

T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI *vic*-DİOKSİMLERİN SENTEZİ VE BUNLARIN
MANGAN(II) METAL KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS

Raziye Eylem ESEN
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gazi İREZ

HAZİRAN 2002

MUĞLA

TUTANAK

Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün/...../..... tarih ve/..... sayılı toplantısında oluşturulan jüri, Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinin/..... maddesine göre Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Raziye Eylem ESEN'in "Bazı *vic*-Dioksimlerin Sentezi Ve Mangan(II) Metal Komplekslerinin İncelenmesi" adlı tezini incelemiş ve aday/...../..... tarihinde saat jüri önünde tez savunmasına alınmıştır.

Adayın kişisel çalışmaya dayanan tezini savunmasından sonra dakikalık süre içinde gerek tez konusu, gerekse tezin dayanağı olan anabilim dallarından sorulan sorulara verdiği cevaplar değerlendirilerek tezin yeterli olduğuna oy birliği ile karar verildi.

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gazi İREZ

Üye

Üye

Üye

YEMİN

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “**Bazı vic-Dioksimlerin Sentezi ve Mangan(II) Metal Komplekslerinin İncelenmesi**” adlı çalışmanın, tarafımdan bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin kaynaklarda gösterilenlerden oluştuğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanmış olduğumu doğrularım.

07.06.2002

Raziye Eylem ESEN

YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU DÖKÜMANTASYON MERKEZİ
TEZ VERİ GİRİŞ FORMU

YAZARIN

Soyadı : ESEN

Adı : Raziye Eylem

Kayıt No :

TEZİN ADI

Türkçe : Bazı *vic*-Dioksimlerin Sentezi ve Bunların Mangan(II) Komplekslerinin İncelenmesi

Y. Dil : Some Synthesis of *vic*-dioximes and Investigation of Complexes with Manganese (II).

TEZİN TÜRÜ:

Yüksek Lisans

Doktora

Sanatta Yeterlik

●

○

○

TEZİN KABUL EDİLDİĞİ

Üniversite : Muğla Üniversitesi

Fakülte : Fen Edebiyat Fakültesi

Enstitü : Fen Bilimleri Enstitüsü

Diğer Kuruluşlar :

Tarih :2002

TEZ YAYINLANMIŞSA

Yayımlanan :

Basım Yeri :

Basım Tarihi:

ISBN :

TEZ YÖNETİCİSİNİN

Soyadı Adı : İREZ Gazi

Ünvanı : Prof. Dr.

.

TEZİN YAZILDIĞI DİL: Türkçe

TEZİN SAYFA SAYISI:

TEZİN KONUSU (KONULARI):

- 1) vic-Dioksimler
- 2)
- 3)

TÜRKÇE ANAHTAR KELİMELER

- 1) vic-Dioksimler
- 2) kompleks
- 3) mangan(II)

İNGİLİZCE ANAHTAR KELİMELER

- 1) vic-Dioximes
- 2) complexes
- 3) mangan(II)

- 1) Tezimden fotokopi yapılmasına izin vermiyorum.
- 2) Tezimden dipnot gösterilmek şartıyla bir bölümünün fotokopisi alınabilir.
- 3) Kaynak gösterilmek şartıyla tezimin tamamının fotokopisi alınabilir.

Raziye Eylem ESEN

Yazarın İmzası:

Tarih:

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Muğla Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı öğretim üyesi Prof. Dr. Gazi İREZ yönetiminde yapılarak, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tezimi yöneten ve çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Gazi İREZ'e saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca çalışmalarım boyuca bana emeği geçen Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜP'e ve kimya bölümü öğretim üyesi, değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında madden ve manen her zaman yanımda olan sevgili eşime ve hayatımın tüm safhalarında desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Raziye Eylem ESEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
TABLolar DİZİNİ	VI
1 GİRİŞ.....	1
1.1 OKSİMLER VE OKSİMLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	1
1.2 OKSİMLERİN ADLANDIRILMASI.....	2
1.3 OKSİMLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	4
1.4 OKSİMLERİN ELDESİ	9
1.5 OKSİMLERİN REAKSİYONLARI.....	12
1.6 OKSİMLERİN KOMPLEKSLERİ.....	19
1.7 OKSİMLERİN KULLANIM ALANLARI	29
1.8 MANGAN (II) ELEMENTİ-ÖZELLİKLERİ VE KOMPLEKSLERİ.....	30
2 MATERYAL.....	33
2.1 Çalışmanın Amacı	33
2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
2.3 Kullanılan Aletler	33
3 YÖNTEM.....	34
3.1 LİGANDLARIN SENTEZİ	34
3.1.1 <i>amphi</i> -Kloroglioksim Sentezi.....	34
3.1.2 <i>anti</i> - Kloroglioksim Sentezi.....	34
3.1.3 Klorofenilglioksim Sentezi	35
3.1.4 Fenilaminofenilglioksim (AFGH ₂) Sentezi.....	37
3.1.5 Benzilaminofenilglioksim (BAFGH ₂) Sentezi.....	37
3.1.6 N- (2-Piridil)aminoglioksim (PYGH ₂) Sentezi	38
3.1.7 N- (4-Metil-2-Piridil)aminoglioksim (MPYGH ₂) Sentezi	38
3.1.8 N- Benzilaminoglioksim (BAGH ₂) Sentezi	39
3.1.9 N- Fenilaminoglioksim (PAGH ₂) Sentezi	39
3.2 LİGANDLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ.....	40
4 BULGULAR.....	41
5 TARTIŞMA VE SONUÇ.....	51
6 KAYNAKLAR.....	53

ÖZET

Bazı *vic*-Dioksim ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar sonucunda N-Benzilaminogliksim (BAGH₂), Fenilaminofenilgliksim (AFGH₂), Benzilaminofenilgliksim (BAFGH₂), N-2-Piridilaminogliksim (PYGH₂), N-4-Metil-2-piridilaminogliksim (MPYGH₂), N-Fenilaminogliksim (PAGH₂) ligandları sentezlenmiş ve bu ligandların geçiş metali olan Mn(II) ile yapmış oldukları kompleksler üzerinde çalışılmıştır.

Yapılan çalışmaların sonucunda Bis(N-Benzilaminogliksimato)Mn(II), Bis(Fenilaminofenilgliksimato)Mn(II), Bis(Benzilaminofenilgliksimato)Mn(II), Bis(N-2-Piridilaminogliksimato)Mn(II), Bis(N-4-Metil-2-piridilaminogliksimato)Mn(II), Bis(N-Fenilaminogliksimato)Mn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapıları IR, ¹H NMR, A.A. Spektrofotometresi ve Elementel Analiz teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

ABSTRACT

In this study, N-Benzylaminoglyoxime (BAGH₂), Phenylaminophenylglyoxime (AFGH₂), Benzylaminophenylglyoxime (BAFGH₂), N-2-Pyridineaminoglyoxime (PYGH₂), N-4-Methyl-2-pyridineaminoglyoxime (MPYGH₂), N-Phenylaminoglyoxime (PAGH₂) ligands and their complexes with Mn (II) were synthesized.

As a result of this study, Bis(N-Benzylaminoglyoximato)Mn(II), Bis(Phenylaminophenylglyoximato)Mn(II), Bis(Benzylaminophenylglyoximato)Mn(II), Bis(N-2-Pyridineaminoglyoximato)Mn(II), Bis(N-4-Methyl-2-pyridineaminoglyoximato)Mn(II), Bis(N-Phenylaminoglyoximato)Mn(II) complexes were isolated. The structures of the ligands and complexes were identified by IR, ¹H NMR, Atomic Absorption Spectrophotometer and Elemental analysis techniques.

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 a).Basit Monooksimlerin Genel Formülü	
b) Dioksimlerin Genel Formülü.....	2
Şekil 1.2 a) cis- (<i>syn</i>) Bezaldoksim	
b) trans- (<i>anti</i>) Benzaldoksim.....	3
Şekil 1.3 a) <i>syn</i> -Metiletilketoksim veya <i>anti</i> -Etilmetilketoksim	
b) <i>syn</i> -Etilmetilketoksim veya <i>anti</i> -Metiletilketoksim	3
Şekil 1.4 a) <i>anti</i> -Difenilglioksim E.N. 243-244 °C	
b) <i>syn</i> -Difenilglioksim E.N. 212-214 °C	
c) <i>amphi</i> -Difenilglioksim E.N. 164-166 C.....	4
Şekil 1.5 Asetonoksimin Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılarının Gösterimi.....	6
Şekil1.6 Asetonoksimin Trimer Yapısının Gösterimi.....	6
Şekil1.7 <i>vic</i> -Dioksimlerin İç Kompleks Tuzları.....	8
Şekil 1.8 OksalandiürediamiddioksiminNi(II) Kompleksi.....	8
Şekil 1.9 Bis(Diaminoglioksim-N)bakır(II) Kompleksi.....	9
Şekil 1.10 Oksim Ligandında Yer Alan Donör Atomların Hibrit Orbitaleri.....	19
Şekil1.11 Tetraoksim Bileşiği.....	20
Şekil 1.12 Polişelatların İki Farklı Yapısı.....	21
Şekil 1.13 Oktahedral Kobalt Kompleksi.....	22
Şekil 1.14 Kare Düzlem Kobalt Kompleksi.....	22
Şekil 1.15 Bis(dimetilglioksim)kobalt(II) Kompleksi.....	22
Şekil 1.16 <i>vic</i> -Dioksimlerin <i>anti</i> -Formlarının Ni(II) Komplekslerinin Kare Düzlem Yapısı..	23
Şekil 1.17 <i>vic</i> -Dioksimlerin <i>amphi</i> - Formlarının Ni(II) Komplekslerinin Yapısı.....	24
Şekil 1.18 [cis-Pd(α -H ₂ CPhD) ₂ Cl ₂].....	25
Şekil 1.19 [trans-Pd(α -H ₂ CPhD) ₂ Cl ₂].....	25
Şekil 1.20 [trans-Pd(α -H ₂ CPhD) ₂ Cl ₂].....	26
Şekil 1.21 Pt(α -H ₂ CPhD)(α -H ₂ CPhD)Cl ₂].....	26
Şekil 1.22 [(Cu(β - H ₂ CPhD)Cl ₂) ₂].....	27
Şekil 1.23 N,N'-Bis(benzo(15-crown-5))diaminoglioksimin Bazı Geçiş Metal Kompleksleri	28
Şekil 1.24 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4,7,10-(5,6)-(11,12)-dibenzosiklodeka-5,11-dien.....	29
Şekil 5.1 Ligandların Mn (II) Komplekslerinin İzomer Yapısı	52

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>SayfaNo</u>
Tablo 1.1. Bazı Dioksimlerin pKa Değerleri.....	5
Tablo-1.2 Bazı Oksimlere Ait Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılıarı.....	6
Tablo 4.1 Ligandların Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Sonuçları.....	42
Tablo 4.2 Ligandların H ¹ -NMR Spektrum Değerleri.....	43
Tablo 4.3 Ligandların Karakteristik IR Bandları.....	44
Tablo 4.4 Komplekslerin Karakteristik IR Bandları.....	45
Tablo 4.5. AAS ile Analizi Yapılan Komplekslerde Bulunan Mn(II) Metalinin Analiz Sonuçları.....	46
Tablo 4.6 Sentezlenen Komplekslerin Formülleri ve Teorik Molekül Ağırlıkları.....	47
Tablo 4.7 Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları.....	48
Tablo 4.8 Ligandların U.V.-vis. Spektrumları	49
Tablo 4.9 Komplekslerin U.V.-vis. Spektrumları	50

1 GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri, diğer adıyla kompleks bileşikler, günlük hayatımızın her alanında çok değişik yapı ve kullanım şekli ile karşımıza çıkmakta ve sınırsız kullanım alanından dolayı da önemi gün geçtikçe artmaktadır. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı, (boyar madde sanayiinde kullanılan maddelerin çoğu koordinasyon bileşiğidir) kanser araştırmalarında ligandların ve bazı metal komplekslerinin antitümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler (özellikle vic-dioksimler) üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur. Örneğin; yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksitide dokulardan akciğerlere taşıyan madde hemoglobin-Fe²⁺ şelat bileşiğidir.

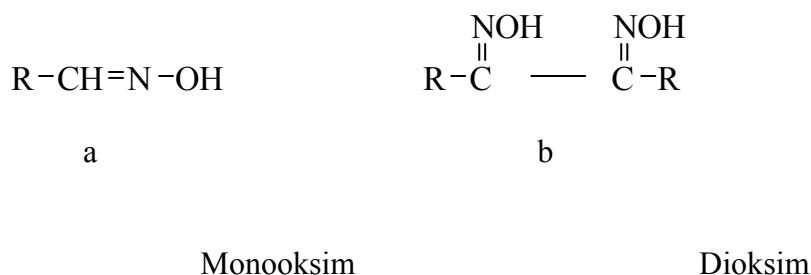
Organik ve inorganik ligandlarla metallerin verdiği kompleksler birçok metalin nitel ve nicel tayinlerinde kullanılır. Örneğin, etilendiamintetraasetat (EDTA) iyonu suyun sertliğinin giderilmesinde ve kalsiyum tayininde, dimetilglioksim (DMG) ise nikelin nitel ve nicel tayinlerinde oldukça kullanışlıdır (Mortimer 1987).

1.1 OKSİMLER VE OKSİMLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Oksimlerin, özellikle vic-dioksimlerin geçiş metalleri ile vermiş oldukları kompleksler üzerine ilk çalışma 1905 yılında Tschugaeff tarafından yapılmıştır. Tschugaeff dimetilglioksimin Ni²⁺ kompleksinin sentezi ile başlamış, 1907 yılında muhtelif metaller ile komplekslerin izole edilmesi ile çalışmalar günümüze kadar süre gelmiştir.

Oksim terimi genel bir addir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve (C = NOH) grubu taşıyan maddelere oksim kelimesinin kısaltılmasıyla “oksım” adı verilmiştir.

Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle verdikleri bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Bir organik molekülde, oksim grubu sayısına göre; mono, di, tri, tetraoksım sözkonusu olmasına rağmen, koordinasyon kimyasında ligand olarak en çok monooksimler ve vic-dioksimler kullanılır.

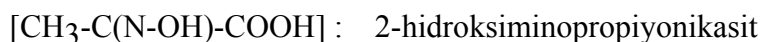


Şekil 1.1 (a) Basit Monooksim ve (b) Dioksimlerin Genel Formülü

Koordinasyon bileşikleri içinde; oksimler ve özellikle *vic*-dioksim kompleksleri ayrı bir önem taşımaktadır. Özellikle dimetilglioksimin Co(III) ile oluşturduğu kompleks, B₁₂ koenzim komplekslerine model bileşik olması sebebi ile, *vic*-dioksim bileşikleri üzerinde yoğun olarak çalışılmasına sebep olmuştur. 1960 yıllarında bu komplekslerin oluşturduğu sağlam yapının ve NaBH₄ gibi indirgeyici maddelerle 1+ değerliğine kadar, kompleksin parçalanmadan indirgenebilme özelliği B₁₂ vitaminin ve koenzimlerin biyokimyasal mekanizmalarının açıklanmasında model bileşik olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Schrauzer 1966 ve Tan 1983).

1.2 OKSİMLERİN ADLANDIRILMASI

Oksimler ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla “hidroksimino” eki ile isimlendirilmektedir.



Basit monooksim ve türevlerinin *syn*- ve *anti*- geometrik izomerleri mevcuttur. Bu nedenle basit monooksim ve türevleri *syn*- ve *anti*- ön ekleri ile de gösterilebilir. *syn*- Öneki, oksimin çift bağı çevresinde bulunan H ve OH gruplarının düzlemin aynı tarafında olduğunu, *anti*- öneki ise H ve OH gruplarının düzlemin zıt taraflarında olduğunu belirtir.



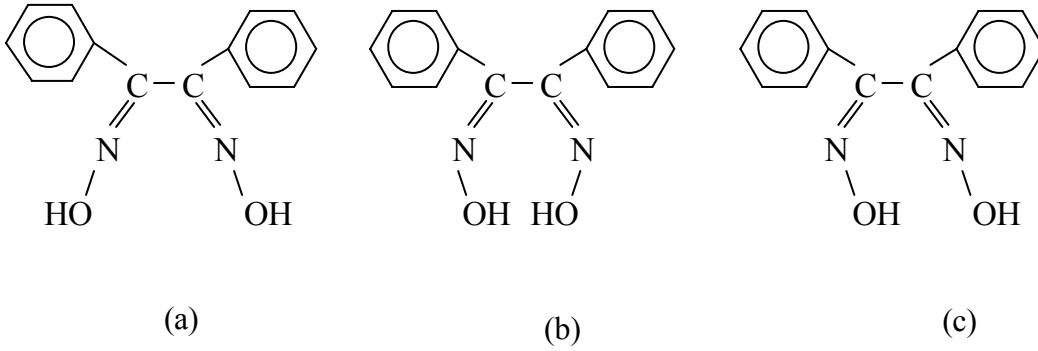
Şekil 1.2 a) *cis*- (*syn*) Benzaldoksim
b) *trans*- (*anti*) Benzaldoksim

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise referans alınan gruba göre isimlendirme değişebilir (Noller 1966). Örneğin etil metil ketoksimi iki şekilde isimlendirebiliriz.



Şekil 1.3 a) *syn*-Metiletilketoksim veya *anti*-Etilmetilketoksim
b) *syn*-Etilmetilketoksim veya *anti*-Metiletilketoksim

vic-Dioksimlerin *syn*-, *anti*- ve *amphi*- izomerleri vardır. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda elde edilen *vic*-dioksim türevlerinden pek azında yalnız *anti*- *syn*- ve *amphi*-formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan *anti*- formu izole edilebilmiştir (Serin ve Bekaroğlu 1983 ve Burakewich 1971) Şekil 1.4.



Şekil 1.4 a) *anti*-Difenilglioksim E.N. : 243-244 °C
 b) *syn*- Difenilglioksim E.N. : 212-214 °C
 c) *amphi*- Difenilglioksim E.N. : 164-166 °C

Dioksim izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri yapıya bağlı olarak genellikle düşüktür. Bu yüzden bunları birbirinden ayırmak güç olmakla beraber günümüzde gelişen ayırma teknikleri ile birçoğunu ayırmak mümkün olmaktadır.

1.3 OKSİMLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

1. Oksimler; genellikle, renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir.

2. Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH de çözünür ve CO₂ ile çökerler. Ketoksimler daha zayıf bazik özellik gösterir.

3. Basit oksimlerin pKa'ları 10-12 değerleri arasındadır. *vic*-Dioksimler ise monoksimlerden daha asidiktir ve pKa'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü *vic*-dioksim bileşiklerinde, C=N-OH grupları, komşu karbonlara takılı durumdadır. Bazı *vic*-dioksimlerin pKa değerleri, tablo1.1 de görülmektedir.

Tablo 1.1 Bazı *vic*- Dioksimlerin pKa Değerleri

OKSİM	pKa
Dihidroksiglioksim	6.81±0.02 8.66±0.05
Difenilglioksim	8.5±0.05
Glioksim	8.88±0.05
Difurilglioksim	9.51±0.02
Dimetilglioksim	10.14±0.03

4. Oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebi ile konsantre mineral asitlerde (der. HCl) çözünür, fakat su ile seyreltiklerinde çökerler. Böylece, hidroklorür tuzları elde edilir.

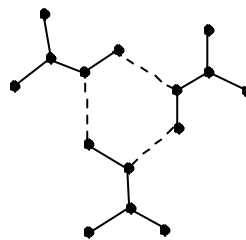
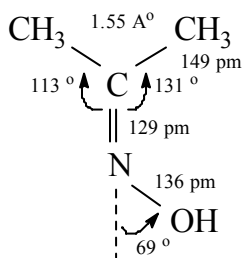
5. Oksimlerin IR spektrumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bandları, 1660-1600 cm⁻¹, her çift bağına komşu olan N-O bağına ait gerilim titreşimleri 970-930 cm⁻¹ civarında görülür. Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde IR spektrumları alındığında oksim O-H grubuna ait gerilme absorpsiyonu 3600-3500 cm⁻¹ de çıkar. Bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasındandır. *vic*-Dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme absorpsiyonu, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*-formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur (Serin 1983 ve Avram 1972).

6. Asetonoksimin yapısı X-ışınları kristalografi yöntemiyle incelenmiştir. Kovalent yarıçap elektronegativite değerlerini göz önüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları (C=N) için 129 pm, (N-O) için ise 144 pm'dir. (C=N) bağı için ölçülebilen değerler genellikle ±2. pm'lik bir sapma ile hesaplanan bir değere uygunluk gösterir. (N-O) bağında ise, saptanan uzunluklar hesaplanan değerden %2-5 daha kısadır. C-N-O açısında, 111°-114° arasındadır (Smith 1966).

Tablo 1.2.'de bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir (Calleri 1966, Merrith 1952, Grouth 1968 ve Chakrkvorty 1974), Şekil 1.6.

Tablo 1.2 Bazı Oksimlere Ait Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılıarı

MADDE	C=N (pm)	N-O (pm)	C-N-O (°)
Asetoksim	129.0	136.0	111
Glioksim	128.4	139.7	111
Dimetilglioksim	127.0	138.0	114
Sikloheksan-1,4-diondioksan	1.276	141.1	112
Diaminoglioksim	127.6	140.8	110.25

**Şekil 1.5** Asetonoksimin Bağ Uzunlukları-ve Bağ Açılarının Gösterimi**Şekil 1.6** Asetonoksimin Trimer Yapısının Gösterimi

7. Oksim molekülleri arasında kuvvetli hidrojen bağı meydana geldiği ve kristal halde yapısının trimer halde olduğu Şekil 1.6'da gösterilmiştir (Bierlein 1951).

8. Aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- ekleri ile iki farklı yapının bulunduğu ¹H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması *syn*- ve *anti*-izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir.

9. *vic*-Dioksimlerde stereoizomer tanınmasında $^1\text{H-NMR}$ spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. Simetrik *anti*-Dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amphi-diokimlerde O-H...N hidrojen köprüsü oluşumu sebebi ile protonlardan biri daha zayıf olana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir.

10. Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların detaylı bir şekilde incelenmesi, 1967 yılında Kleinspahn ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır. 60 oksim bileşiğinin DMSO- d_6 çözeltilisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki, O-H rezonansı oksim grubuna bağlı substitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehytlerin oksimleri için tespit edilen O-H kimyasal kaymaları 11-10 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12.5-11 ppm arasında değerler ölçülmüştür (İrez ve Bekaroğlu1983).

11. Sistematik olarak substitüe olmamış *vic*-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görülürler (Avram 1972, Pata 1970, Hüseyinzade 1991 ve Uçan 1990). Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenil-aminoglioksim gibi mono substitüe oksimlerde aldehyt protonuna komşu O-H protonu; substitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli olan alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0.6 ppm 'e kadar ulaşmaktadır.

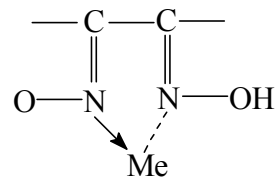
***vic*-Dioksim Komplekslerinin Özellikleri**

Geçiş metallerinin *vic*-dioksim kompleksleri, molekülün kararlılığını etkileyen çeşitli faktörleri bir arada taşımaları açısından önemlidir.

- I. Fe(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri düşük spinlidir.
- II. Metal-ligand oranı 1:2 olan komplekslerde molekülün daha kararlı olmasını sağlayan hidrojen köprüleri bulunmaktadır.
- III. Fe(II) kompleksinin kararlılığı, geri bağlanma (metalden liganda elektron akışı) sayesinde daha da artmıştır.
- IV. Kare-düzlemsel yapıdaki; Fe(II), Co(II), Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinde, tek dişli bir ligandın, z eksenine doğrultusunda, metal ile koordinasyona girmesi mümkün olmamaktadır.

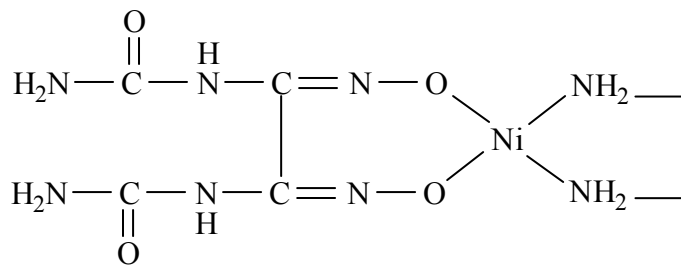
anti-Dioksim komplekslerinde; Hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda hidroksil protonu çok zayıf olana kayar (yaklaşık 16-17 ppm). *vic*-Dioksimin N ve O grupları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona iştirak etmeyen HO- grubu serbest liganddakine yakın bir kimyasal kayma gösterir (Serin 1983 ve Petersen 1982).

vic-Dioksimlerin, metallere iç kompleks tuzları oluşumu sırasında, oksim gruplarından biri asidik diğeri bazik karakter gösterir (Pfeirrer ve Richardz 1928).



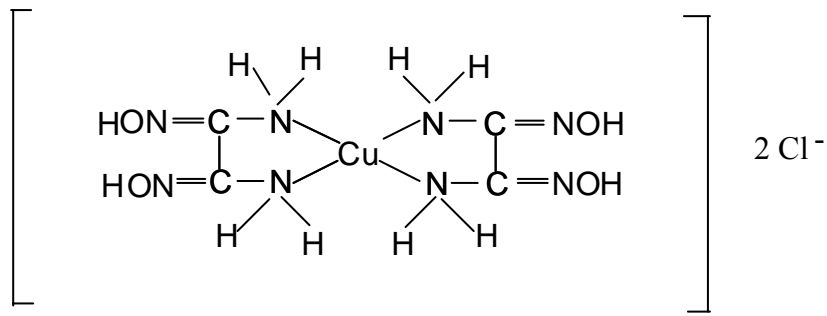
Şekil 1.7 *vic*-Dioksimlerin İç Kompleks Tuzları

Ancak kompleks oluşumu sırasında N-M bağı yerine O-M bağının oluşması durumunda bu kural geçerli değildir. Örneğin ; okselendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel komplekslerinin yapısı kurala uymaz.



Şekil 1.8 OksalandiüreamiddioksiminNi(II) Kompleksi

Diaminoglioksim ligandında, oksim grubunun yanı sıra $-\text{NH}_2$ gruplarının da donör karakterli atomlar içermesi, bu bileşiğin bakır ile oksim azotu üzerinden değil, amino azotu üzerinden koordinasyona girmesine sebep olur. Aşağıda gösterildiği gibi, bileşiğin bir tetraamin bakır (II) tuzu olması bu bileşiğin çok karalı olmasını sağlar.



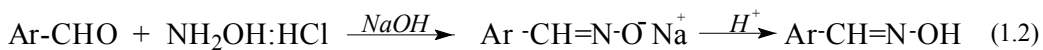
Şekil 1.9 Bis(Diaminogliksim-N)bakır(II) Kompleksi

1.4 OKSİMLERİN ELDESİ

Oksimler, basitçe; aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanır. Oksimler çeşitli yollardan elde edilebilir. Oksimlerin eldesine ilişkin en çok kullanılan usuller aşağıda verilmiştir.

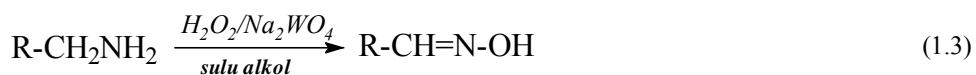
1 Aldehit ve Ketonların Hidroksil Amin ile Reaksiyonundan

Aldehit ve ketonların hidroksil amin ile reaksiyonlarından oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilir (Tan 1981), (1.1), (1.2).



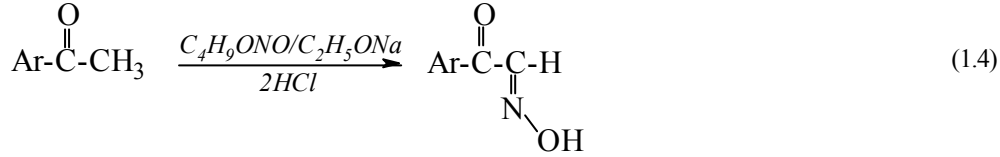
2 Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden

Primer aminler, sodyum tungstat varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verir (Kahr ve Berker 1960), (1.3).

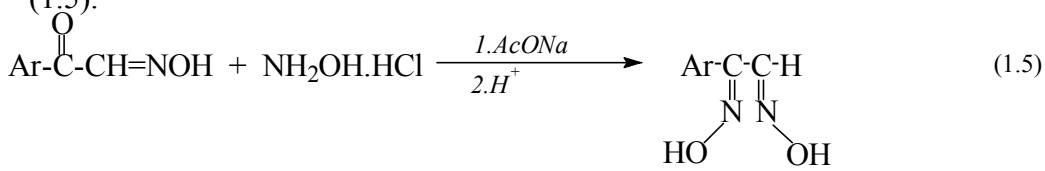


3 Nitrosolama metodu

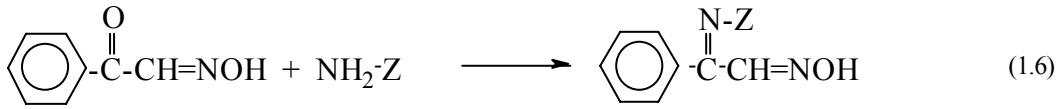
Nitrosolama metodu da özellikle α -keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grublu bileşiklerden yararlanır (Ertuş vd. 1986) (1.4).



α -Keto oksimlerin (İzonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metotta olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan, 1,2-(α ,vic-) dioksimler elde edilir (Touster 1953), (1.5).

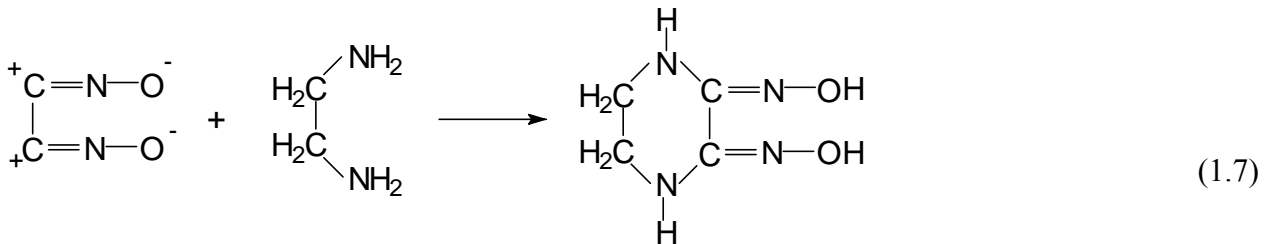


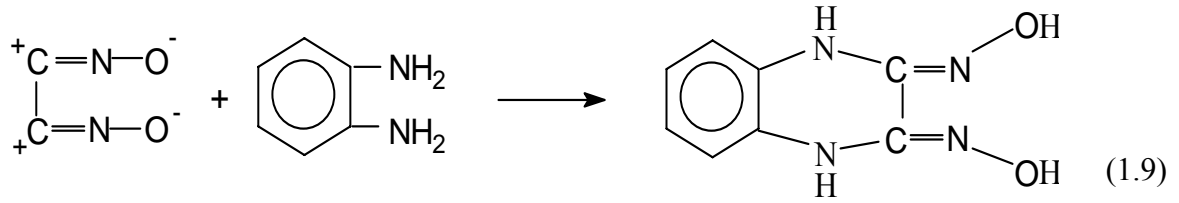
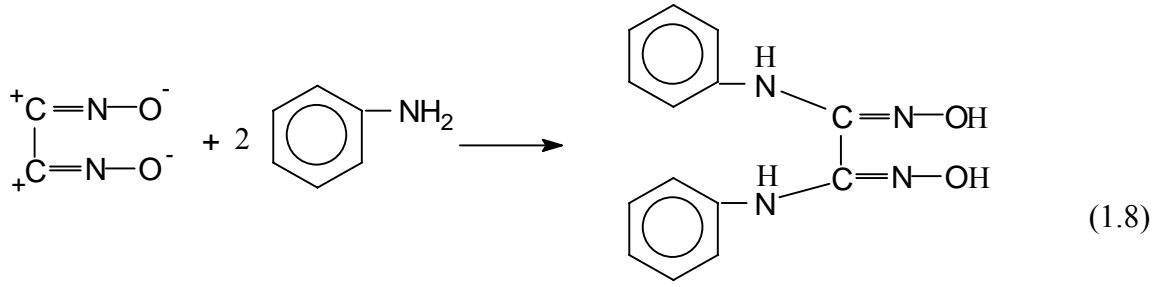
İzonitroso oksimler, hidroksil aminle olduğu gibi; hidrazin, amin v.b. bileşikler le de çeşitli oksim türevlerini verirler (Chakrkvorty 1974),(1.6).



4 Di-siyan-di-N-oksit Katılması ile

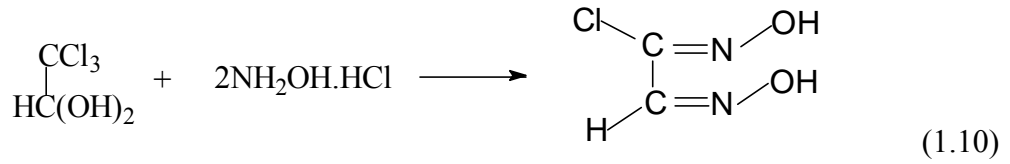
Di-siyan-di-N-oksit katılması ile dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı, fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundmann ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere di-siyan-di-N-oksit katılmasından süstitüe amid oksimler elde edilmiştir (Koçak ve Bekaroğlu 1985).





5 Kloralhidrat İle Hidroksilaminin Reaksiyonundan:

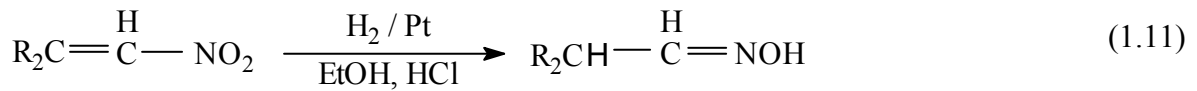
vic-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliksim, kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Gök 1981, Chakrkvorty 1974), (1.10).



amphi-klorogliksim

6 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi İle

Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile oksimler elde edilebilir.

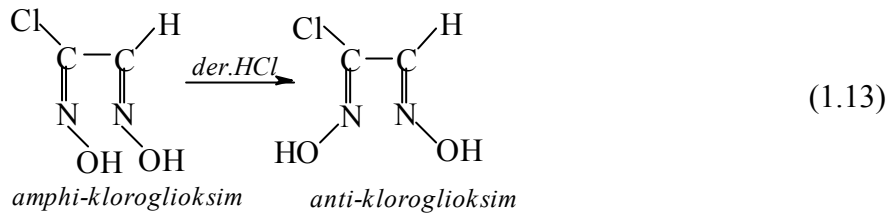
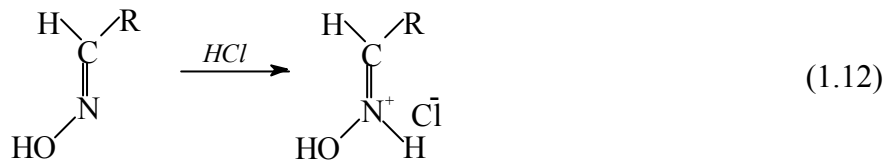


1.5 OKSİMLERİN REAKSİYONLARI

Oksimlerin birçok reaksiyonu vardır. Önemli olan reaksiyonlar aşağıda açıklanmıştır.

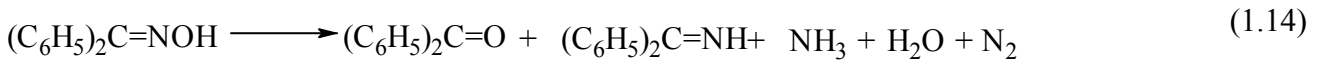
1 Asitlerin Etkisi

Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuzlarına dönüşür ve Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar (Gök 1981). *syn*- ve *amphi*-izomerleri HCl ile *anti*- izomerlerine dönüşür (1.12).

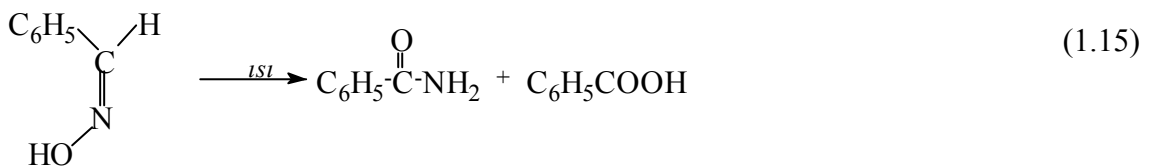


2 Isı ve Işık etkisi

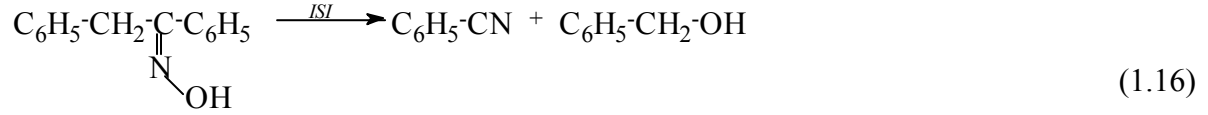
Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bozunur. Bozunmalar sonucunda genellikle karbonil bileşiği ile bazı azotlu inorganik maddeler meydana gelir. Örneğin; benzofenonoksim ısı tesiriyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Lachman 1943), (1.14).



anti-Benzaldoksim ise; benzamid ve benzoik asite ayrışır (1.15).

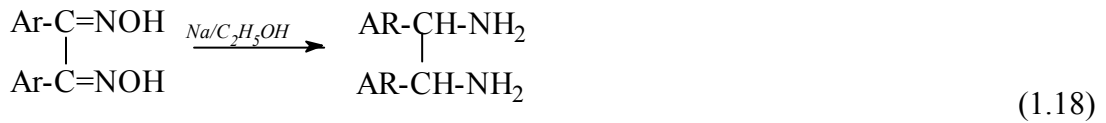
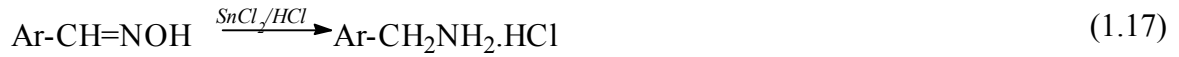


Oksimin yapısındaki α -hidrojenleri varlığında ise bozunma, alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur (1.16).



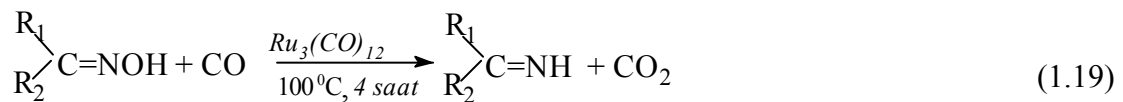
3 Oksimlerin İndirgenmesi

Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilir (1.17). *vic*-Dioksimler de kolayca diaminlerle indirgenebilirler (Chakrkvorty 1974) (1.18). Ketoksimler ise, rutenyum karbonil kompleks katalizörlüğünde ketiminlere indirgenir (İrez ve Bekaroğlu 1983) (1.19).

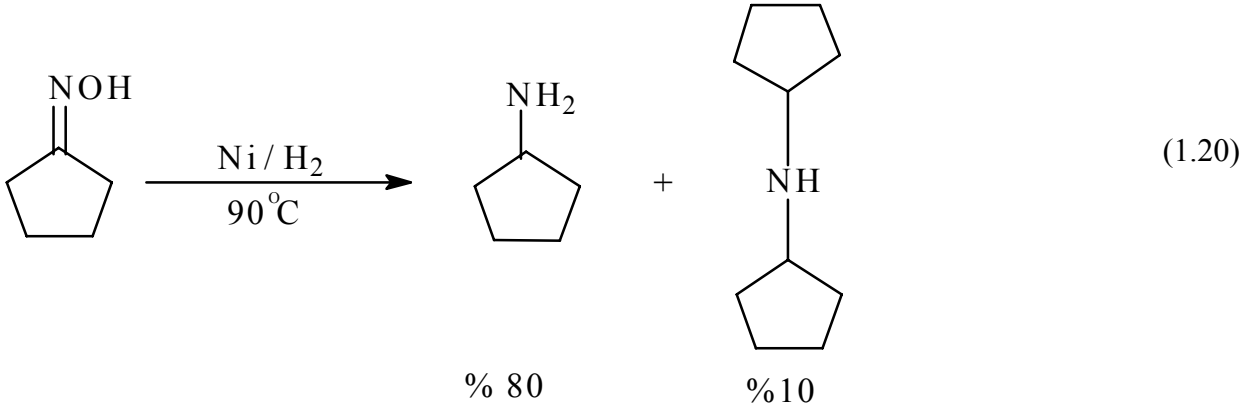


vic-dioksim

Diamin



Katalitik yöntemlerle indirgenme, bazı sekonder aminlerin üretimi için oldukça etkilidir.



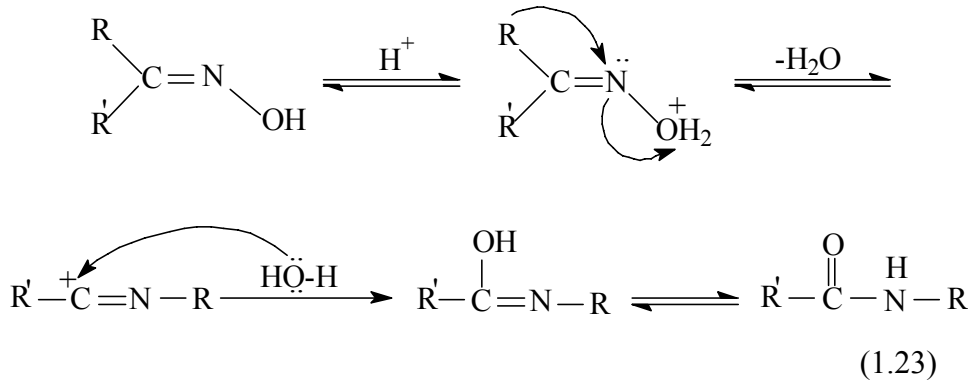
4 Oksimlerin Yükseltgenmesi

Oksimlerin yükseltgenmesi sonucunda, aldoksimlerde C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78°C de oksitlendiğinde nitril oksitleri (1.21), *vic*-dioksimler ise, furoksanları verir (Chakrkvorty 1974), (1.22).

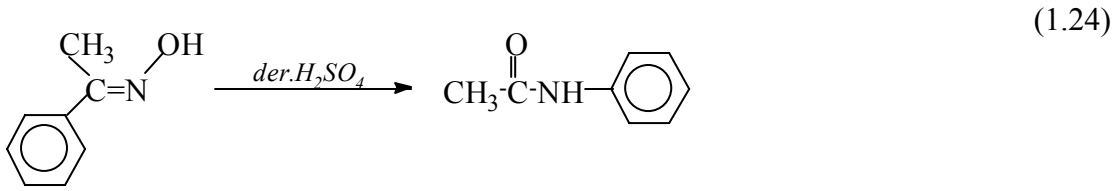


5 Beckmann Çevrilmesi

Beckmann çevrilmesi, oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle ketooksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosforpentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-süstitüe amidler meydana gelir.



Örneğin; asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde, beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (Tüzün 1995), (1.24).



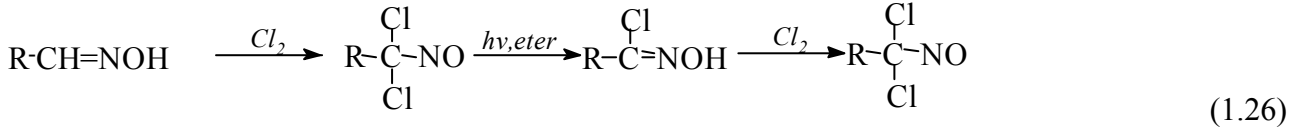
6 Oksimlerin Klorlanması

Oksimler; bir çözücü içerisinde klorlandığında, hidroksamoil klorürleri verirler (1.25). Örneğin; asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamikasit klorür elde edilir.

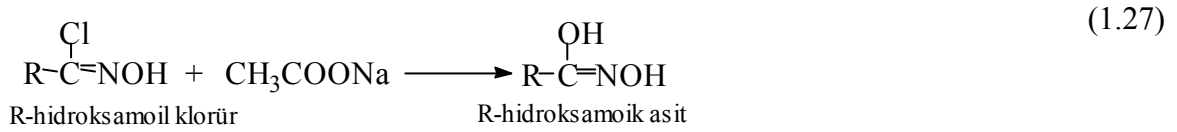


Elektrofilik reaktiflerin çoğu, oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek, halonitrozo bileşiklerini oluşturur. Aldoksimlerin normal klorlanmasında, klor nitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asitklorürleri meydana gelir (Rheinbold ve Denold 1927). Eğer, klorlama ileriye

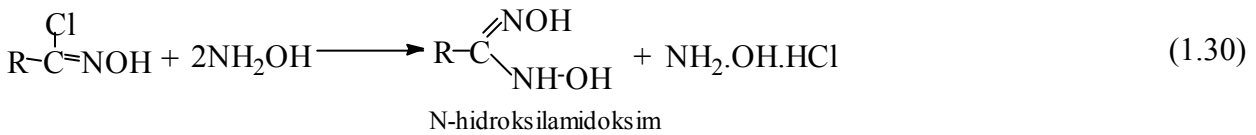
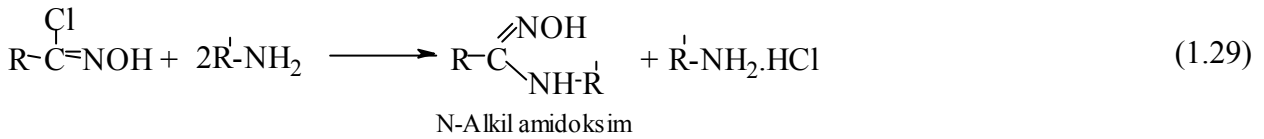
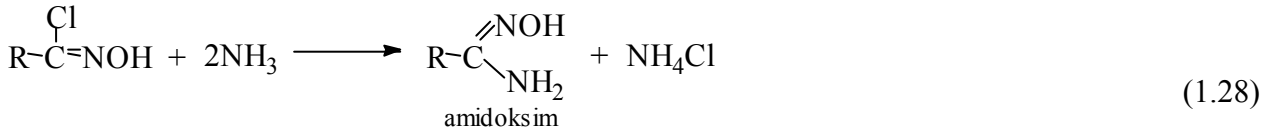
gidecek olursa, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan, 1,1-diklornitrozo bileşikleri oluşur (1.26).



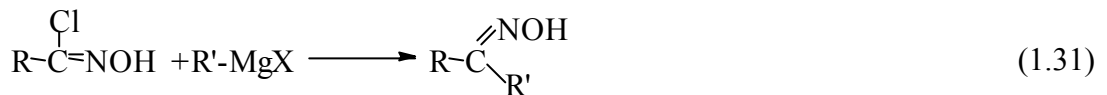
Hidroksamil klorürlerin, hidroksamik asitlere hidrolizi zor olmakla beraber, sodyum ve gümüş asetat yanında kolay olur (1.27).



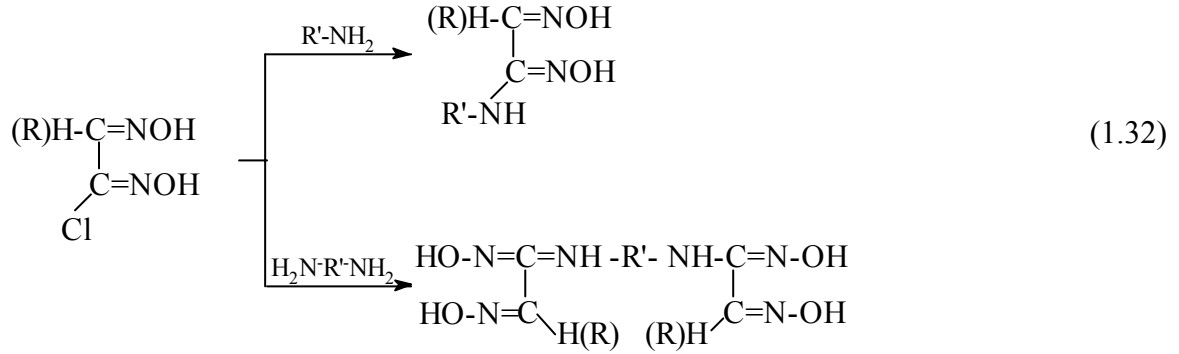
Hidroksamoil klorürler, çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek, kendi bünyelerinde bulunan klorür yerine başka gruplar geçebilir. Örneğin; amonyak ile amidoksimleri (1.28), aminler ile N-sübstitue amidoksimleri (1.29), hidroksilaminle de hidroksilamidoksimleri verirler (1.30).



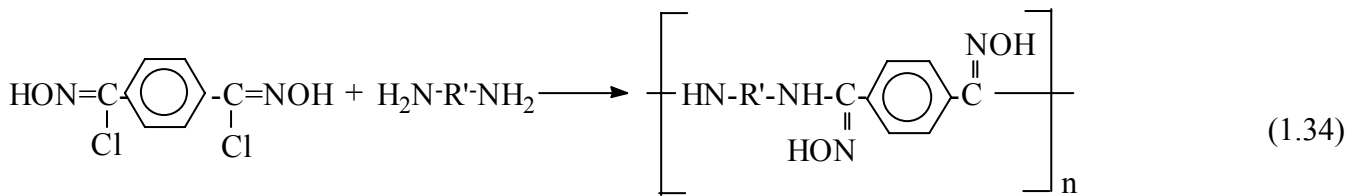
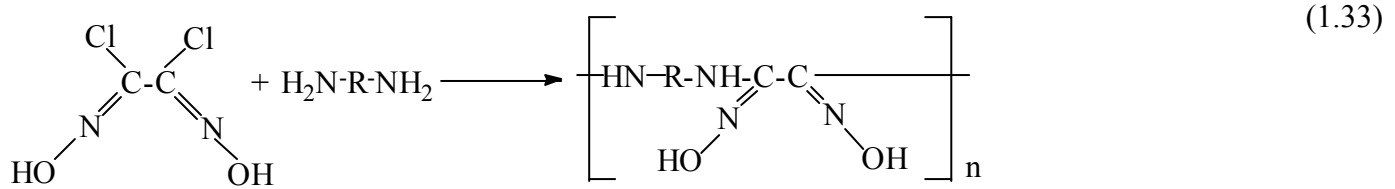
Aldoksihidroksamil klorürler grignard bileşikleriyle ketoksimleri verir (1.31).



Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan, birçok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir (İrez ve Bekaroğlu 1983), (1.32).

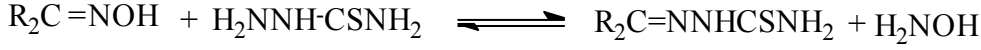


Yine, diklor gliksim ve tereftalo-hidroksamil klorür gibi, basit oksimlerle organik polimerler elde edilmiştir (Deveci ve İrez vd. 1991), (1.33), (1.34).



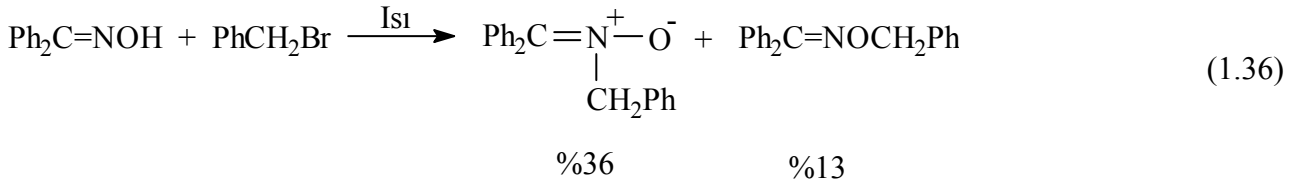
7 Değişik Türdeki Nükleofillerle Reaksiyonu

Değişik tipteki diğer nükleofiller de, oksimlerle reaksiyona girer. Reaksiyondaki ilk basamak, nükleofilik atakla reaktifin oksim karbonuna katılmasıdır. Örneğin; fenilhidrazin oksimlerle reaksiyona girebilir ve fenilhidrazinin fazlası kullanılarak reaksiyon son bulur. Aynı tepkimeyi tiyosemikarbazitler de verir (Smith 1966).



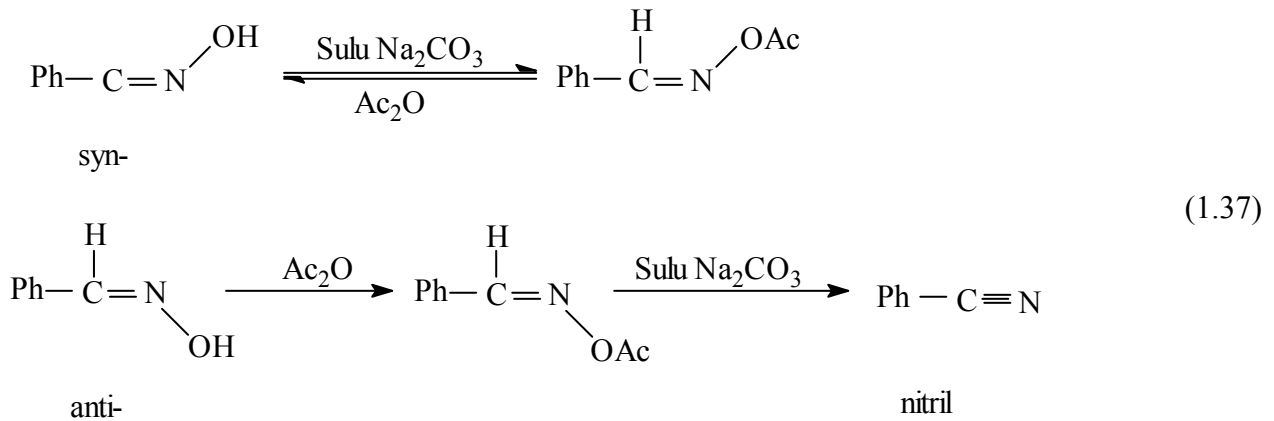
8 Alkil Halojenürlerle Alkilasyonu

Oksim anyonlarının alkil halojenürlerle alkilasyonu oldukça kolaydır ve N-substitüe izomerlerin fazla olduğu çeşitli karışımlar verirler.



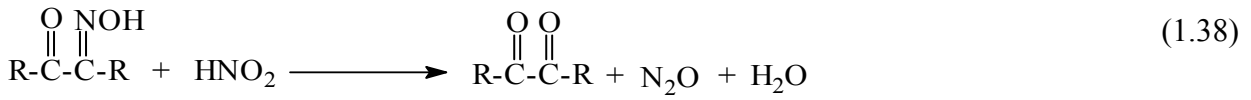
9 Oksimlerin Açılma Reaktifleri ile Reaksiyonu

Oksimler açılma reaktifleri ile de reaksiyona girerek, açıl türevlerini oluşturur. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü o-açıl yapısındadır. Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açıl türevlerini verirler. *syn*- İzomerinin açıl türevi, zayıf baz ile tekrar oksime dönüşmesine rağmen, *anti*- izomerinin açıl türevi nitril oluşturur.



10 Oksimlerin Nitrolama Reaktifleri ile Olan Reaksiyonu

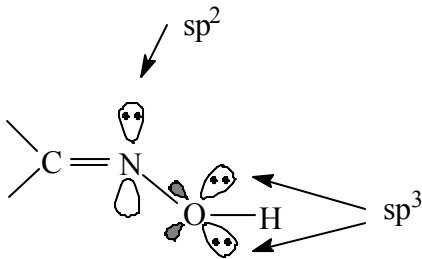
Oksimlerin nitrolama reaktifleri ile olan reaksiyonunda, etki en çok karbon ve azot atomuna olur. 1889 yılında Claisen ve Mananse, α -oksimino ketonların, nitroz asitle α -diketonlara dönüştüklerini göstermiştir (Claisen ve Manesse 1889). Bu reaksiyonla oksimleri, ketonlara çevirmek mümkün olabilmektedir.



1.6 OKSİMLERİN KOMPLEKSLERİ

Koordinasyon bileşiklerinde *vic-dioksim* kompleksleri oldukça önemlidir. 1905 yılında L.Tschugaeff dimetil glioksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Yine, 1907 yılında, dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu komplekslerin, L.Tschugaeff tarafından izole edilmesi ve biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olarak kullanılması bakımından da önemlidir.

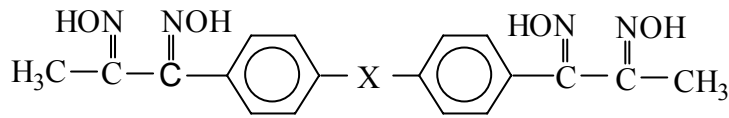
Organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri aşağıda Şekil 1.10'da görülmektedir.



Şekil 1.10 Oksim Ligandında Yer Alan Donör Atomların Hibrit Orbitalleri

İki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun ve sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir. Geçiş metalleri (Lewis asitleri) bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks oluşumunu sağlarlar.

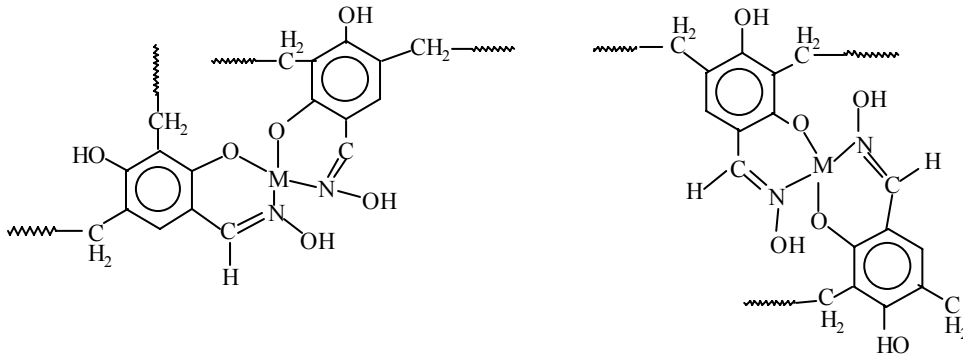
vic-Dioksimler ve kompleksleri üzerinde oldukça yoğun çalışmalar yapılmış olmasına karşılık, literatürde tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılan ligand sayısı çok azdır.



Şekil 1.11 Tetraoksim Bileşiği

Bir tetraoksim bileşiği olarak verilen Şekil 1.12'deki ligandların ($X:O$ veya $X(CH_2)_n$) Ni(II) ile verdiği polimer yapıdaki kompleksleri incelenmiştir (Bank ve Bekaroğlu 1983). Benzidine iki *anti*-kloroglioksim katılmasıyla elde edilen 1,1'-bifenil 4-4'-bis(aminoglioksim) de bazı geçiş metalleri ile polimerik kompleksler vermiştir (İrez ve Bekaroğlu 1983).

1990 yılında oksimler üzerine yapılan başka bir çalışmada, polimerik ligand olarak 2,4-dihidroksibenzaldehitoksimformaldehit sentezlenmiş, bu amaçla; önce 2,4-dihidroksibenzaldehitoksim, formaldehit ile reaksiyona sokularak önce polimeri sentezlenmiş ve bunların bazı geçiş metalleriyle polişelatları hazırlanmıştır. (Şekil 1.12)

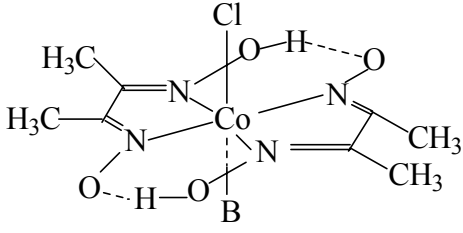


Şekil 1.12 Polişelatların İki Farklı Yapısı

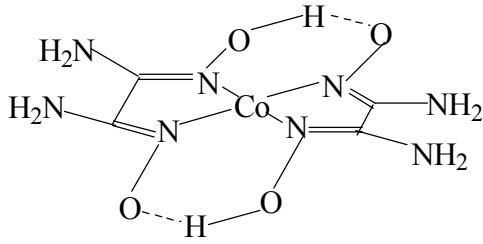
Polişelatların elementel analizinde metal:ligand oranının 1:2 olduğu anlaşılmış ve komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır (Patel 1990).

Dioksimler ve onların metal kompleksleri üzerine yapılan bir çalışmada, Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları, çeşitli şekillerde reaksiyona sokularak, yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşiklerinin elde edildiği gözlenmiştir. Bu durumu, bir teori ile tam manasıyla karakterize etmek mümkün değildir. Dimetilglioksim ile havada CoCl_2 kullanmak suretiyle kare piramit veya oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil1.13), diaminoglioksim ile, ya üç diaminoglioksim iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminoglioksim ile kare düzlem bir kompleks meydana getirir Şekil 1.14.

Bu iki tip şelat bileşiği arasındaki fark, yalnız yapı bakımından değil, stabilite bakımından da ileri gelmektedir. Dimetilglioksim kobalt kompleksi (kobaloksim)'in kobalt-karbon bağı teşkil etme kabiliyeti, biyokimyasal reaksiyon mekanizmaları bakımından büyük önem taşımaktadır (Koçak ve Bekaroğlu 1984). Bu komplekslerde Co-X bağına reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalar sonucunda kobalt atomunun, aynen B_{12} vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir (Guette vd 1967), Şekil 1.14.

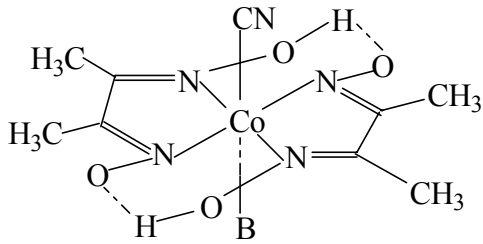


Şekil 1.13 Oktahedral Kobalt Kompleksi



Şekil 1.14 Kare düzlem Kobalt Kompleksi

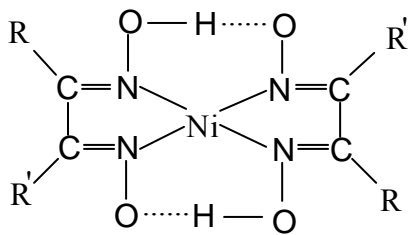
Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması açısından Bis(dimetilglioksim)kobalt kompleksi büyük önem kazanmıştır ve geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Kompleksin stabilitesi o kadar yüksektir ki; kompleks bozulmadan kobalt atomu +1 değerliğine kadar indirgenebilir, Şekil 1.15.



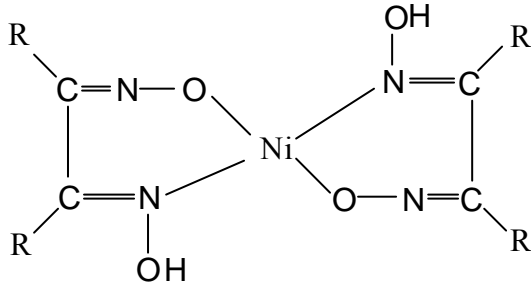
Şekil 1.15 Bis(dimetilglioksim)kobalt(II) Kompleksi

Böylece indirgenmiş kobalt ihtiva eden komplekse, B₁₂ vitaminine uygun olarak “kobaltoksim” denmektedir. Bu madde azot gazı altında çözeltide mevcut olup, indirgenmiş B₁₂ vitaminine (vitamin B_{12s}) benzer reaksiyonlar verdiği tespit edilmiştir. Mesela; stabil Co-C δ-bağı mümkün olabildiğince değişik grupları bağlamak suretiyle bir seri kompleks elde edilmiş ve bu komplekslerle yer değiştirme reaksiyonları yapılarak, B₁₂ vitamini ve koenzimlerin biyolojik mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır (Tan ve Bekaroğlu).

vic-Dioksimlerle bir geçiş metali olan nikel(II) ise farklı konfigürasyonda, farklı renk ve özellikte kompleks vermektedir. *vic*-Dioksimlerin, nikel ile meydana getirdiği kompleks yapıları üzerinde geniş çalışmalar yapılmasına rağmen, bu tür bileşiklerin yapısı hakkında genel kural getirilmemiştir. Oksitleyici mevcut olduğunda, dimetilglioksimin nikel kompleksi çöktürülemedi, ancak çözelti içerisinde kırmızı rengin oluştuğu tesbit edilmiştir. Diğer taraftan ürünün kombinasyonu hakkında, önemli tartışmalar yapılmıştır. Yapının aydınlatılabilmesi için, potansiyometrik iyon değiştirmeleri ve spektrofotometrik çalışmalarda çözelti halindeki nikel dimetilglioksim kompleksi için NiR₃²⁻ formülü ispat edilmiştir. Bu durum, Smick'in magnetokimya çalışmalarında elde ettiği neticelerle de doğrulanmıştır (Smick 1962).



Şekil 1.16 *vic*-Dioksimlerin *anti*-Formlarının Ni(II) Komplekslerinin Kare Düzlem Yapısı

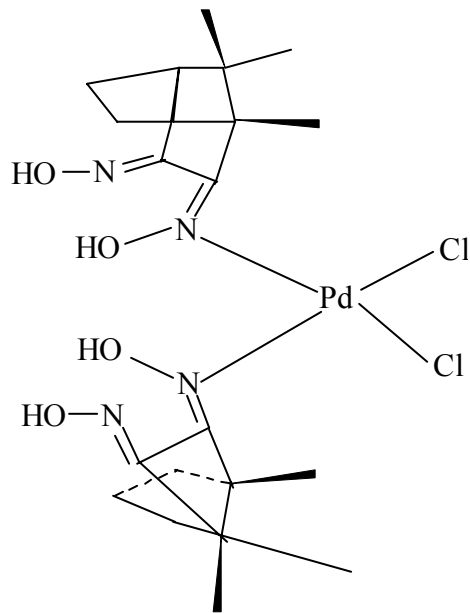


Şekil 1.17 *vic*-Dioksimlerin *amphi*- Formlarının Ni(II) Komplekslerinin

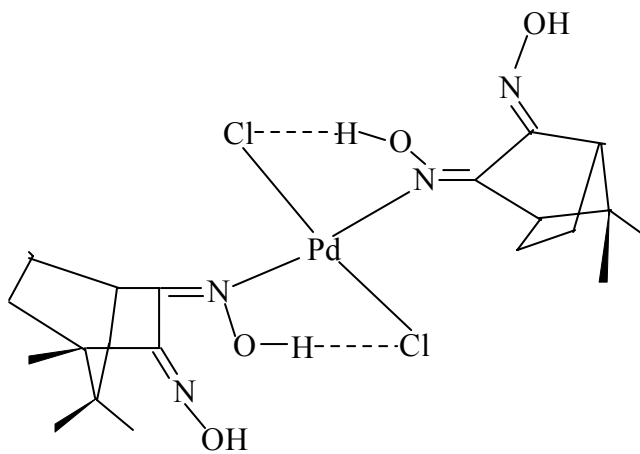
Genellikle *vic*-dioksimlerin *anti*-formları Ni(II) ile, kiremit kırmızısı-turuncu, *amfi* formları ise yeşilimsi-sarı kompleksler meydana getirir. Fakat kompleksler, bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilir. Düşük enerjili olan *anti*-formuna dönüşüm, genellikle hakim ise de, bunun istisnaları vardır (Eloy ve Learnes).

anti- ve *amphi*- Konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin, geçiş metalleriyle kompleks bileşik verdiği ve genellikle *amphi*- oksim komplekslerinin, *anti*-oksim komplekslerine dönüştüğü, araştırmalar sonucu ortaya konmuştur (Smith 1966). *syn*-Konfigürasyonundaki dioksimlerin kompleks bileşik vermediği kabul edilmekteydi. Ancak; Angelici ve çalışma arkadaşları tarafından kamforkinondioksim ligandının *anti*-, *amphi*- ve *syn*- formları sentezlenerek, bu ligandların bazı geçiş metalleriyle verdikleri kompleks bileşikler incelenmiştir.

amphi-Kamforkinondioksim, Pd(II) ile [cis-Pd(α -H₂CPhD)₂C₁₂] ve [trans-Pd(α -H₂CPhD)₂C₁₂] olmak üzere iki farklı formda kompleks bileşik vermektedir.

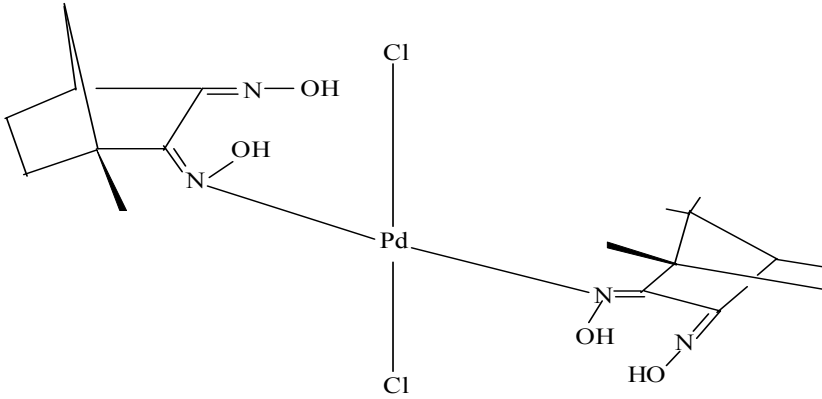


Şekil 1.18 [cis-Pd(α -H₂CPhD)₂Cl₂]



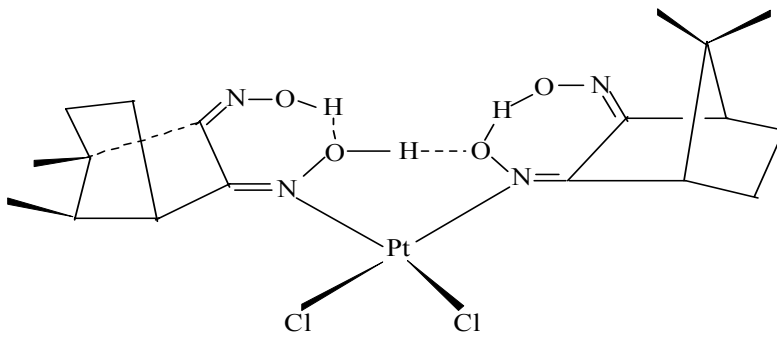
Şekil 1.19 [trans-Pd(α -H₂CPhD)₂Cl₂]

syn-Konfigurasyonundaki kamforkinondioksim ligandı, Pd(II) ile *trans*-formda [trans-Pd(α -H₂CPhD)₂Cl₂] kompleksini vermektedir.



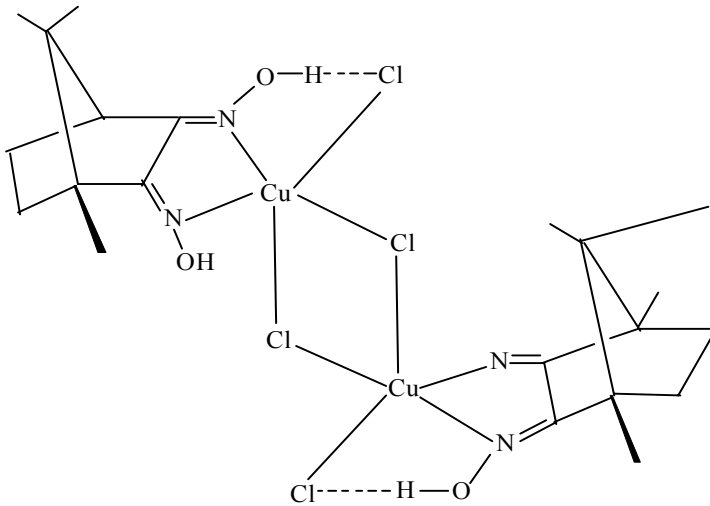
Şekil 1.20 [trans-Pd(α -H₂CPhD)₂Cl₂]

Yine, *syn*-konfigurasyonundaki kamforkinondioksim ligandı, Pd(II) ile *trans* formda [Pt(α -H₂CPhD)(α -H₂CPhD)Cl₂] kompleksini verdiği ileri sürülmüştür.



Şekil 1.21 [Pt(α -H₂CPhD)(α -H₂CPhD)Cl₂]

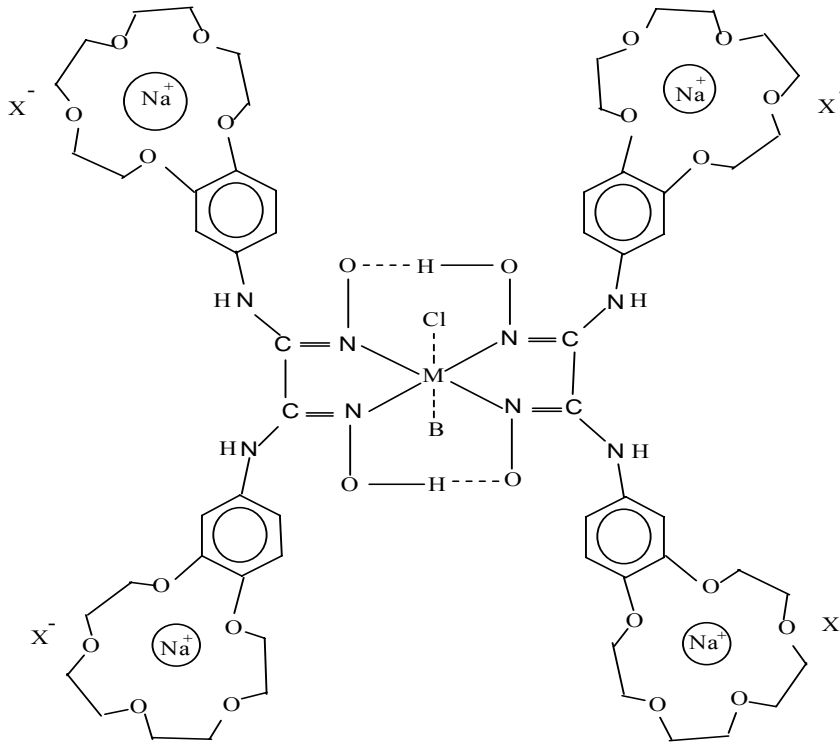
anti-Konfigürasyonundaki H₂CPhD ligandı ile Cu(II) Şekil 1.23'de gösterildiği gibi dimerik yapıda [(Cu(β- H₂CPhD)Cl₂)₂] kompleksini verir (Angelici 1980).



Şekil 1.22 [(Cu(β- H₂CPhD)Cl₂)₂]

1967 yılından beri yoğun araştırmalara konu olan ve son yıllarda geçiş metal kompleksleri üzerinde de çalışılan makrosiklik bileşiklerin (özellikle taç eterler), *vic*-dioksimlerle birleştirilmesinin, komplekslerin çözünürlüğünü artırarak gerek yapı, gerekse reaksiyonlarının incelenmesinin daha kolay olacağı düşünülmüş, bu amaçla N,N¹-bis(benzo(15-crown-5))diaminoglioksim sentezi yapılmıştır (Gül 1983).

Bu yeni *vic*-dioksim Cu(II), Ni(II), Co(II), Co(III), Pt(II), Pd(II) ile metal ligand oranı ½ olan kompleksler izole edilmiştir. DMSO-d₆ içerisinde çözünebilen uranil komplekslerinin ¹H-NMR, FT-IR ve UV-visible spektrumları yardımıyla yapısı incelenmiş, hidroksi köprüleri ihtiva eden ve metal:ligand oranı 1:2 olan kompleksin oluştuğu tespit edilmiştir, Şekil 1.24 (Gül 1983).



X: ClO_4^-

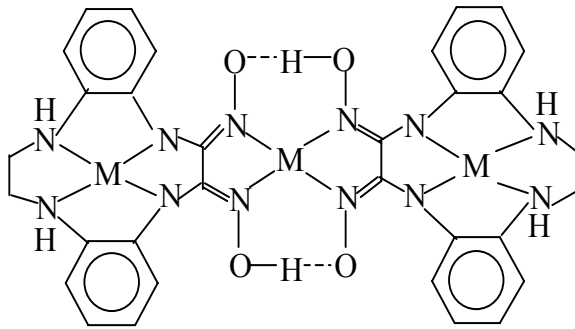
M: Ni(II), Cu(II), Co(II), Co(III)

B: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Şekil 1.23 N,N'-Bis(benzo(15-crown-5))diaminogliksimin Bazı Geçiş Metal Kompleksleri

Makrosiklik halkada *vic*-dioksim grubu taşıyan ligandların sentezlerini gerçekleştirmek ve komplekslerini incelemek amacıyla, 1,4-polietilenglikol zinciri uçlarında o-aminobenzen ihtiva eden diaminlerin *anti*-diklorogliksim ile etanol içindeki reaksiyonundan makrosiklik *vic*-dioksim ligandı sentezlenerek çeşitli metal kompleksleri izole edilmiştir (Bank ve Bekaroğlu 1983).

Oksim gruplarıyla birlikte makrosiklik halkada dört tane azo grubu ihtiva eden 2,3-bis(hidroksiimino)-1, 4, 7, 10 - (5,6) (11,12) dibenzosiklodeka 5,11 dienin sentezi gerçekleştirilmiştir şekil 1.24 (Bank ve Bekaroğlu 1983).



Şekil 1.24 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4,7,10-(5,6)-(11,12)-dibenzosiklodeka-5,11-dien

vic-Dioksimlerin Zn(II) ve Cd(II) gibi d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip metaller ile çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler oluşturduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, ethane-1,2-bis(thioglyoxime)'nin Zn(II) ile metal:ligand oranı 2:1, Cd(II) ile ise metal:ligand oranı 4:1 olan kompleksler oluşturduğu da tespit edilmiştir (İrez, Bekaroğlu1983).

1.7 OKSİMLERİN KULLANIM ALANLARI

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli oksialkil ve amino türevleri 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.

Yine sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Bunları bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazılarıda aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin polimerlerin ışığa karşı özelliklerini

iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini arttırdığı bilinmektedir. (Schrauzer, Kohnle, 1964)

Ayrıca Tschugaeff tarafından 1907 de elde edilen dimetil glioksimin Co(III) kompleksi, daha sonra elde edilen vic-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için model bileşik olabileceği ileri sürülmüştür. Bu komplekslerin formülleri, Tschugaeff tarafından genel olarak $CoX(D_2H_2)B$ şeklinde verilmiştir. (Burada X: bir asit anyonu, B: bir baz, mesela piridin). Bu komplekslerde Co-X bağının reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalar sonucunda kobalt atomunun, aynen B₁₂ vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir (Guette vd 1967).

1.8 MANGAN (II) ELEMENTİ-ÖZELLİKLERİ VE KOMPLEKSLERİ

Bu tez çalışması kapsamında birçok vic-dioksim bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşiklerin Mn(II) kompleksleri elde edilerek, yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu nedenle mangan elementi ile ilgili birtakım özellikler açıklanmıştır.

Bazı Fiziksel Özellikleri

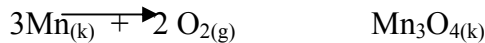
Atom numarası: 25

Elektron Dağılımı: [Ar] 3d⁵ 4s²

Elektronegatifliği: 1.5

Rengi: Metalik gri

Mangan elementi sert olmakla birlikte kırılgan bir metaldir. Su ile yavaş yavaş etkileşerek H₂ açığa çıkarır. Sıcakta ise hava oksijeni ile reaksiyon verir.



7B grubunun ilk elementi olan manganın 1+ değerlikli olduğu bileşik, K₅[Mn(CN)₆] kompleksidir. Manganın çözeltilerindeki karakteristik değerliği 2+ dir. Ancak, Mn(III)'e ait olan K₃[Mn(CN)₆], K₅[Mn(C₂O₄)₃], K₅[MnF₆] gibi komplekslerde kararlıdır. Mangan doğada volkanik kayalarda Fe²⁺ ve Mg²⁺ ile yerdeğiştirmiş olarak Mn²⁺ halinde bulunur. Atmosferdeki oksijen ile yükseltgenen Mn²⁺ mangan dioksit halinde depolanır.

Manganın 7+ değerlikte olduğu en önemli bileşik KMnO_4 , elektroliz sonucunda veya K_2MnO_4 'ün klor gazı ile yükseltgenmesi sonucunda elde edilir. K_2MnO_4 ise $\text{Mn}(\text{OH})_2$ veya $\text{Mn}(\text{OH})_3$ 'ün bazik ortamda yükseltgenmesi ile oluşur. KMnO_4 kuvvetli yükseltgen bir maddedir. Asidik ortamda mor renkli permanganat iyonu renksiz Mn^{2+} iyonuna dönüşerek gösterdiği kesin renk değişimi nedeni ile yükseltgenme-indirgenme titrasyonlarında kullanılır. Kuvvetli asit veya baz ortamının bulunması halinde permanganat iyonu mangandioksite kadar indirgenir. Derişik NaOH veya KOH çözeltilerinde permanganat iyonu, parlak yeşil renkli manganat iyonuna dönüşür. Manganın 6+ değerlikli olduğu MnO_4^{2-} tuzları ancak bazik ortamda veya katı halde kararlıdır.

Manganın oluşturduğu önemli bileşikler

a. Potasyumpermanganat (KMnO_4): Siyah denecek kadar koyu mor renkli, iğne şeklindeki kristaller halindedir. Suda oldukça çok çözünür (100 g su, 20 °C'de 6.34 g KMnO_4 çözer). Laboratuarlarda kullanılan en önemli yükseltgenlerden biridir.

b. Amonyumpermanganat [NH_4MnO_4] : Romboedrik kristallerden ibarettir. Belli bir erime noktası yoktur, ısı ile patlayabilir. Suda çözünür.

c. Mangan(III) fosfat [$\text{MnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]: Gri renkli kristalize bir tozdur. 300 °C'de kristal suyunu kaybeder. Sıcak derişik H_2SO_4 , derişik HCl ve erimiş H_3PO_4 de çözünür.

d. Potasyumdioksalatodihidroksomanganat (IV) [$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]: Açık mor-bordo renkli kristallerdir.

e. Trisasetilasetonatomangan(III) [$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$]: Vişne renkli kristallerdir.

f. Potasyumhekzasiyanomanganat(III) $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$: Kırmızı renkli kristallerdir.

g. Mangan(III) asetat [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$]: Koyu pembe renkli kristallerdir.

h. Amonyumdemir(II)sülfathekzahidrat, Mohr Tuzu [$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$]: Turkuaz yeşili kristallerdir.

Mangan elementi sularda tek başına nadiren bulununan bir elementtir. Manganın etkisi demir elementi ile oldukça benzerdir. Mangan elementi genelde Mn^{2+} iyonu şeklinde bulunur.

Mangan tuzları asitli sularda, alkali sulara göre daha fazla çözünür. Bazı sular organik ve kolloidal mangan bileşikleri içerir. Mangan bakterisi, demir bakterisine benzer şekilde su sistemlerine zarar verir. Bunlar kolloidal çözünmeyen partiküllerdir.

Manganhidroksit (siyah su) nadir olarak bulunur. Mangan(II)hidroksiti çöktürmek, ferrihidroksite göre daha zordur. Çözünmüş mangan iyonları hava ile temas ettiklerinde mangandioksite dönüşür.

Mangan iyonları çiftleşmemiş elektronları nedeni ile paramanyetik özellik gösterir. Tüm memelilerin hücrelerinde bulunan çok önemli bir elementtir. Mangan; piruvat karboksilaz, süperoksit dismutaz, glutamin sentezaz ve alkalın fosfataz gibi çeşitli enzimler için aktive edicidir ve kofaktör rolüne sahiptir. Birçok enzimin yapısında *vic*-dioksim bileşiklerinin bulunması nedeni ile mangan (II) elementinin *vic*-dioksim kompleksleri oldukça önemlidir. Mangan ayrıca protein sentezinde koenzim görevi gören bir elementtir. Serbest manganın kandaki yüksek konsantrasyonu ise toksik etki gösterir.

2 MATERYAL

2.1 Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı literatürde kaydı bulunan N-Benzilaminoglioksim, N-Fenilaminoglioksim, N-(2-Piridil)aminoglioksim, N-(4-Metil-2-Piridil)aminoglioksim, Fenilaminofenilglioksim, Benzilaminofenilglioksim maddelerinin Mn(II) komplekslerini sentezlemek ve yapılarını analitik ve spektroskopik metotlarla aydınlatmaktır.

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çıkış maddelerinin ve Ligandların sentezinde kullanılan; anilin, benzilamin, 2-aminopiridin, 2-amino-4-metilpiridin, hidroksilaminhidroklorür, sodyumkarbonat, kloralhidrat, sodyumhidroksit, hidroklorikasit, sodyummetoksit, etilalkol, bütülnitrit, maddeleri merck, fluka, aldrich ve carlo erba, reidel firmalarından temin edilmiştir.

2.3 Kullanılan Aletler

IR Spektrofotometresi: Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
KONYA

FTIR Spektrofotometresi (Jasco FT/IR-300E): Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü NİĞDE

¹H NMR Spektrometresi: TÜBİTAK- Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarı ANKARA.

Elementel Analizler: TÜBİTAK- Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarı ANKARA.

Erime Noktası Tayin Cihazı (Elektrothermal): Muğla Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü MUĞLA

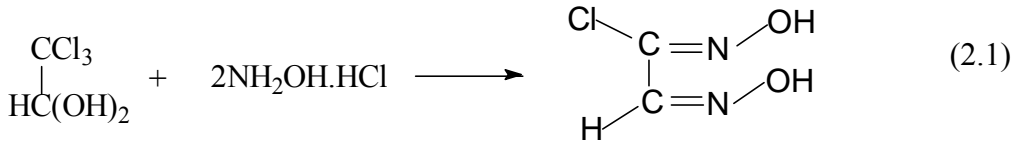
Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (GBC-Avanta): Muğla Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü MUĞLA

UV- Visible Spektrofotometresi (Shimadzu): Muğla Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü MUĞLA

3 YÖNTEM

3.1 LİGANDLARIN SENTEZİ

3.1.1 *amphi*-Klorogliksim Sentezi

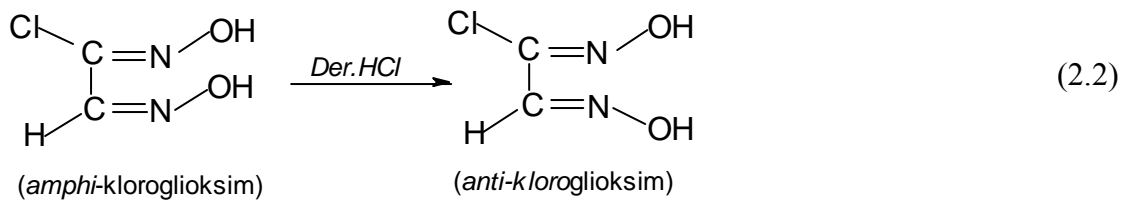


amphi-Klorogliksim

amphi-Klorogliksim bileşiğin literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Hantzsche 1908). 31.5 g (0.45mol) $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 100 mL suda çözülür ve 24 g (0.225 mol) Na_2CO_3 yavaş yavaş üzerine eklenerek nötralleştirilir. Bu çözeltiliye 25 g klorohidrat katılarak bir gece soğukta kendi haline bırakılır. Çözeltide tabakalar halinde kristaller oluşur. Bu soğutulan çözelti üzerine sıcaklık $(-5)^\circ\text{C}$ - $(-10)^\circ\text{C}$ arasında tutularak 27 g NaOH 'in 50 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. NaOH ilavesinden sonra yine çözeltinin sıcaklığı -5°C 'yi geçmeyecek şekilde 16 mL derişik sülfirik asitten damla damla ilave edilir ve kuvvetlice karıştırılır. $\text{pH} = 3.5$ civarında lapamsı bir çökelti oluşur. Çökelti süzülür, kurutulur ve eter ile ekstrakte edilir. Eterli faz buharlaştırılır. Beyaz bir çökelti oluşur. 60°C civarında suda kristallendirilen madde uzun, iğne şeklinde, parlak kristaller verir. Bir mol kristal suyu taşıyan madde vakum desikatöründe kurutulur. Sentezlenen bu madde alkolde kristallendirilir (2 .1).

Verim: 12.1 g (%60) En: 150°C (bozulma)

3.1.2 *anti*-Klorogliksim Sentezi



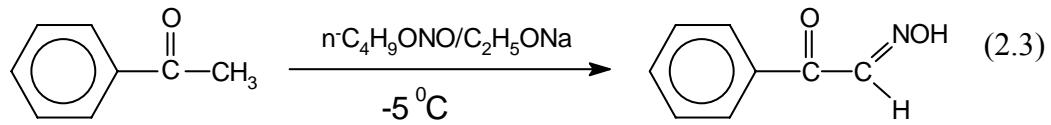
anti- Klorogliksim bileşiğide literatürde belirtildiği gibi elde edilmiştir (Ugnade 1963, , Eloy ve Learner 1962). 29.5 g *amphi*-Klorogliksim 190 mL %36.5'lük HCl'de çözülür, çözünen madde soğuk ortamda bir müddet sonra çökmeye başlar, çöken madde süzülür ve kurutulur (2.2).

Verim: 25.07 g (%85) En: 169-170⁰C (bozulma)

3.1.3 Klorofenilgliksim Sentezi

3.1.3.1. İsonitrosoasetofenon'un Sentezi

Literatürde, 4-dimetilaminometil-1-oksiminoasetilbenzenden çıkılarak, sodyum metoksit katalizörlüğünde bütıl nitrit ile reaksiyonu sonucunda 4-dimetilaminometil-fenilgliksal-1-oksim elde edilmiştir (Norman, Heggie, Larose 1962). Bu literatür bilgileri ışığında, asetofenondan çıkılarak isonitrosoasetofenon sentezlenir.

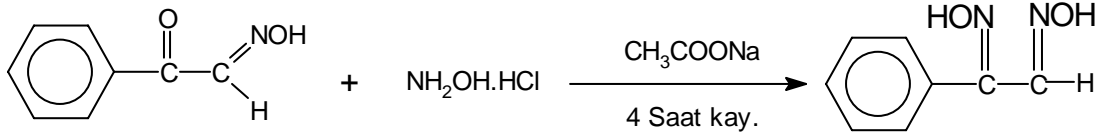


0.088 mol (2.03 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5⁰C'yi geçmeyecek şekilde, karıştırılarak 0.08 mol (8.24 g) bütıl nitrit yavaş yavaş damlatılır. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 0.077 mol (9.24 g) asetofenon 20-30 dakika da damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç defa yıkanır ve minimum miktarda su ile çözülür. Çözelti asetik asit ile asitlendirilir, oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/2) karışımından kristallendirilir.

Verim: %65 En: 129⁰C de (bozulma)

Bu bileşik (İsonitrosoasetofenon); DMSO, DMF, Etanol, piridinde de çok CCl₄, CHCl₃ de az çözünür, su da çözünmez.

3.1.3.2 Fenilgliksim Sentezi

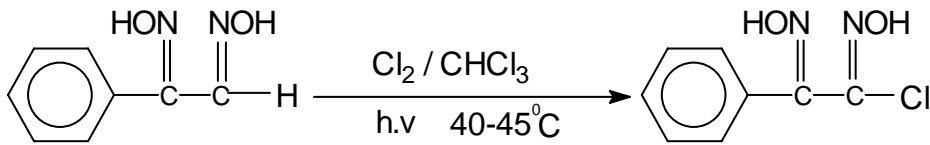


Fenilgliksim bileşiği literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. Ancak verimin yükseltilmesi için kullanılan hidroksilaminhidroklorür ve sodyumasetat'ın miktarları stokiometrik miktardan daha fazla alınmıştır. Kristallendirme yapılırken aseton-kloroform, benzen-etilasetat yerine etanol-su karışımı kullanıldı.

Verim: %75 En:166-168⁰C de (bozulma)

Fenilgliksim; DMSO, DMF, Etanol de çözünür. CCl₄, CHCl₃ de az çözünür, su da çözünmez.

3.1.3.3 Klorofenilgliksim Sentezi

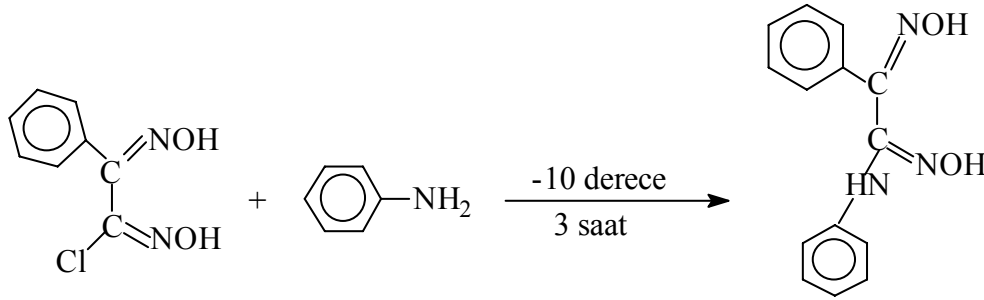


Literatürde metilgliksim için verilen klorlama metodu (Ponzio 1923, Avagadro 1923) bazı şartları (sıcaklık ve UV ışığı) değiştirilerek fenilgliksimin klorofenilgliksim haline dönüştürülmesinde kullanılır. Bu uygulama şu şekilde yapılır; 4 g fenilgliksim kristalleri kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek içerisinde yarım saat güneş ışığı altında kuru Cl₂ gazı geçirilir. Yavaş yavaş fenilgliksim kirli beyaz renge döner, sonra (254 nm) uv ışığı verilerek Cl₂ gazı geçirilmeye 1 saat kadar devam edilir. Karışımın sıcaklığı 40-45 ⁰C civarına gelir ve karışım tamamen beyazlaşarak çökelti halinde kabın dibine toplanır. Klorlama tamamlanınca karışım soğutulur, çeker ocakta bir saat bekletilerek klorun fazlası uzaklaştırılır. Çökelti süzülüp birkaç defa kloroform ve su ile yıkanır, etanol-su karışımından kristallendirilir.

Verim: %75 E.n: 195-196 ⁰C

Bu bileşik; eter, alkol, DMSO de çözünür, suda çözünmez.

3.1.4 Fenilaminofenilgliksim (AFGH₂) Sentezi

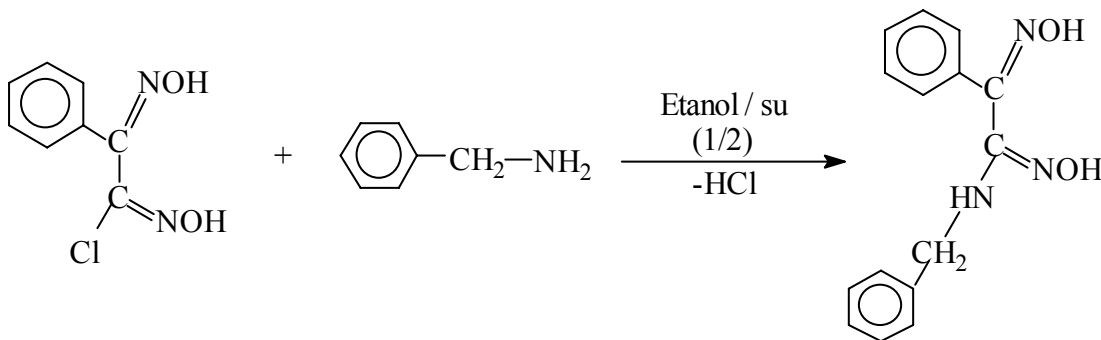


Literatürde bulunan bu oksim, aşağıdaki şekilde yapılır. 1.985 g (10^{-2} mol) klorofenilgliksim, 30 mL mutlak etanol de çözülerek -10°C 'ye kadar soğutulur ve karıştırılarak taze destillenmiş 1.82 mL (2×10^{-2} mol) anilin 30 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. 2 saat karıştırıldıktan sonra su ile hacmi 3 katına seyreltilir. Kirli beyaz çökelek oluşmaya başlar, bir saat daha karıştırılmaya devam edilir. Karışım bir gece buzdolabında dinlenmeye bırakılır sonra çöken madde su ile yıkanır, kurutulur, etanol-su karışımından (1/2) kristallendirilir.

Verim: 2.25 g (%88.3) E.n: 65°C (bozulma)

Fenilaminofenilgliksim; DMSO, DMF, Dioksan, eterde çözünür su ve CCl_4 de çözünmez.

3.1.5 Benzilaminofenilgliksim (BAFGH₂) Sentezi



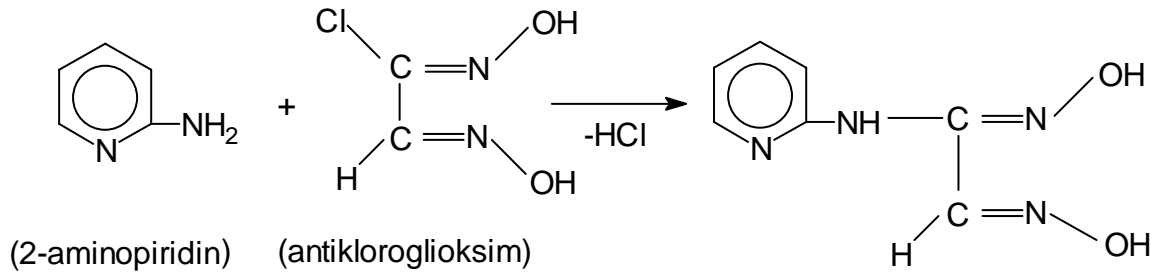
Literatürde bulunan bu ligant aşağıdaki gibi elde edilir. 1.985 g (10^{-2} mol) Klorofenilgliksim, 30 mL etanol de çözülerek -10°C ye kadar soğutulur ve karıştırılarak taze destillenmiş 2.2 mL (2×10^{-2} mol) benzilaminin 30 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. 2 saat karıştırıldıktan sonra (pH = 5.5) oda sıcaklığına getirilerek 3 saat daha karıştırılır

ve su ile çözeltinin hacmi iki katına çıkarılır. Çöken ligant bir gece buzdolabında bekletilerek süzülür, su ile yıkanarak kurutulur. Etanol-su sisteminden kristallendirilir.

Verim: 2.47 g (% 92) E.n: 151 °C (bozulma).

Bu bileşik suda çözünmez, alkolde çözünür.

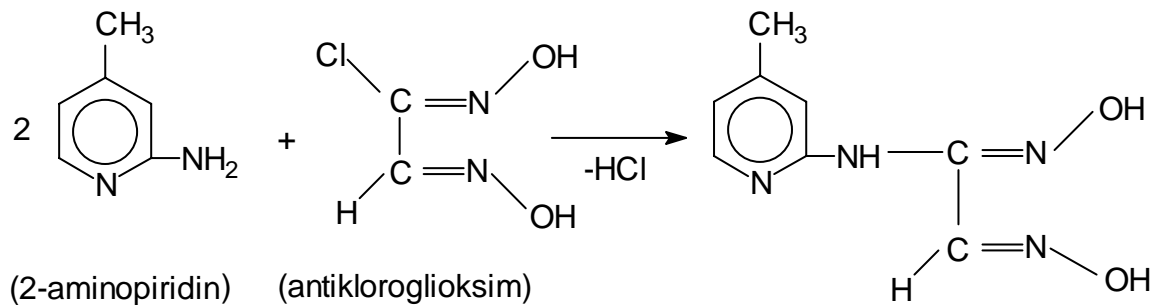
3.1.6 N- (2-Piridil)aminogliksim (PYGH₂) Sentezi



1.22 g *anti*-klorogliksim 25mL etilalkolde çözülür. Üzerine azar azar karıştırılarak 0.94 g (1 mmol) 2-amino piridin azot atmosferi altında çözeltiye azar azar ilave edilir. 0.1 N alkollü NaOH çözeltisi ile pH ayarlaması yapılır. pH 4.5-5 arasında sarı çökelek oluşmaya başlar. Oluşan bu çökelek süzülür. Alkol ve eterle yıkanır. Daha sonra vakum desikatörün de kurutulur.

Verim: %73 En: 127-129°C (bozulma)

3.1.7 N- (4-Metil-2-Piridil)aminogliksim (MPYGH₂) Sentezi



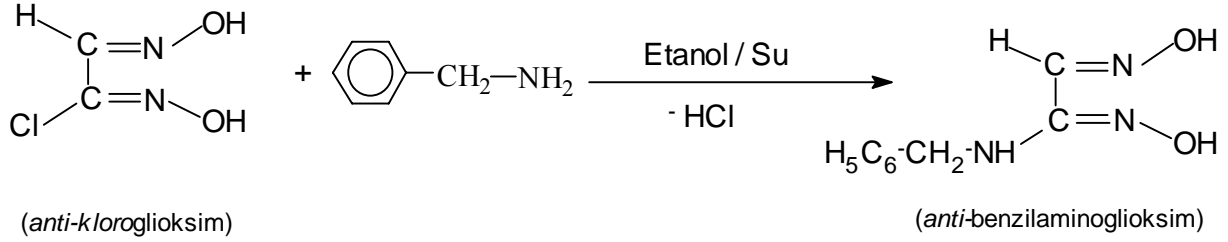
1.22 g *anti*-klorogliksim 25 mL etilalkolde çözülür. Üzerine azar azar karıştırılarak 1.08 g (1 mmol) 2-amino-4-metil piridin çözeltiye azar azar ilave edilir. Çözeltinin pH'ı bu durumda 5 civarındadır. 0.1 N alkollü NaOH çözeltisi ile pH ayarlaması yapılır. pH: 6-6.5

arasında şarap kırmızısı çökelek oluşmaya başlar. Oluşan bu çökelek süzülür. Alkol ve eterle yıkanır.

Verim: %76

En: 119-123 °C (bozulma)

3.1.8 N- Benzilaminogliksim (BAGH₂) Sentezi

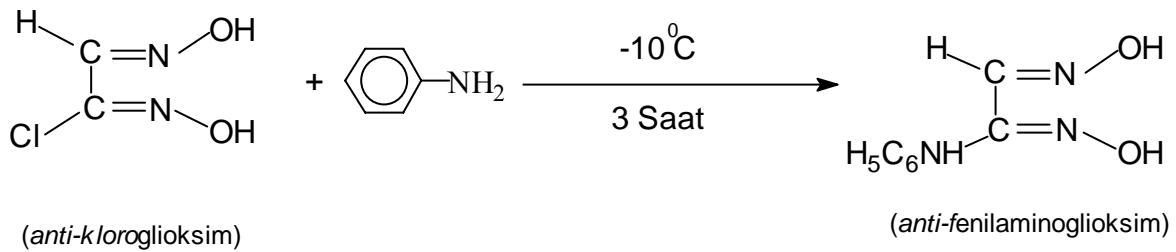


N- Benzilaminogliksim bileşiği literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. 1.22 g klor-anti-gliksim 5 mL etilalkolde çözülür. Daha sonra üzerine damla damla karıştırılarak 2.2 mL (2 10^{-2} mol) benzilaminin 5 mL etanol içerisinde çözülerek hazırlanan çözeltisi oda sıcaklığında ilave edilir. Karışım iki saat daha karıştırılır. Çözeltinin pH'ı bu durumda yaklaşık 7.0-7.5 civarındadır. Sonra hacim saf su eklenerek iki katına çıkarılır. Oluşan beyaz çökelek süzülerek soğuk su ile yıkanır, kurutulur ve 1:3 su-etanol karışımından kristallendirilir. BAGH₂; eter, DMF, DMSO, dioksan ve etanolde çok çözünür su ve kloroformda az çözünür.

Verim: %82.5

En: 156 °C (bozulma)

3.1.9 N- Fenilaminogliksim (PAGH₂) Sentezi



N- Fenilaminogliksim bileşiği literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. 2.45 g *anti*-Klorogliksim 20 mL etilalkolde çözülür. Daha sonra 3.64 mL (0.040 mol) taze destillenmiş anilin 10 mL etanoldeki çözeltisi hazırlanarak *anti*-klorogliksim etilalkoldeki

çözeltisi üzerine damla damla karıştırarak ilave edilir. Karıştırmaya çökme başladıktan sonra 1.5 saat süreyle devam edilir. Sonra çözelti üzerine 60 mL saf su eklenir ve oluşan çökeler süzülerek su ile yıkanır, kurutulur ve 1:2 etilasetat-petrol eterinden kristallendirilir.

Verim: %80 En: 140⁰C (bozulma)

Fenillaminoglioksim bileşiği (PAGH₂); Dietileter, etanol, etilasetat, piridin, DMF, aseton ve kloroformda az çözünür.

3.2 LİGANDLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Sentezlenen ligandan 1x10⁻³ mol alınır (0.254 g BAFGH₂, 0.194 MPYGH₂, 0.193 g BAGH₂, 0.255 g AFGH₂, 0.180 g PYGH₂, 0.179 g PAGH₂) 20 mL etil alkol de (%96'lık) çözülür ve pH'ları ölçülür pH (BAFGH₂'de 5, MPYGH₂'de 6, AFGH₂'de 6, PYGH₂'de 6, PAGH₂'de 6, BAGH₂'de 6).

Hazırlanan bu çözeltilerin üzerine az miktarda suda çözülmüş olan 1x10⁻³ mol (0.162 g) MnCl₂.2H₂O ilave edilir. İlaveden sonra pH değerleri tekrar ölçülür (BAFGH₂ için 6.5-7, MPYGH₂ için 5, AFGH₂ için 5.5, PYGH₂ için 5, PAGH₂ için 5, BAGH₂ için 5.5).

pH değerleri 0.1N alkollü NaOH çözeltisi ile 7 civarına getirilir ve karıştırmaya devam edilir. Tepkimenin tamamlanması için çözeltiler 30-60 dakika su banyosunda tutulur. Çökkelmenin tam olduğu üst tarafta berrak bir çözeltinin, dipte ise çökeleğin oluşmasından anlaşılır.

Çöken kompleksler (BAFGH₂; koyu kahve, MPYGH₂; açık kahve, AFGH₂; koyu kahve, PYGH₂; koyu sarı, PAGH₂; koyu kahve, BAGH₂; açık kahve rengindedir).

4 BULGULAR

Sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri ve Elementel Analiz sonuçları Tablo 4.1’de, ^1H NMR değerleri Tablo 4.2’de, IR değerleri Tablo 4.3’de, A.A.S değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Ligandların Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Sonuçları

İsmi	Formülü	M _A	Rengi	E.N. (°C)	% Verim	C	H	N	Kaynak
N-Benzilaminogliksim (BAGH ₂)	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂	193 g/mol	Beyaz	80	82.2	55.96	6.12	21.65	38
Fenilaminofenilgliksim (AFGH ₂)	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₂	255 g/mol	Beyaz	65	88.3	65.88	5.10	16.47	64
Benzilaminofenilgliksim (BAFGH ₂)	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂	254 g/mol	Sarı	151	92	66.91	5.58	15.61	64
N-2-Piridilaminogliksim (PYGH ₂)	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	180 g/mol	Sarı	128	85	46.67	4.44	31.11	62
N-4-Metil-2-piridilaminogliksim(MPYGH ₂)	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194 g/mol	Şarap Kırmızısı	119-121	73	48.60	4.99	27.70	62
N- Fenilaminogliksim (PAGH ₂)	C ₈ H ₉ N ₃ O ₂	179 g/mol	Beyaz	140	80	53.48	4.90	23.35	38

Tablo 4.2 Ligandların ¹H-NMR Spektrum Değerleri δ (ppm)

İsmi	O-H	O-H	N-H	H _{Arom}	-CH ₂	-CH ₃	H-C=N-	Kaynak
N-Benzilaminogliksim (BAGH ₂)	11.82	10.77	7.82	7.67-6.49	-	-	8.29	38
Fenilaminofenilgliksim (AFGH ₂)	11.66	10.56	4.99	8.20-6.43	-	-	-	64
Benzilaminofenilgliksim (BAFGH ₂)	11.59	9.94	6.31-6.27	7.31-7.17	4.26-4.23	-	-	64
N-2-Piridilaminogliksim (PYGH ₂)	11.80	12.10	8.35	7.80-6.94	-	-	-	62
N-4-Metil-2-piridilaminogliksim(MPYGH ₂)	11.60	12.30	8.31	7.80-6.70	-	2.20	-	62
N- Fenilaminogliksim (PAGH ₂)	11.20	10.60	7.70	7.45-7.13	-	-	8.31	38

Tablo 4.3 Ligandların Karakteristik IR Bandları (cm⁻¹) (KBr Pellet)

İsmi	N-H	O-H	C-H _{Alif.}	C=C _{Arom.}	C=N	O-H	N-H	C-H _{Arom.}	N-O	C-N	C-H _{Arom.}	-CH ₃	Kaynak
N-Benzilaminogliksim (BAGH ₂)	3390	3100	2950	-	1650	-	-	3020	980	-	750	-	38
Fenilaminofenilgliksim (AFGH ₂)	3400	3200	-	1510	1650	1410	1630	2850	890	1255	760	-	64
Benzilaminofenilgliksim (BAFGH ₂)	3390 3410	3240	-	1510	1650	1400	1620	3090	910 990	1225	730	2790- 2980	64
N-2-Piridilaminogliksim (PYGH ₂)	3450	3230	-	-	1650	-	-	3035	940	-	760	-	62
N-4-Metil-2-piridilaminogliksim (MPYGH ₂)	3450	3220	2950	-	1650	-	-	3030	987	-	760	2890	62
N- Fenilaminogliksim (PAGH ₂)	3430	3200	2880	-	1650	-	-	3010	980	-	750	-	38

Tablo 4.4 Komplekslerin Karakteristik IR Bandları (cm⁻¹) (KBr Pellet)

İsmi	N-H	C=N	O-H _{SU}	N-O	OH...O	C-N	O-H _{OKSİM}
Bis(Benzilaminofenilgliksimato)Mn(II)	-	1600	3440	930	1640	1120	-
Bis(N-2-Piridilaminogliksimato)Mn(II)	-	1610	3430	920	1660	-	-
Bis(N-4-Metil-2-piridilaminogliksimato) Mn(II)	-	1640	3430	975	-	-	-
Bis(N-Fenilaminogliksimato)Mn(II)	-	1600	3320	950	1640	-	-

Tablo 4.5 AAS ile Analizi Yapılan Komplekslerde Bulunan Mn(II) Metalinin Analiz Sonuçları

İsmi	Alınan Kompleksin Miktarı (g)	İçerdiği Mn(II) Miktarı (ppm)	İçerdiği Mn(II) Miktarı (g)
Bis(N-Benzilaminoglioksimato)Mn(II)	0.0016	1.82	0.182×10^{-3}
Bis(Fenilaminofenilglioksimato)Mn(II)	0.0019	1.72	0.172×10^{-3}
Bis(Benzilaminofenilglioksimato)Mn(II)	0.0020	1.79	0.179×10^{-3}
Bis(N-2-Piridilaminoglioksimato)Mn(II)	0.0015	1.81	0.181×10^{-3}
Bis(N-4-Metil-2-piridilaminoglioksimato) Mn(II)	0.0016	1.86	0.186×10^{-3}
Bis(N-Fenilaminoglioksimato)Mn(II)	0.0015	1.84	0.184×10^{-3}

Tablo 4.6 Sentezlenen Komplekslerin Formülleri ve Teorik Molekül Ağırlıkları

İsmi	Kompleksin Formülü	MA(g/mol)
Bis(N-Benzilaminogliksimato)Mn(II).dihidrat	$C_{18}H_{22}N_6O_6Mn$	473
Bis(Fenilaminofenilgliksimato)Mn(II) dihidrat	$C_{28}H_{26}N_6O_6Mn$	597
Bis(Benzilaminofenilgliksimato)Mn(II) dihidrat	$C_{30}H_{28}N_4O_6Mn$	595
Bis(N-2-Piridilaminogliksimato)Mn(II) dihidrat	$C_{14}H_{16}N_8O_6Mn$	447
Bis(N-4-Metil-2-piridilaminogliksimato) Mn(II) dihidrat	$C_{16}H_{20}N_8O_6Mn$	475
Bis(N-Fenilaminogliksimato)Mn(II) dihidrat	$C_{16}H_{18}N_6O_6Mn$	445

Tablo 4.7 Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları

<u>Kompleksin İsmi</u>	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%O</u>	<u>%Mn</u>	
Bis(N-Benzilaminoglioksimato)Mn(II)	45.7	4.65	17.8	20.3	11.6	(Teorik)
	44.7	4.55	17.3	19.8	11.3	(Pratik)
Bis(Fenilaminofenilglioksimato)Mn(II)	56.3	4.30	14.1	16.1	9.20	(Teorik)
	55.3	4.20	13.8	15.8	9.10	(Pratik)
Bis(Benzilaminofenilglioksimato)Mn(II)	60.5	4.70	9.40	16.1	9.20	(Teorik)
	59.8	4.65	9.30	15.9	9.10	(Pratik)
Bis(N-2-Piridilaminoglioksimato)Mn(II)	37.6	3.57	25.0	21.5	12.3	(Teorik)
	36.8	3.50	24.6	21.0	12.0	(Pratik)
Bis(N-4-Metil-2-piridilaminoglioksimato) Mn(II)	40.4	4.21	23.6	20.2	11.6	(Teorik)
	40.6	4.23	23.7	20.3	11.7	(Pratik)
Bis(N-Fenilaminoglioksimato)Mn(II)	43.1	4.04	18.9	21.6	12.3	(Teorik)
	42.8	4.01	18.7	21.4	12.2	(Pratik)

Tablo 4.8 Ligandların U.V.-vis. Spektrumları

İsmi	λ_{max} (nm)	A	ϵ
N-Benzilaminogliksim (BAGH ₂)	245	0.980	32666
Fenilaminofenilgliksim (AFGH ₂)	246	0.955	31840
Benzilaminofenilgliksim (BAFGH ₂)	248	1.987	66237
N-2-Piridilaminogliksim (PYGH ₂)	245	0.367	12232
N-4-Metil-2- piridilaminogliksim (MPYGH ₂)	247	2.011	67033
N- Fenilaminogliksim (PAGH ₂)	245	1.993	66431

Tablo 4.9 Komplekslerin U.V.-vis. Spektrumları

İsmi	λ_{max} (nm)	A	ϵ
Bis(N-Benzilaminogliksimato)Mn(II).dihidrat	244	0.577	19233
Bis(Fenilaminofenilgliksimato)Mn(II) dihidrat	242	0.359	11965
Bis(Benzilaminofenilgliksimato)Mn(II) dihidrat	249	0.551	18401
Bis(N-2-Piridilaminogliksimato)Mn(II) dihidrat	247	0.326	10862
Bis(N-4-Metil-2-piridilaminogliksimato) Mn(II) dihidrat	245	1.789	59627
Bis(N-Fenilaminogliksimato)Mn(II) dihidrat	241	1.117	37249

5 TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında ilk olarak *amphi*-klorogliksim, *anti*-klorogliksim ve klorofenilgliksim literatürde belirtildiği şekilde elde edilmiştir (Ungnade 1963, Hantzsche 1908, Eloy ve Learner 1962, Karataş 1984, Brown 1955, Grundmann vd 1965)

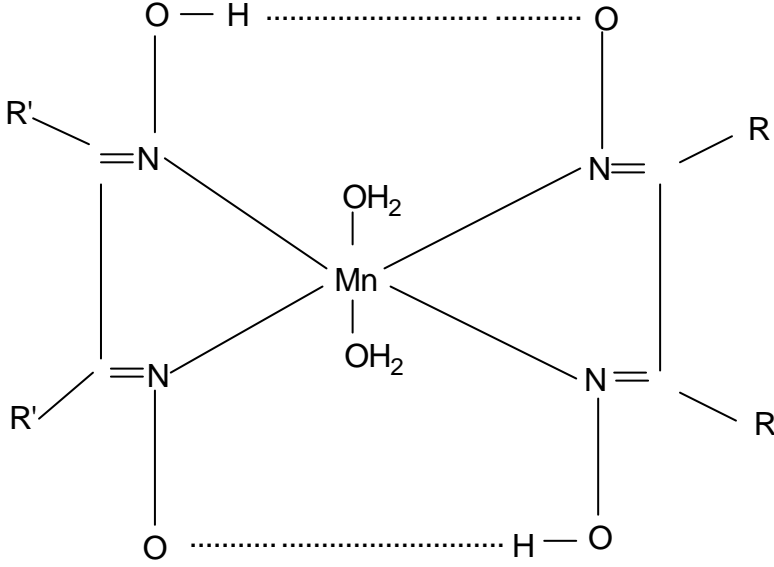
Elde edilen *anti*-klorogliksimin anilin, benzilamin, 2-Aminopiridin, 4-Metil-2-aminopiridin ile reaksiyona sokulmasıyla PAGH₂, BAGH₂, MPYGH₂, PYGH₂ ligandları sentezlenerek bunların, Mn(II) kompleksleri elde edilmiştir. Ligantların ve komplekslerin yapıları IR, H¹ NMR, Elementel Analiz ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. (İrez,Sarıkavaklı,Yıldız 1997)

Bu bileşiklerin H¹-NMR spektrumları incelendiğinde –OH protonları C₇H₈N₄O ve C₈H₁₀N₄O₂ ligandlarında OH etrafında farklı gruplar bulunduğundan iki farklı singlet (11.80-12.10, 11.60-12.30 ppm de) görülmektedir. Aynı şekilde C₈H₉N₃O₂ ve C₉H₁₁N₃O₂ ligandlarında da –OH protonları iki farklı singlet (11.20-10.60, 11.22-10.18 ppm de) halinde ortaya çıktığı görülmektedir. C-H aromatik protonları 6.70-7.80 ppm de, N-H protonları 4.99-8.35 ppm de ve C₈H₁₀N₄O₂ ligandı için –CH₃ proton değeri ise 2.20 ppm de gözlenmiştir (İrez,Sarıkavaklı,Yıldız 1997, Türkmen 2000).

Elde edilen klorofenilgliksime, anilin ve benzil amin bağlanarak C₁₄H₁₃N₃O₂ ve C₁₅H₁₄N₂O₂ ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandlara ait H¹ NMR spektrumları incelendiğinde –OH protonları iki farklı singlet halinde (11.66-10.56, 11.59-9.94 ppm) N-H protonları 4.99-6.31 ppm, C-H aromatik protonları ise 6.43-8.20 ppm değerleri arasında ortaya çıkmaktadır. Yine bu ligandlara ait elementel analiz sonuçları da teorik ve hesaplanan değerlerle uyum halindedir (Uçan 1989).

Bütün ligandların Mn(II) komplekslerinde oktahedral bir yapının ortaya çıktığı elementel analiz, AAS analizleri ve IR verilerinden anlaşılmıştır. Komplekslerin IR spektrumlarında 3500-3300 cm⁻¹ civarında görülen geniş bant koordinasyona giren su moleküllerinin varlığını doğrulamaktadır. 3400 cm⁻¹ civarındaki δ (N-H) bandı da H₂O tarafından örtülmektedir. Ayrıca komplekslerde iki dioksim molekülünden birer protonun kopması sonucu iki (O-H...O) köprüsü oluşmuştur. Sentezi yapılan komplekslerde zayıf δ (O-H...O) vibrasyonları 1700-1650 cm⁻¹ civarında görülmüştür. δ (C=N) titreşimlerinde azot(N) üzerinden koordinasyon sebebi ile daha düşük frekanslara (1640-1600 cm⁻¹) doğru bir

kayma meydana gelmiştir. Ligandların Mn(II) komplekslerine ait izomer yapısı şekil 5.1 de gösterildiği gibidir.



Şekil 5.1 Ligandların Mn (II) Komplekslerinin İzomer Yapısı

6 KAYNAKLAR

1. ARMANDO, J. Kukushkin, V., 1999. "Oxime and oximate metal complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol:181, p:147-175.
2. ANGELICI, R., 1980. "Novel Transition Metal Complexes of Comphorquinone Dioxime Ligands." *Am. Chem. Soc.* 19(2), p: 363-370,.
3. AVRAM, M. and MATEESCU, GhD., 1972 .“Infrared Spectroscopy”, New-York, Willey-Interscience.
4. BEKAROĞLU, Ö., 1990. “Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi ”, 19 Mayıs Üniv. Fen Dergisi Özel Sayısı 2.(1), p: 41-50
5. BEKAROĞLU, Ö. 1972 . “Koordinasyon Kimyası”, İ.Ü. Kimya Fak. Yayını.
6. BIERLEİN, T.K., UNGAFELTER, E.C., 1951, “The Crystal Structure of Acetoxime”, *Acta. Cryst.*, 4, 450
7. BRADY, O. L. and CHOKSHI, N. M. , 1929, “The Isomerisim of the Oximes”, *J. Chem. Soc.*, P: 946
8. CHAKRKYVORTY, A., 1974. “Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes”, *Coor. Chem. Rev.*, 13,1-46.
9. CHEN, D., Liou, S.,Wang, C., Wu, D., 2002. “Synthesis and structural characterization of two chain complexes of Mn(II) containing 2-aminopyridinium”, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol:5, p:215-219.
10. DEVECİ, M. A., Selçuk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 1994
11. DEVECİ, M. A., HOSSEINZADEH, A and İREZ, G., 1991. *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, **21**, 1073-1082.
12. ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V. and BEKAROĞLU, Ö., 1986 “Synthesis of Diferrocenlgloxime and some of its Transition Metal Complexes”, *Journal of Organometallic Chem.* 317, 301-306
13. ERTAŞ, M. KORAY, R. and BEKAROĞLU, Ö., 1987. “ A Novel Dithioferrocenophane with a vic-Dioxime Moiety in the Bridging ”, *Chain. J. Of Orgonometallic Chem.*, 319. 197-199.
14. GAO, J., Zhong, S., 2002. “Dimanganese(II) catalase-like model complexes: synthesis, structure characterization and catalytic mechanism”, *Journal of Molecular Catalysis A*, Article in press.

15. GÖK, Y., “Yeni α -dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi”, Doktora tezi, K.T.Ü, Trabzon, 1981.
16. GÖK, Y. and BEKAROĞLU, Ö., 1982 “The Synthensis and Complex Formation of α -dioxime”
17. GÜL, A. and BEKAROĞLU, Ö., 1982, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., **12**,889
18. GÜL, A. Doktora Tezi, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, 1983.
19. GÜNDÜZ, T. , 1976,. “Koordinasyon Kimyası” A.Ü. Fen Fak. Ankara
20. HANTZSCHE, A., 1908. Uber Steereoisomerie bei Glyoximen der Fettreihe, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 105, 705.
21. HÜSEYİNZADEH, A., and İREZ, G., 1991. “ Synthesis of Five New Substituted Aryl diamino glyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nicel(II) and Cobalt(II) ” Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 301.
22. İREZ, G. and BEKAROĞLU, Ö., 1983, “The synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes”, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **13**, 781-797.
23. İREZ, G.,SARIKAVAKLI, N. and YILDIZ, S.,1997.”Synthesis and Complex Formation of the Structural Isomers of N-(Phenyl)aminoglyoximes and N-(Benzyl)aminoglyoximes, Chimica Acta Turcica **25**, 105-112
24. J.A.Davies, C.M.Hockensmith, V.Yu. Kukushkin and Yu. N. Kukushkin, 1996.”Synthetic Coordination Chemistry”Singapore-New Jersey, World Scintific, p:260.
25. JULVE, M., 1999. “Interaction between heterobinuclear molecules and nature of the ground spin state in oximato-bridged $[Cu^{II}M^{II}]_2$ bis-nuclear complexes (M=Cu, Ni, Mn)”, Inorganica Chimica Acta, Vol:288, p:57-68.
26. KARATAŞ, İ., Doktora Tezi., Fırat Üniv. 1984.
27. KOÇAK, M and BEKAROĞLU, Ö., 1985. “The synthesis and Complex Formation of N-(2-methylpyridyl)aminoglyoxime”, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., **15**(4), 479- 491.
28. KOÇAK, M. and BEKAROĞLU, Ö., 1984, “Synthesis of Ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(III), Cadmium(II) and Uranyl(VI)” Synth. React. Inorg. Met.Org. Chem.,**14**,479.
29. MERCİMEK, B., Seçluk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya,1994

30. ÖZCAN, E., Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.1985
31. ÖZLER, M., Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.1985
32. TAN. N. and Bekaroğlu,Ö., 1983. “Synthesis of some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylene Dione Dioxime and Comparison with B₁₂ Model Compounds”, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 1029.
33. TAŞBAŞ, M., 2001.” Yüksek Lisans Tezi”
34. TÜRKMEN, H., 2000.”Yüksek Lisans Tezi”
35. TÜZÜN,C.,1995. “Oganik Reaksiyonlar”274-5,A.Ü.Fen Fakültesi,Ankara.
36. UÇAN, H.I.,1989.” Doktora Tezi”
37. UÇAN, H.I., and MIRZAOĞLU, R., 1990, “Synthesis and Complexes Formation of six New Unsymmetrical vic-dioximes ”, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 20, 437-449.