	Kahverengi	206*	50	54.58 (54.65)	3.53 (3.56)	9.50 (9.58)	8.63 (8.71)	-
[C <sub>67</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> CuMnCl <sub>4</sub> ] [Cu(KP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,41	Kahverengi	252*	42	54.90 (54.99)	3.55 (3.58)	9.56 (9.62)	4.34 (4.40)	3.75 (3.78)
[C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ]H <sub>2</sub> TP	-	Açık Sarı	179	86	73.97 (74.03)	5.75 (5.78)	11.51 (11.57)	-	-

**Çizelge 8.1 (devam)**

[C <sub>45</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>13</sub> CuCl <sub>2</sub> ] [Cu(TP)]	1,77	Kahverengi	188*	68	53.44 (53.52)	4.35 (4.43)	8.31 (8.39)	6.29 (6.36)	-
[C <sub>71</sub> H <sub>64</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(TP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,78	Açık Yeşil	193*	65	58.27 (58.39)	4.38 (4.44)	9.58 (9.63)	8.69 (8.75)	-
[C <sub>71</sub> H <sub>64</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(TP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,63	Kahverengi	>300	47	58.62 (58.70)	4.40 (4.46)	9.63 (9.69)	4.37 (4.43)	3.78 (3.86)

**Çizelge 8.2.** Ligandların ve bunların metal komplekslerinin karakteristik FT IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

<b>Bileşikler</b>	<b>O-H</b>	<b>N-H</b>	<b>C=N(imin)</b>	<b>C=N(oksım)</b>	<b>N-O</b>	<b>C-N</b>	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>M-O</b>	<b>M-N</b>
H <sub>2</sub> KD	3265s	3390s	1648s	1600s	1363m	1502s	-	-	-
[Cu(KD)]	3501s	3380s	1645s	1602s	1365m	1500s	-	532	423w
[Cu(KD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3503b	3386s	1646s	1599s	1405m	1486s	1088s, 1180w 625w	535w	426w
[Cu(KD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3506b	3388s	1638s	1567m	1402m	1480m	1082w, 1180w 616w	517w	417w
H <sub>2</sub> TD	3232b	3381m	1666s	1601s	1376m	1517s	-	-	-
[Cu(TD)]	3502s	3325s	1648s	1600m	1395m	1515s	-		
[Cu(TD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3517b	3326s	1650s	1602m	1397m	1505s	1108s, 1143w 627w	518w	423w
[Cu(TD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3509b	3375s	1651s	1602m	1425m	1515m	1108s, 1143m 626w	526w	427w
H <sub>2</sub> KP	3216b	3381m	1665s	1602s	1378m	1515s	-	-	-
[Cu(KP)]	3501s	3324s	1649s	1602m	1396m	1517s	-	527w	
[Cu(KP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3515b	3332m	1652s	1597s	1406m	1488s	1090s, 1187w 626w	526w	419w
[Cu(KP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3516b	3398s	1637s	1566s	1403m	1485m	1087s, 1145m 623w	515w	418w

**Çizelge 8.2 (devam)**

H <sub>2</sub> TP	3233b	3378m	1666s	1600s	1376m	1518s	-	-	-
[Cu(TP)]	3503s	3326s	1648s	1601m	1398m	1516s	-	525w	424w
[Cu(TP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3509b	3315m	1652s	1601s	1397m	1517s	1109s, 1144w 625w	523w	420w
[Cu(TP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3514b	3368w	1655w	1593w	1423s	1514s	1097s, 1145w 626s	514s	419w

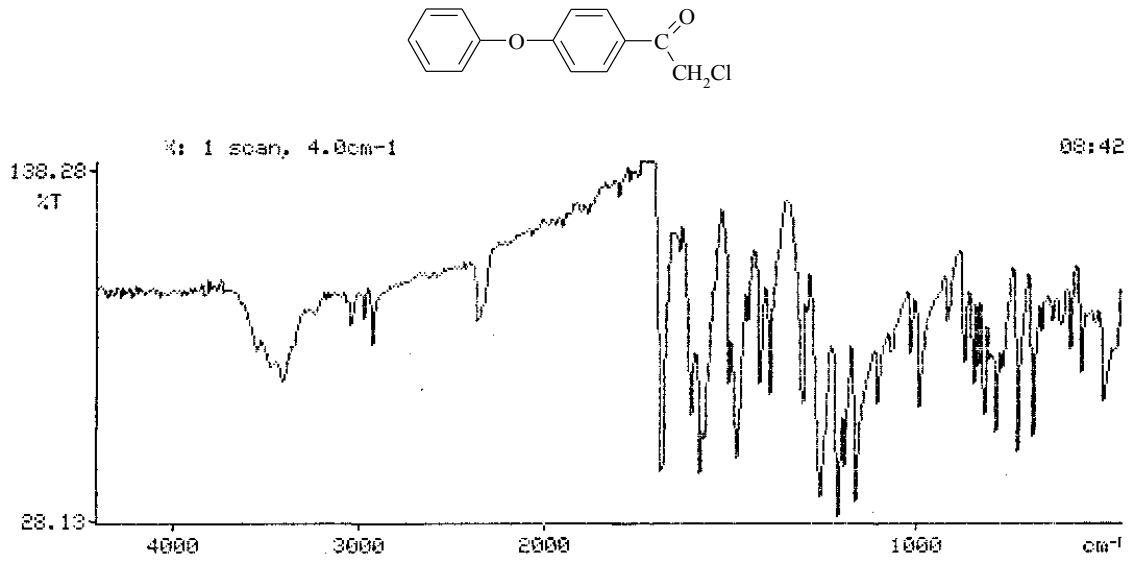


**Çizelge 8.3.** Ligandların  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri  $\delta(\text{ppm})$

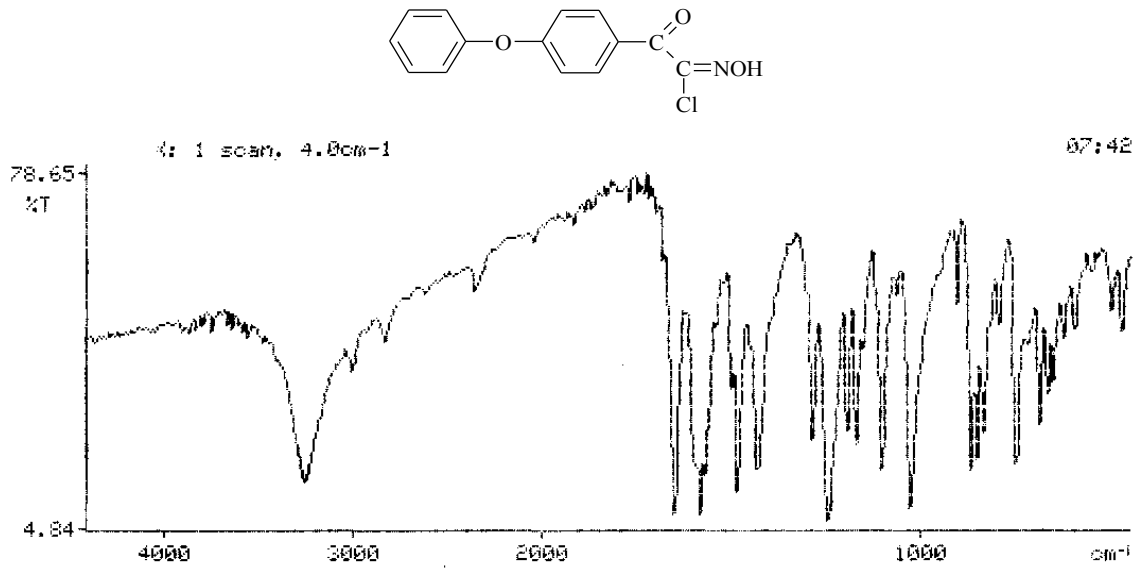
Bileşikler	C-H(aromatik)	C-H(alifatik)	N-H	O-H(oksım)
H <sub>2</sub> KD	7,19-7,83 (m,26H)	1,32 (t,4H) 2,41 (t,4H)	6,24 (s,1H) 6,84 (s,2H) (Ar-NH-)	8,25 (s,2H)
H <sub>2</sub> TD	7,13-7,98 (m,26H)	2,47 (s,6H) (Ar-CH <sub>3</sub> ) 1,04 (t,4H) 1,47 (t,4H)	6,53 (s,1H) 6,96 (s,2H) (Ar-NH-)	8,19 (s,2H)
H <sub>2</sub> KP	7,18-7,76 (m,26H)	0,89 (p,2H) 1,32 (t,4H)	6,80 (s,2H)	8,18 (s,2H)
H <sub>2</sub> TP	7,13-7,75 (m,26H)	2,36 (s,6H) (Ar-CH <sub>3</sub> ) 0,86 (p,2H) 1,29 (t,4H)	6,79 (s,2H)	8,16 (s,2H)

**Çizelge 8.4.** Ligandların  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri  $\delta$ (ppm)

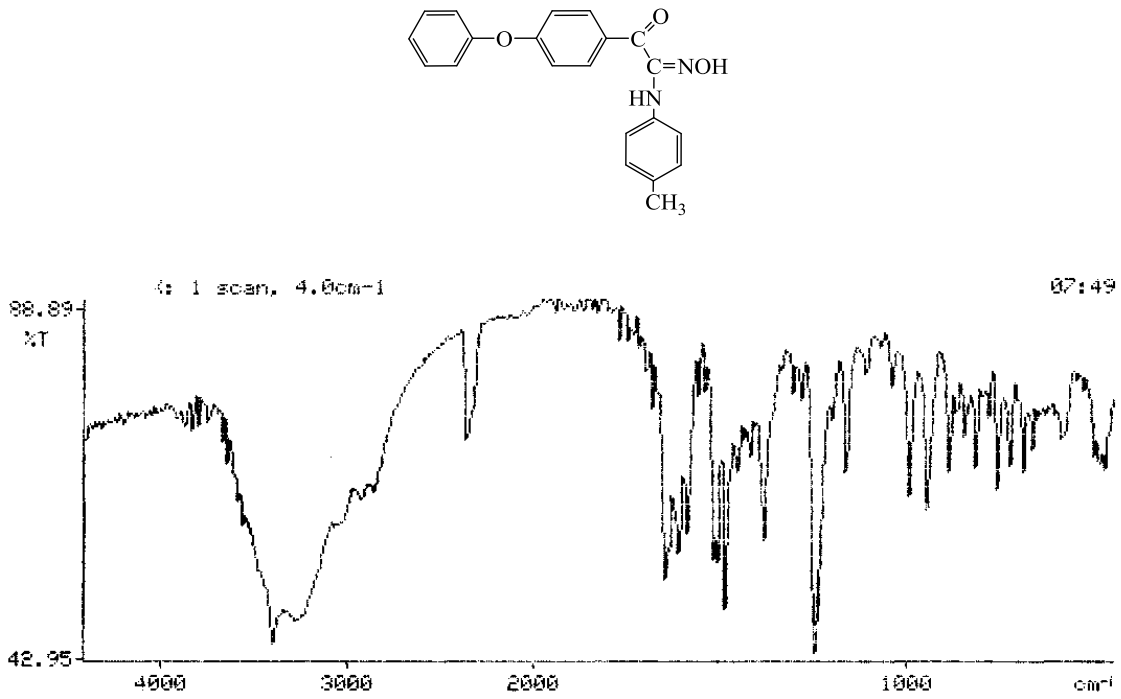
Bileşikler	C(aromatik)	C(alifatik)	C(imin)	C(oksım)
H <sub>2</sub> KD	122,37-146,15	46,17 56,78	186,13	148,33
H <sub>2</sub> TD	120,89-146-65	20,74 (Ar-CH <sub>3</sub> ) 46,82 57,08	186,42	149,22
H <sub>2</sub> KP	121,49-146,66	12,25 54,76	186,27	148,13
H <sub>2</sub> TP	119,88-146,53	20,72 (Ar-CH <sub>3</sub> ) 11,96 57,83	186,51	149,10



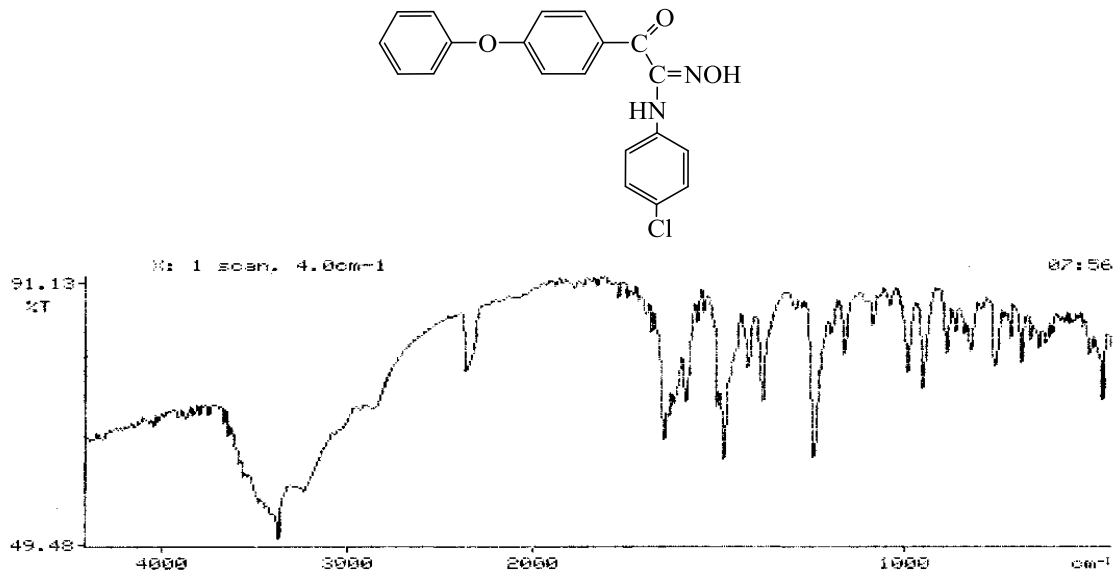
Şekil 8.1 4-(kloroasetil)difenileter'in FT-IR Spektrumu



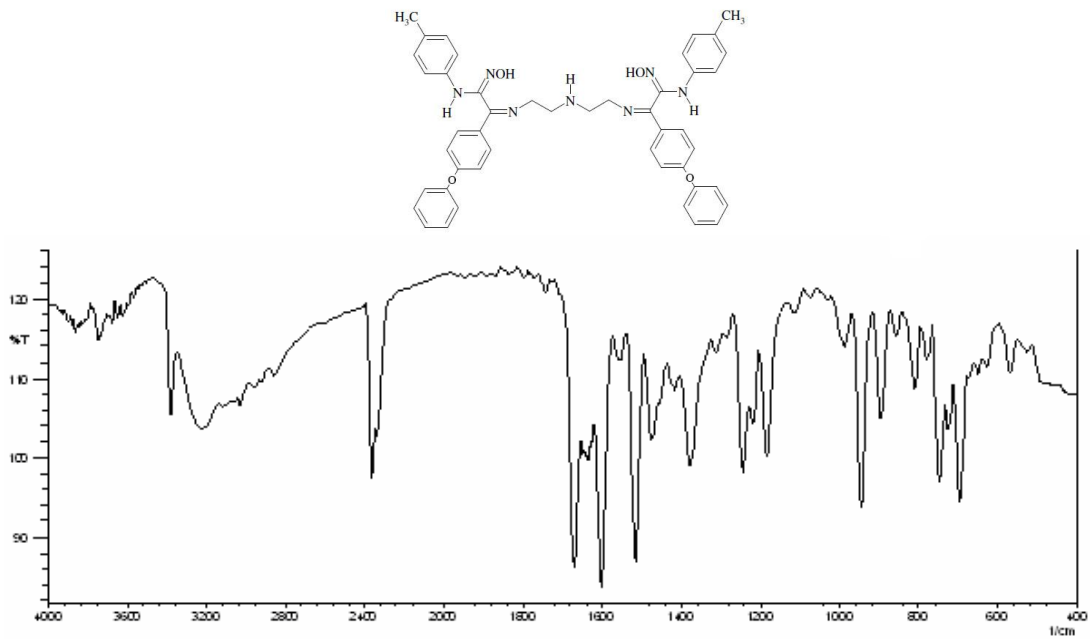
Şekil 8.2 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün FT-IR Spektrumu



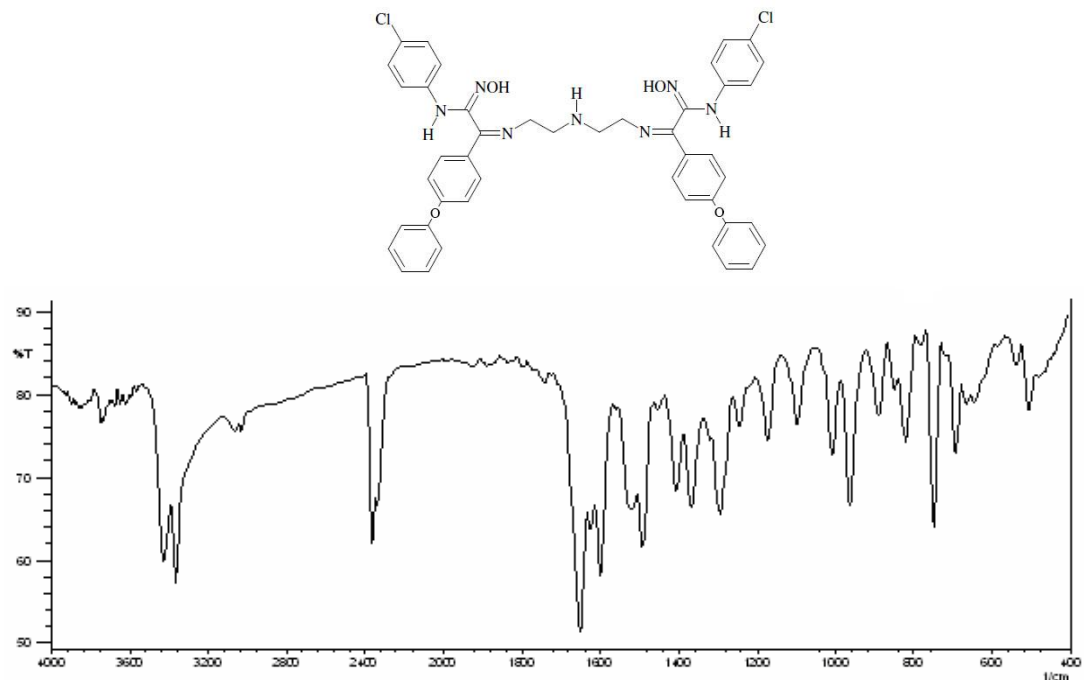
**Şekil 8.3.** 1-(4-Fenoksifenil)-2-(4-metilfenilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon'un FT-IR Spektrumu



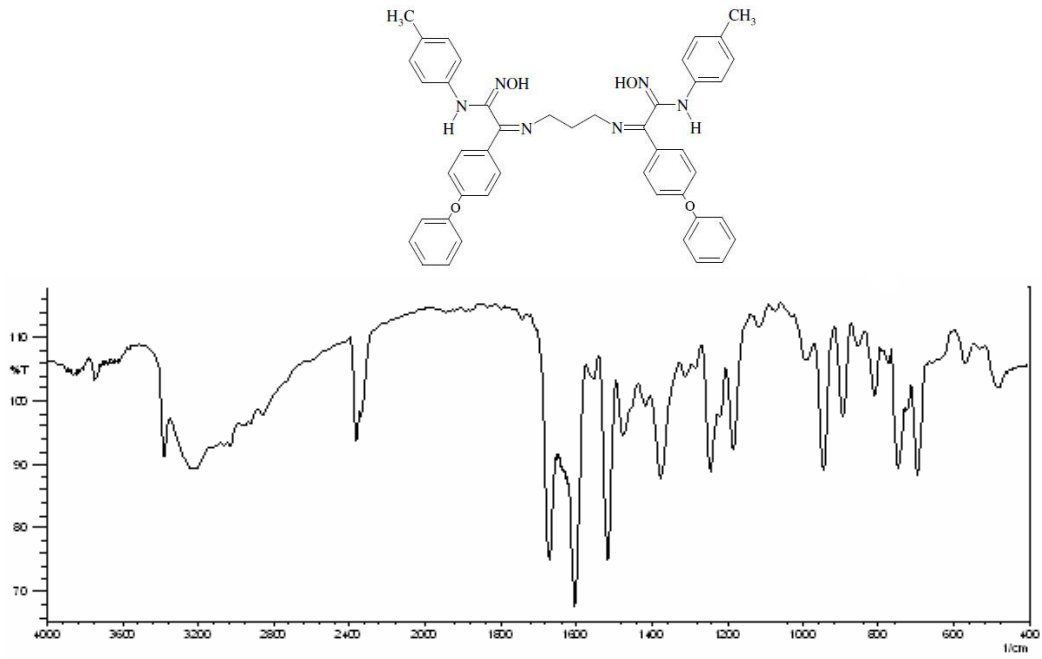
**Şekil 8.4.** 1-(4-Fenoksifenil)-2-(4-klorofenilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon FT-IR Spektrumu



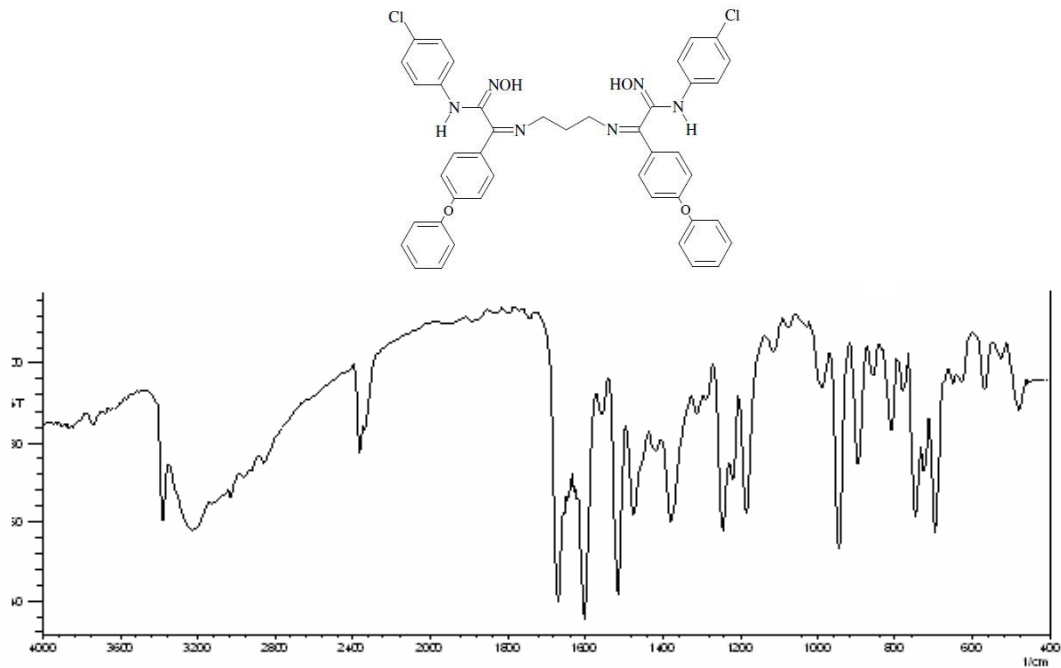
**Şekil 8.5.** *N,N''*-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in (H<sub>2</sub>TD) FT-IR Spektrumu



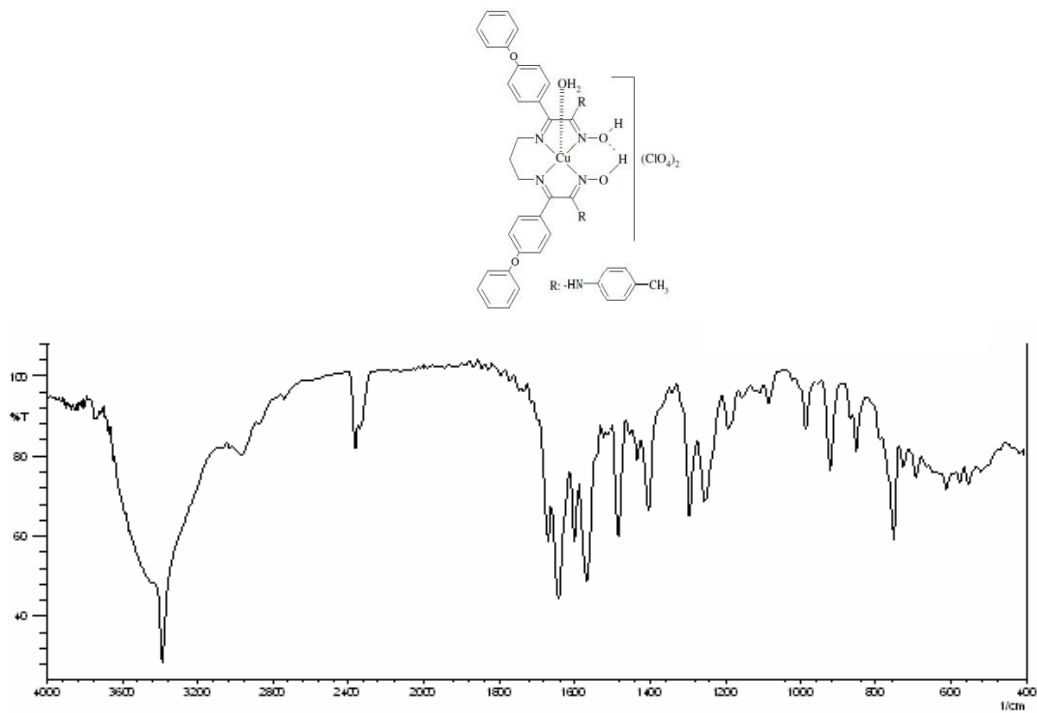
**Şekil 8.6.** *N,N''*-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in (H<sub>2</sub>KD) FT-IR Spektrumu



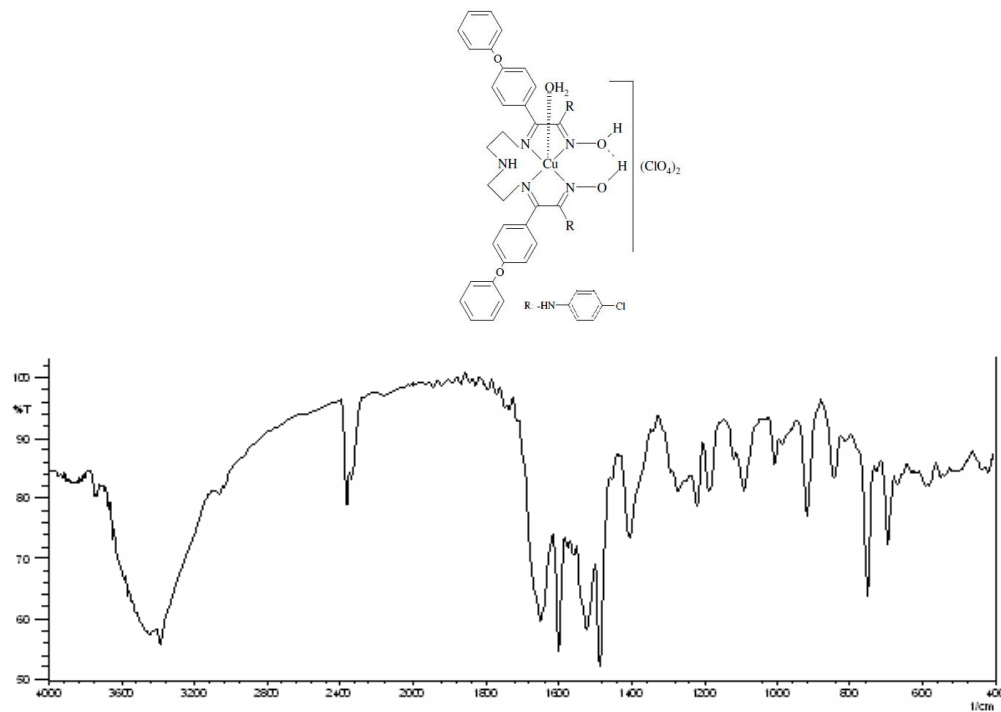
**Şekil 8.7.** N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>TP) FT-IR Spektrumu



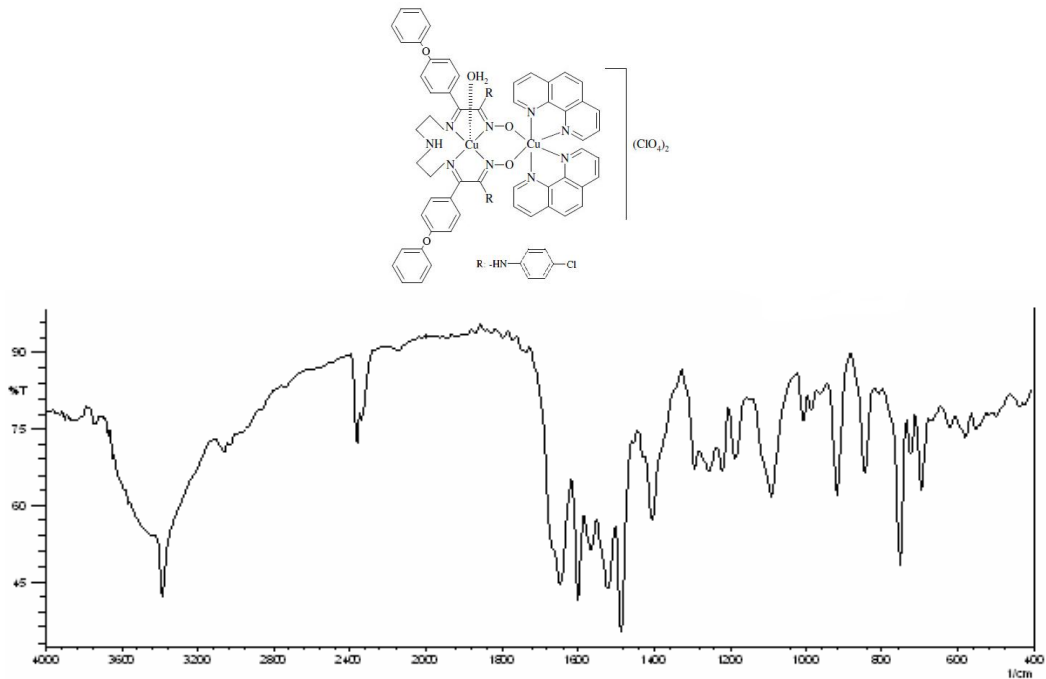
**Şekil 8.8.** N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>KP) FT-IR Spektrumu



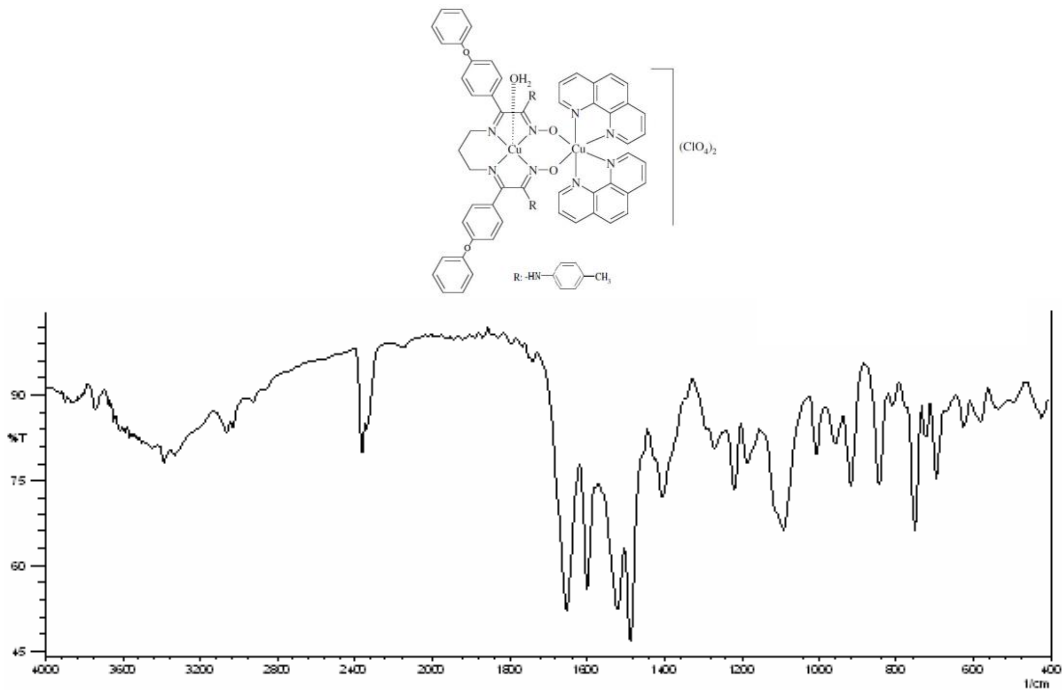
**Şekil 8.9.** N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-metilanilino)-1 etiliden]-1,3-propandiamin'ın  $\{[\text{Cu}(\text{TP})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



**Şekil 8.10.** N,N''-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]diethylentriamin'ın  $\{[\text{Cu}(\text{KD})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu

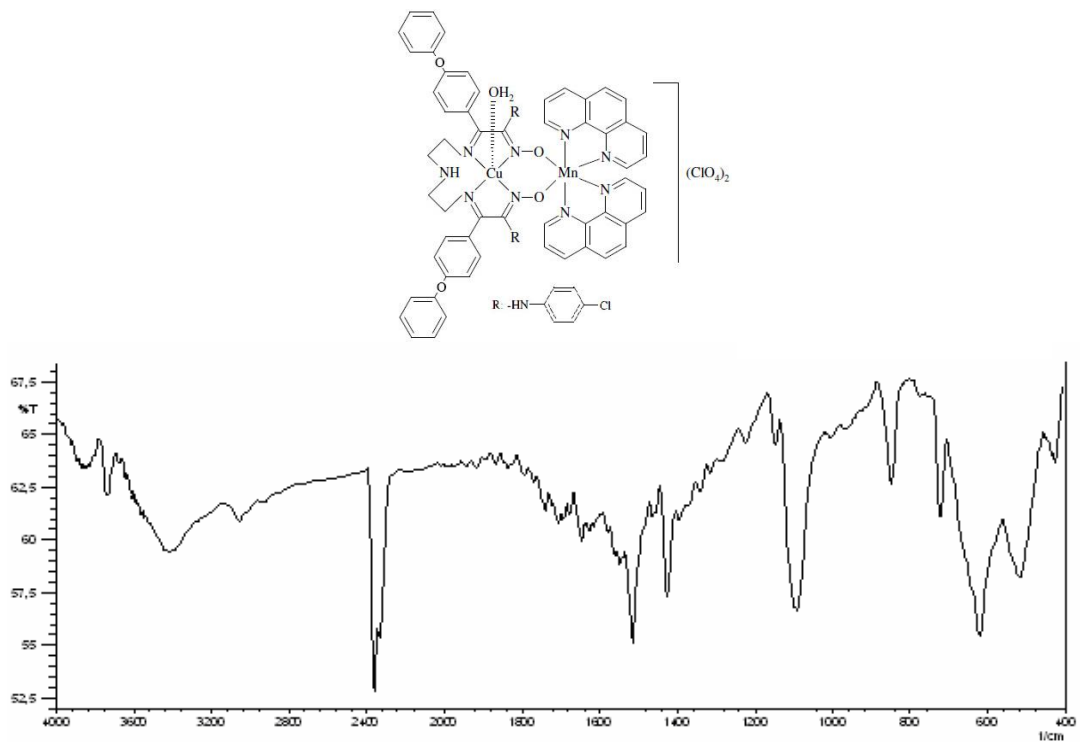


**Şekil 8.11.**  $N,N'$ -bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-chloroanilino)-1-etiliden] dietilentriamin'in  $\{[\text{Cu}(\text{KD})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu

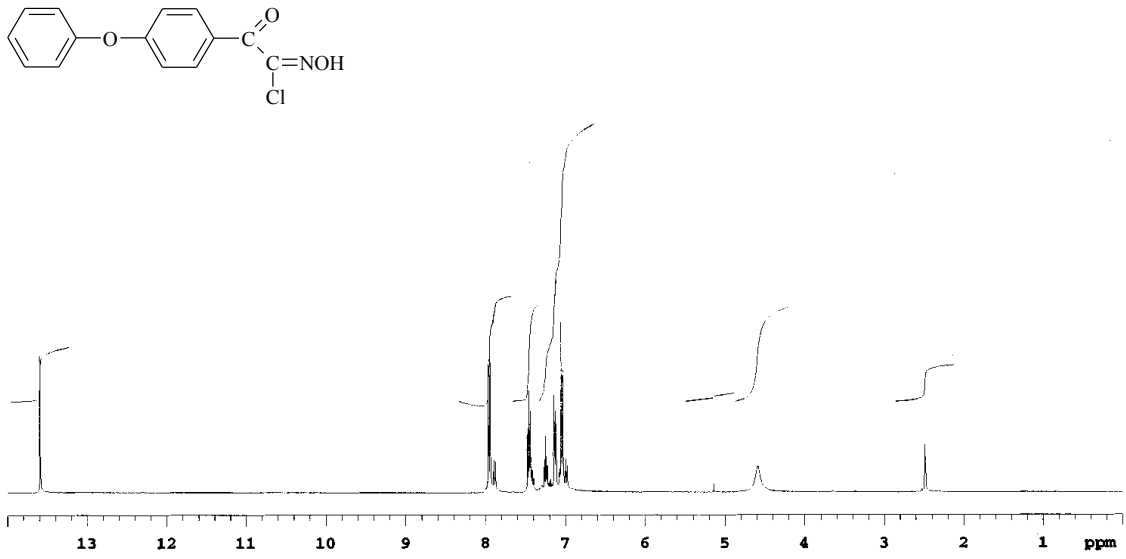


**Şekil 8.12.**  $N,N'$ -bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-metilanilino)-1-etiliden] - 1,3- propandiamin'in  $\{[\text{Cu}(\text{KP})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu

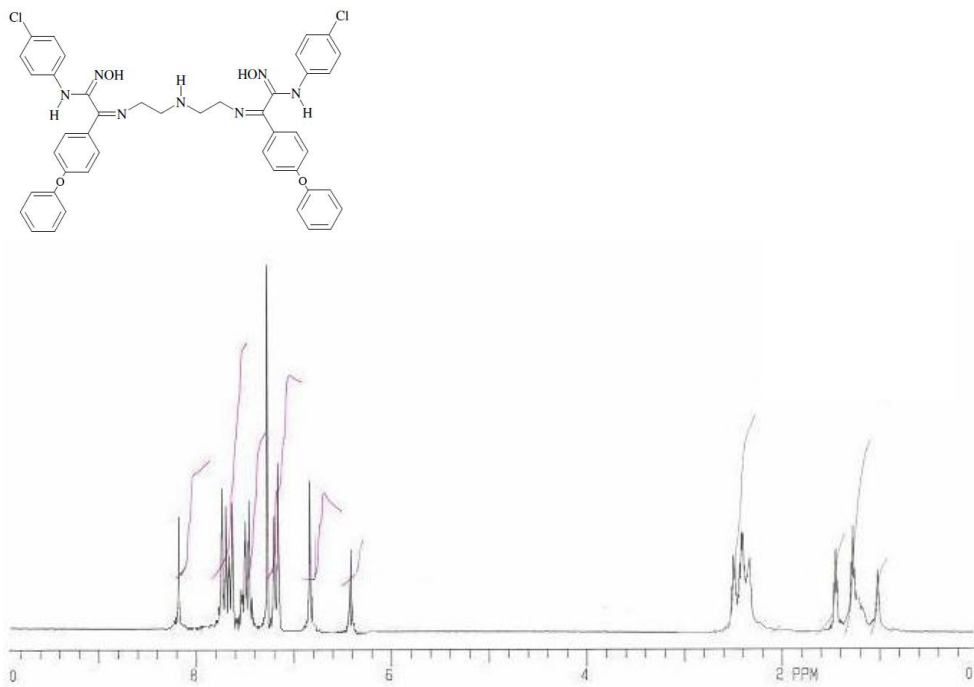




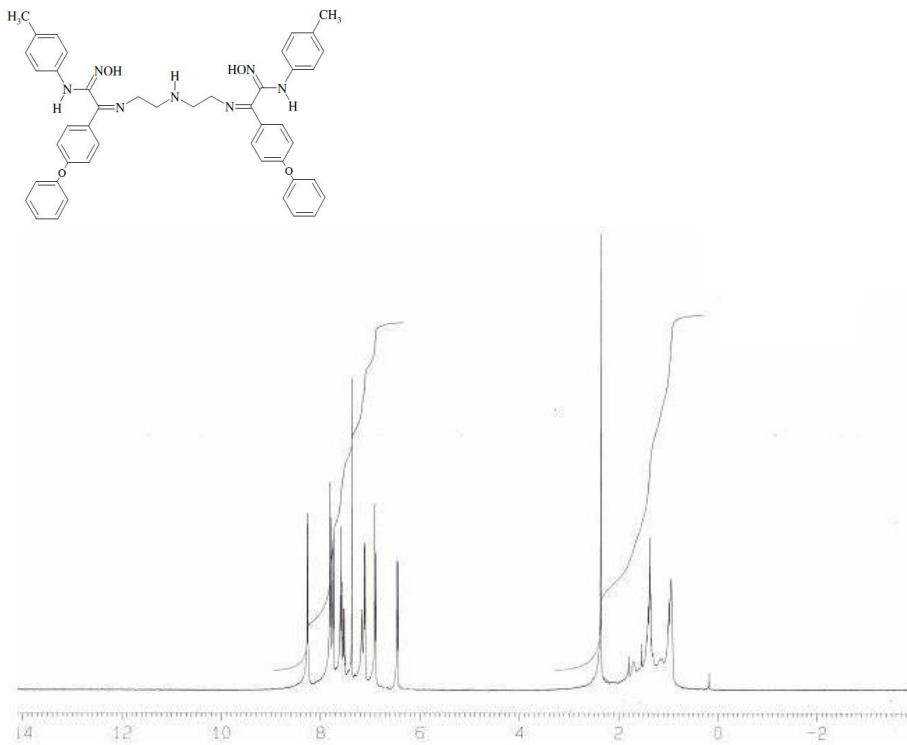
**Şekil 8.13.** N,N'-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3- propandiamin'in  $\{[\text{Cu}(\text{KP})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



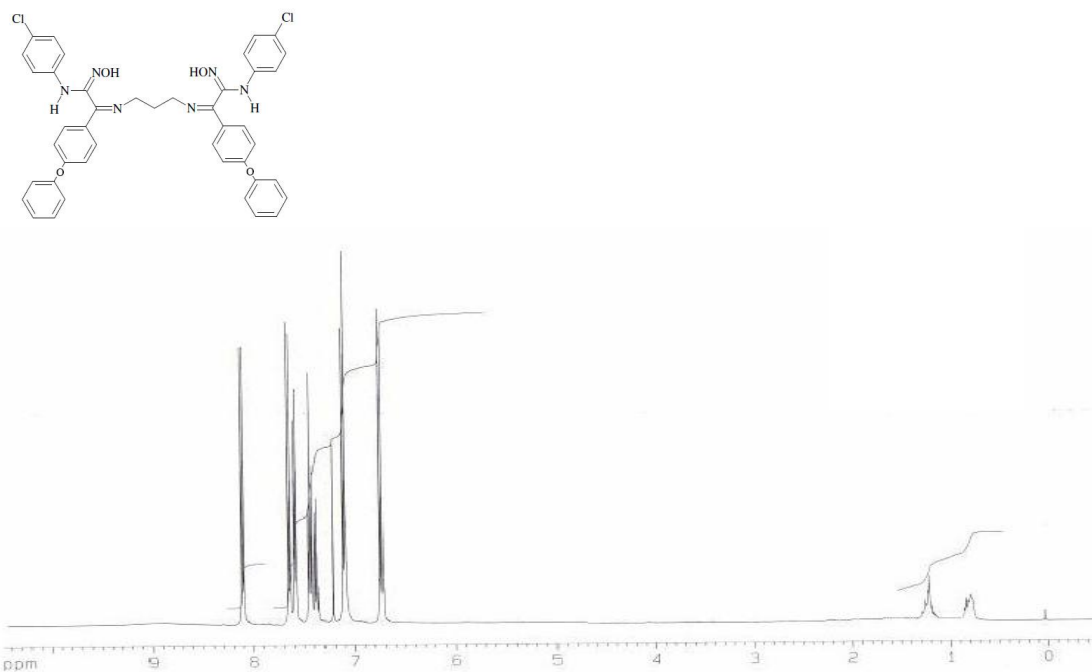
Şekil 8.14. 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



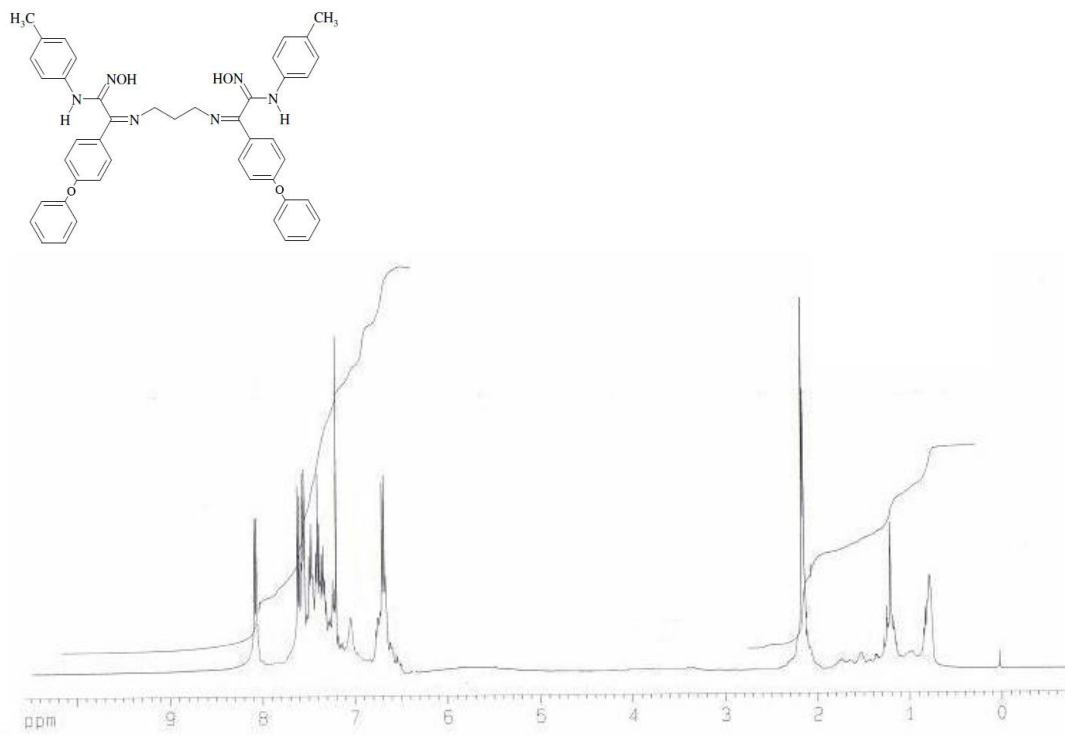
Şekil 8.15. *N,N''*-bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etilden]dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>KD) <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



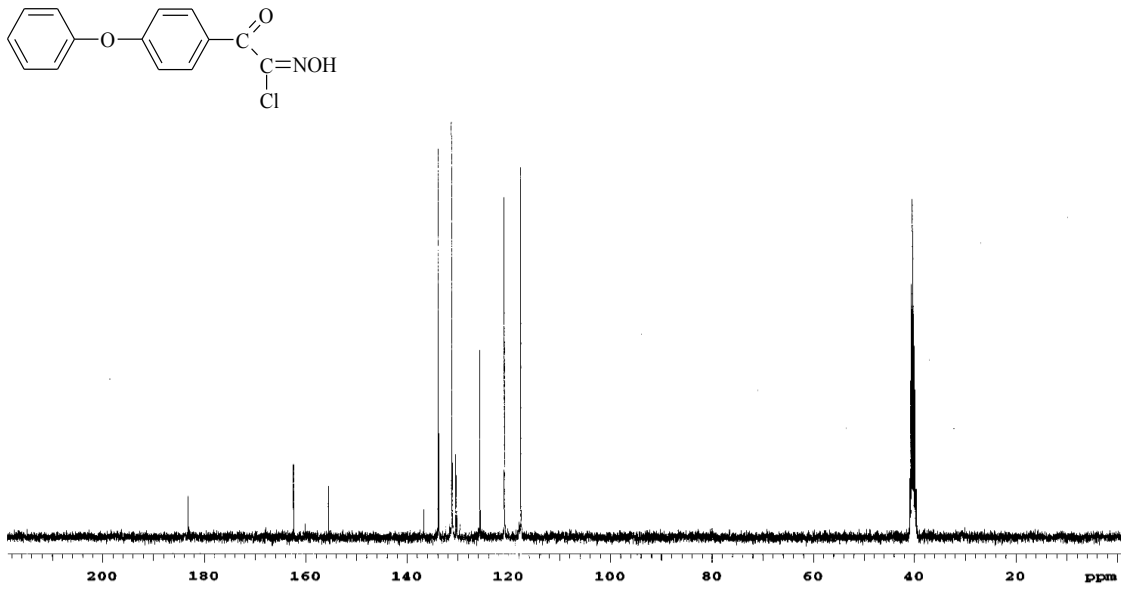
**Şekil 8.16.**  $N,N''$ -bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>TD) <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



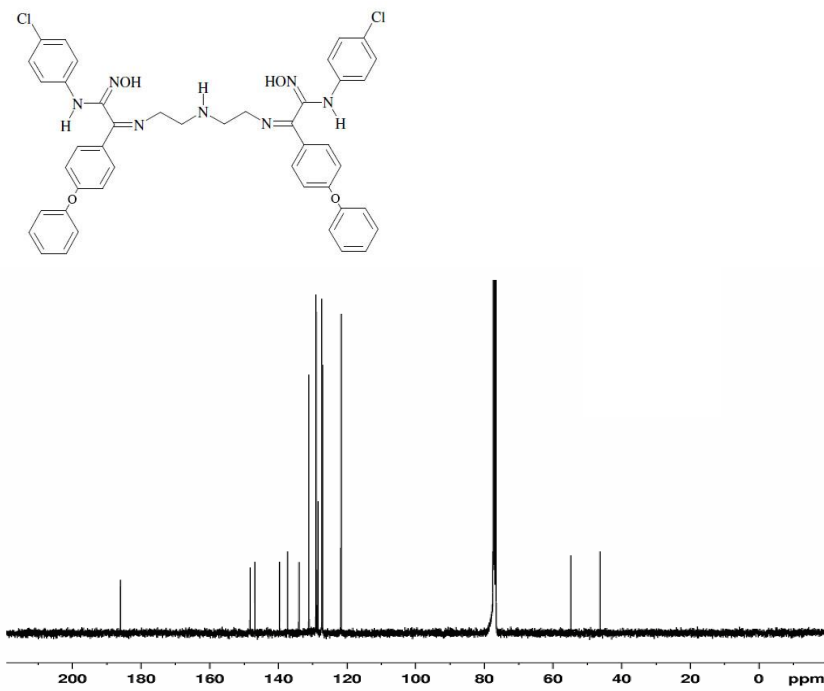
**Şekil 8.17.**  $N,N'$ -bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>KP) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



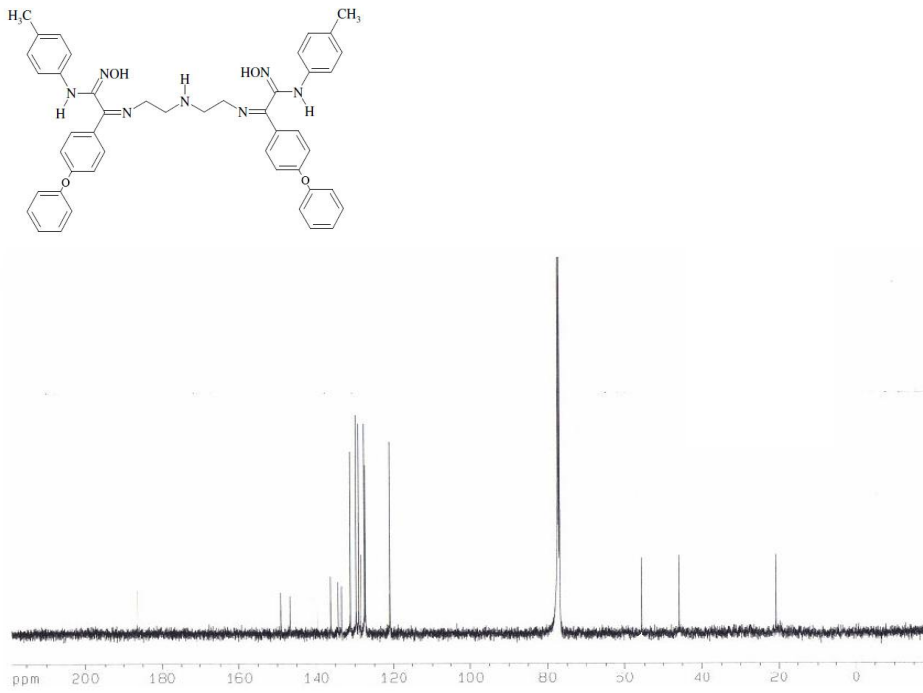
**Şekil 8.18.**  $N,N'$ -bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in ( $\text{H}_2\text{TP}$ )  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



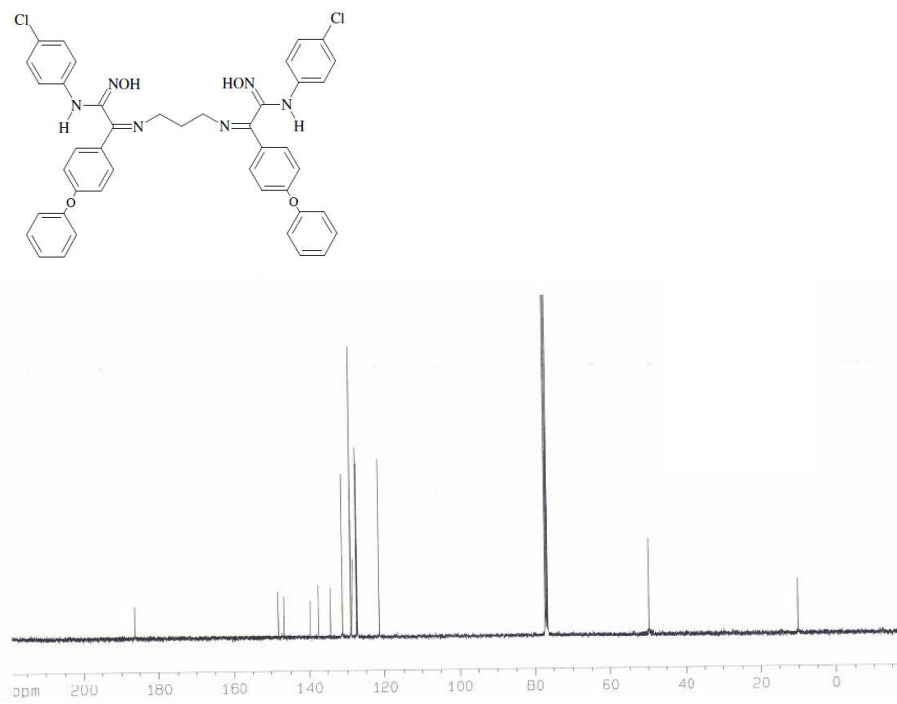
Şekil 8.19. 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



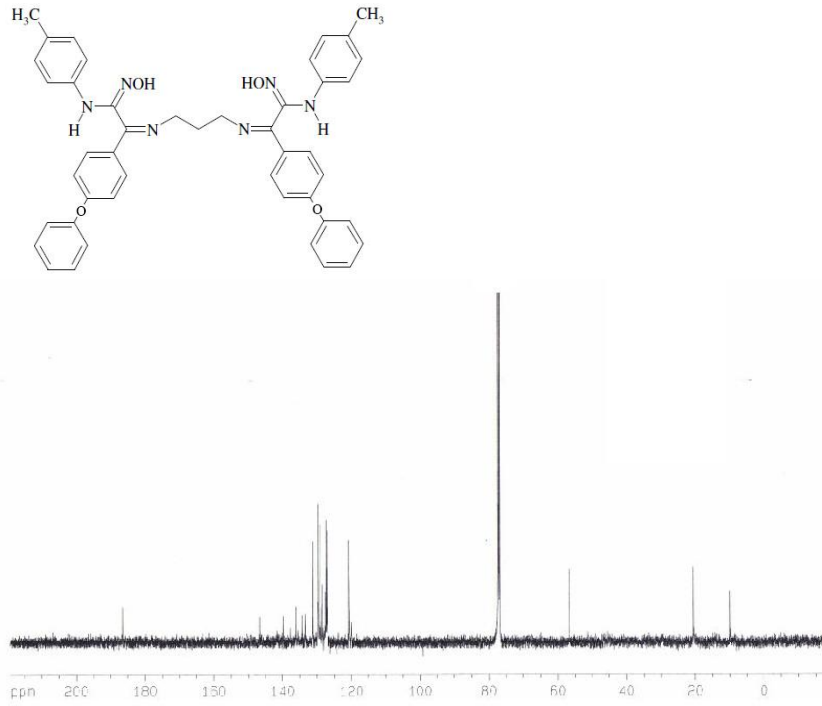
Şekil 8.20.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in ( $\text{H}_2\text{KD}$ )  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



**Şekil 8.21.**  $N,N''$ -bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-di-etiltri-aminin'in ( $H_2TD$ ) <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



**Şekil 8.22.**  $N,N'$ -bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propan-di-aminin'in ( $H_2KP$ ) <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



**Şekil 8.23.**  $N,N'$ -bis[1-(4-fenoksifenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in ( $\text{H}_2\text{TP}$ )  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

6 Ekim 1981 yılında Konya – Ilgın – Yukarı Çiğil’de doğan Aydın ARILIK İlkokulu Ilgın Mehmet Akif Ersoy İlkokulunda, ortaokulu Ilgın Fatih Ortaokulunda, liseyi ise Ilgın Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümünde tamamladıktan sonra, 1999 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Öğretmenliğini kazandı ve 2004 yılında başarıyla mezun oldu.

2004–2010 yıllarında Dershane öğretmenliği yaptı. 2010 yılı Ekim ayından buyana Ilgın Belediyesi’nde memur olarak çalışan Aydın Arılık evli ve 2 çocuk babasıdır.