

1. GİRİŞ

Dünyamızda doğal olarak sentezlenen ve biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pek çok koordinasyon bileşikleri mevcuttur ve çoğunun mekanizmaları dahi, tam olarak aydınlatılamamıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin, biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanılması, bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe daha da arttırmaktadır (Chakravorty 1974).

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan, kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu; demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir magnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek olayları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar (Serin 1980).

Birer koordinasyon bileşiği olan vic-Dioksim kompleksleri; koordinasyon bileşikleri içinde ayrı bir öneme sahiptir. 1905 yılında L. Tschugaeff, dimetilglioksimin Ni(II) iyonları ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksim kompleksleri konusundaki çalışmaları başlatmıştır (Smith 1966).

Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak kobalt atomu, kompleks yapıcı bileşik olarak ta dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-Dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur (Schrauzer ve Windgassen 1987, Tan ve Bekaroğlu 1983). Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi nedeniyle başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok

düşük verimle elde edilebilen bir çok heterosiklik bileşiğin elde edilmesi mümkün kılınmıştır (Peng ve ark. 1978, Goedken ve Peng 1973, Candlin ve ark. 1968).

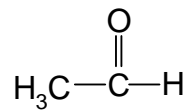
Günümüzde bazı vic-Dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarında sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerideki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Oksim bileşiklerinin metalleri bağlama özelliğinden dolayı, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılabilirliği, bu bileşiklerin çevresel materyallerde kirlilik oluşturan metallerin uzaklaştırılmasında ve tayininde de geniş ölçüde kullanılmasını sağlamıştır. Bir çok hidroksioksim (Akiba ve Freisher 1982, Calligaro ve ark. 1983, Keeney ve Asare 1984) ve dioksim bileşiği (Kuse ve ark. 1974, Radi ve Qamhieh 1988) bu amaçlarla kullanılmıştır.

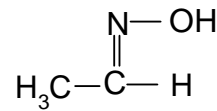
1.1. Oksimler ve Özellikleri

1.1.1. Oksimlerin adlandırılması

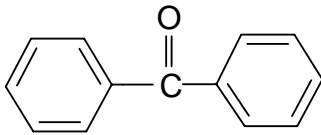
Oksimler; basitçe aldehytlerin ve ketonların hidroksilaminle oluşturdukları bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirir. Aldehytlerden ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehytlerin ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenir: asetaldoksim, benzofenonoksim, v.b. gibi. Bugün ana grup keton veya aldehyt olmak kaydıyla oksimler, “hidroksiimino” eki ile de adlandırılmaktadırlar (Chakravorty 1974).



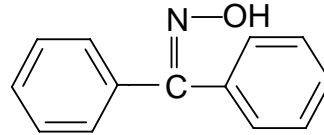
Asetaldehit



Asetaldoksim (Hidroksiiminoasetaldehit)



Benzofenon



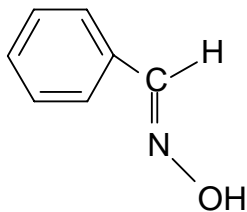
Benzofenonoksim (Hidroksiiminobenzofenon)

Şekil 1.1 Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

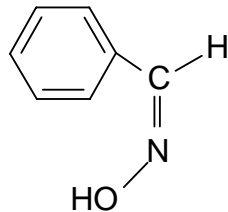
1.1.2. Oksimlerde geometrik izomeri

Oksimlerde (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R ve R' (R ve R'; alkil, aril, v.b.) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür ve genellikle, syn-, amphi- ve anti- ön ekleriyle gösterilir (Smith 1966).

Asimetrik aldehit veya ketonlardan meydana gelen oksimlerin ayırt edilmesi gerekir (Moller 1966). Aldoksimler de hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta olması durumunda syn- öneki kullanılır, anti- öneki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır.



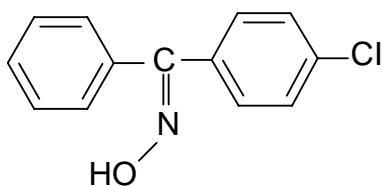
syn-benzaldoksim



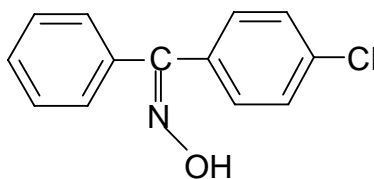
anti-benzaldoksim

Şekil 1.2. Basit aldoksimlerin geometrik izomerleri

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



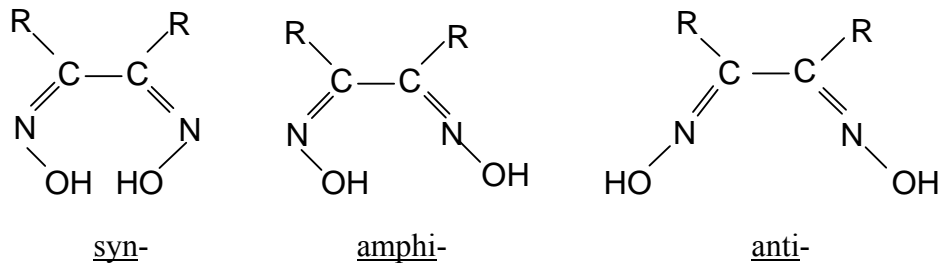
syn-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
anti-p-klorofenilfenil ketoksim



anti-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
syn-p-klorofenilfenil ketoksim

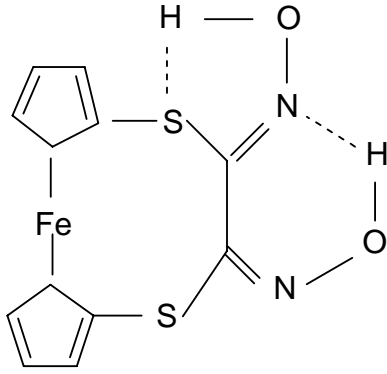
Şekil 1.3. Ketoksimlerde geometrik izomeri

vic-Dioksimlerde ise bu ekler –OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır (Nesmeyanov ve Nesmeyanov 1974).



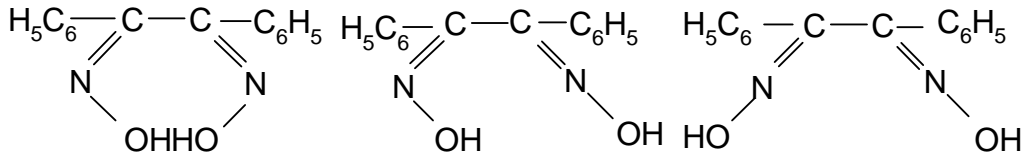
Şekil 1.4. vic-Dioksimlerde geometrik izomeri

Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak çoğunlukla az olduğundan, bu formları (syn-, anti-, ve amphi-) ayrı ayrı izole etmek güç, ancak, bazılarını ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bu güne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic-Dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız anti- ve amphi- formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıda vic-Dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan anti- formu izole edilebilmiştir (Bekaroğlu 1990). Diğer taraftan ditioferrosenopen grubu ihtiva eden vic-Dioksimlerde, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle altılı bir halkanın oluşması, amphi- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken eser miktarda anti- formuna rastlanmıştır (Ertaş ve ark. 1987). Nitekim bu bileşiğin anti-formunun ¹H-NMR spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanında D₂O ile kaybolan 13.28 ppm'deki (-OH) protonu, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve ark. 1987, Papafil ve ark. 1956, Gök ve Bekaroğlu1981).



Şekil 1.5. 1,4 Ditio-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1')ferrosenopen'in amphi- formu

Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti- formu, amphi- formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Aynı zamanda anti- formlarının erime noktası, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve ark. 1987, Gök ve Bekaroğlu1981).



syn-benzildioksim

e.n: 206 °C

amphi-benzildioksim

e.n: 166 °C

anti-benzildioksim

e.n: 238 °C

Şekil 1.6. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları

1.1.3. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler; genellikle renksiz, orta derecelerde eriyen maddeler olup, suda az çözünürler. Oksimler taşıdıkları azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (-OH) grubundan dolayı da zayıf asidik karakterde olan amfoter maddelerdir (Chakravorty 1974).

Amid oksimlerde, -R gruplarından birinin yerini -NH aldığından molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimlerde amfoterdir (Gök ve Bekaroğlu 1981).

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'te çözünür ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'ları 10.00-12.00 değerleri arasındadır (Hüseyinzade ve İrez 1990).

Tablo 1.1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

Oksim	pKa
Asetonoksim	12.42
3-pentanonoksim	12.60
Asetaldehitoksim	12.30

Bunun yanında, oksimler yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, konsantre mineral asitlerde çözünürler, fakat su ile seyreltiklerinde çökerler. Böylece maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir.

Dikloroglioksimler dışında diğer dioksim bileşiklerinin organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir. Benzaldehit oksim ve bir çok süstitüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, syn-izomerlerinin anti- izomerlerden daha asidik oldukları syn-ve anti- benzaldehit oksimlerin pKa değerlerinin sırası ile 10.68 ve 11.33 olduğu belirlenmiştir (Bordwell ve Ji 1992).

vic-Dioksim bileşiklerinde -NOH grupları komşu karbonlara bağlı durumdadırlar. Yapıda bulunan α -keto grupları asit gücünü arttırdığı için, vic-Dioksim kompleksleri, monooksim komplekslerine göre daha asidiktir. Bunların pK_a'ları 7.00-10.00 arasında değişir. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin fark edilebilir derecede asidik olduğu bilinmektedir. Bazı vic-Dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Bazı vic-Dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

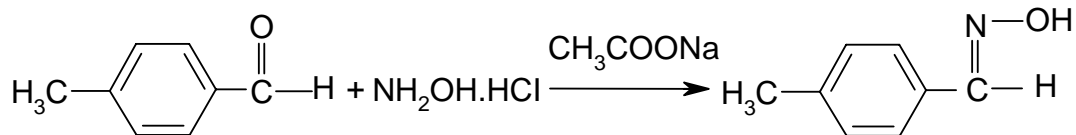
Oksim	pKa
Dihidroksiglioksim	6.81+0.02 8.66+0.05
Difenilglioksim	8.50+0.05
Glioksim	8.88+0.05
Difurilglioksim	9.51+0.02
Dimetilglioksim	10.14+0.03

1.2. Oksimlerin Eldesi

Oksimlerin bir çok elde edilme yolları vardır. Önemli olan bazı metodlar şunlardır;

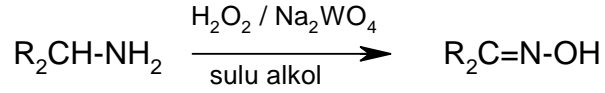
1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksil aminle reaksiyonundan

Oksimler; aldehit ve ketonların, hidroksilamin ile alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarındaki reaksiyonlarından elde edilmektedir (Erdik ve ark. 1987).



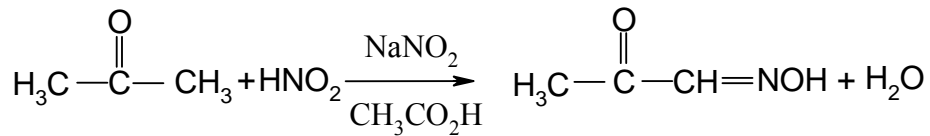
1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Primer aminler, sodyum tungstad varlığında hidrojen peroksit ile yükseltendiğinde oksimleri verir (Kahr ve Berther 1960).



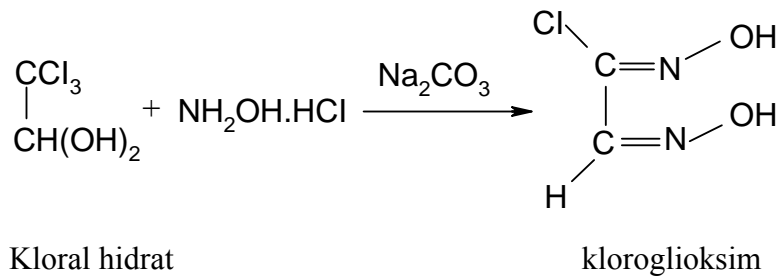
1.2.3. Nitrosolama metodu ile

Aktif metilen grubuna ihtiyaç duyar ve α -ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur (Gök 1981).



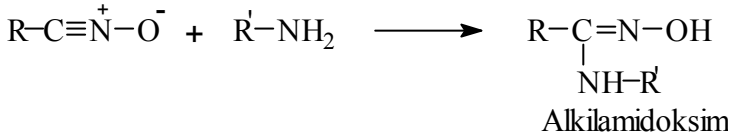
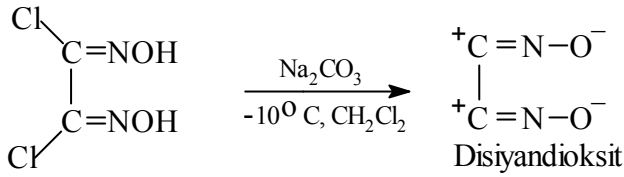
1.2.4. Kloral hidrat ile hidrosilaminin reaksiyonundan

Bu metolla vic-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliksimler elde edilir (Britzinger ve Titzmann 1952).



1.2.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla

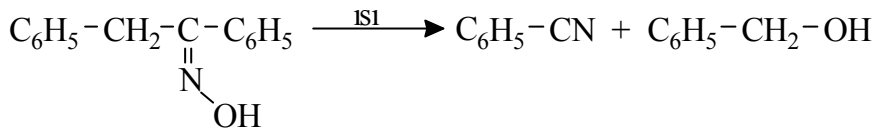
Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yoldur. Disiyan-di-N-oksit; dikloroglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C' nin altında Na₂CO₃ çözeltisi ilavesiyle elde edilir. Aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit katılması ile süstitüe amidoksimler elde edilmiştir (Grundman ve ark. 1965).



1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

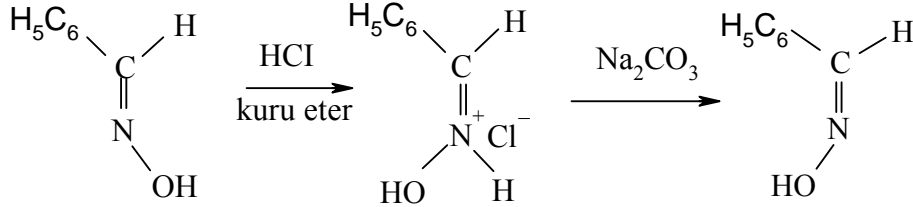
1.3.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi

Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Ancak, uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozunmalar sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelebilir. Kuvvetli ısıtmada bozunmalara sebep olur. Benzofenonoksim ısı tesiriyle bozduğunda; azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith 1966). Alfa hidrojenler varlığında bozunma alkol ve nitrile ayrılma şeklinde olur.



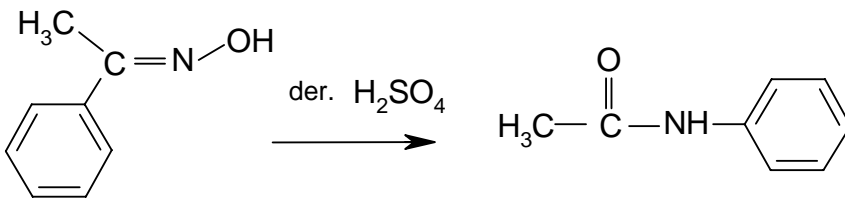
1.3.2. Oksimlere asitlerin etkisi

Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve farklı geometrik izomerizasyon tuz oluşumunu takip eder. syn- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerini oluşturur.



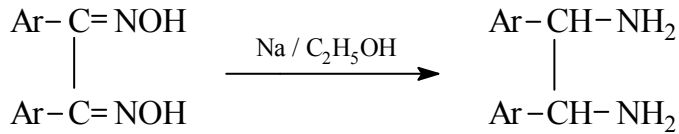
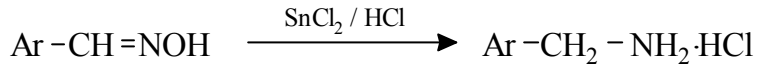
1.3.3. Beckmann çevrimi reaksiyonu

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 aset anilidi verir (Tüzün 1999).



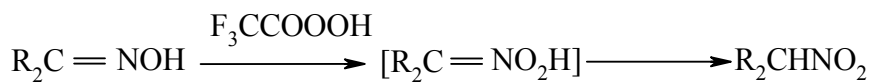
1.3.4. Oksimlerin indirgenmesi

Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek primer aminlere kadar indirgenebilirler. Eğer reaksiyon hızlı değilse, reaksiyon esnasında primer aminle imin arasında bir denge oluşarak sekonder amin oluşabilmektedir. Kalay klorür ve kuru HCl oksimleri yan reaksiyonlar oluşmaksızın imin hidroklorürlere kadar indirger. Raney Nikel’le indirgeme primer aminlere kadar olur. Çinko ile formik ve asetik asitler, nikel-alüminyum alaşımları, alkali ve eterli ortamdaki alüminyum amalgamı gibi reaktiflerle oksimler primer aminlere indirgenirler. Sodyum alkolat α -dioksimleri diaminlere kolayca indirger. Bazı hallerde katalitik hidrojenleme ile oksimler hidroksil aminlere indirgenebilirler. Fakat oksimleri hidroksil aminlere indirgemek için kullanılan genel yol bunların diboranlarla olan reaksiyonlarıdır. vic-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilir. Ketoksimler ise rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde ketiminlere indirgenirler.



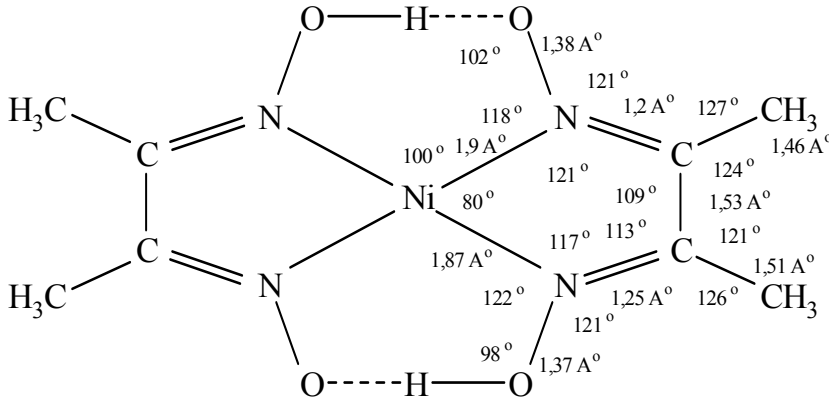
1.3.5. Oksimlerin yükseltgenmesi

Oksimler kolayca oksitlenebilen maddeler değildirler. Fehling ve tollens reaktiflerini hidroliz edilmedikçe indirgemezler. Peroksitrifloro asetik asit ile ketoksimler nitroalkanlara çevrilirler.



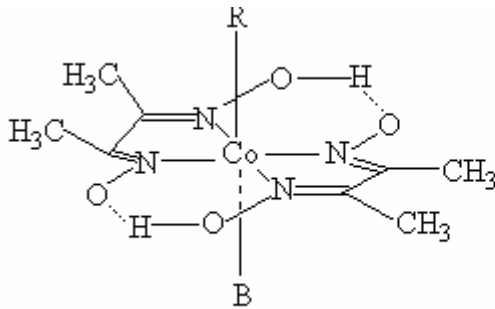
1.4. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve *vic*-Dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. İlk defa 1905’de Tschugaeff tarafından Nikeldimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür.



Şekil 1.7. Nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Yine Tschugaeff tarafından 1907’ de dimetilglioksimin Co(III) ile verdiği kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal bazı mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir. Burada X; bir asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- vb), B; bir organik veya organometalik bazı (piridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık bir formül verilmemesine rağmen yapının oktahedral olduğu tahmin edilmektedir.



R: Alkil, aril veya CN^- , X^- , vb.
B: Piridin, trifenilfosfin, imidazol

Şekil 1.8. Kobalt dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun aynen B₁₂ (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır.

Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından Bis (dimetilglioksimato) Kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.18'de görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir squar planer düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yapmak suretiyle sağlam bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapı komplekse öyle bir karalılık kazandırır ki kompleks bozunmadan kobaltı (1⁺)değerliğine kadar indirgemek mümkündür.

Böyle indirgenmiş kobalt taşıyan komplekse vitamin B₁₂ literatürüne uygun olarak kobaloksim denilmektedir. Azot atmosferinde NaBH₄ indirgemesiyle oluşan bu kompleks indirgenmiş B₁₂'ye benzer reaksiyonlar vermektedir.

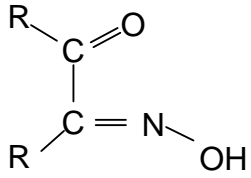
α -Dioksimlerin Nikel(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Nikel(II) 'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur. α -dioksimler Nikel(II) ile farklı konfigürasyonda , farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedir. Genellikle α -dioksimlerin anti-formlarıyla kiremit kırmızısı-turuncu, amphi-formlarıyla yeşilimsi sarımsı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genellikle hakimse de bunun istisnaları da vardır.

1.4.1. Monooksimler

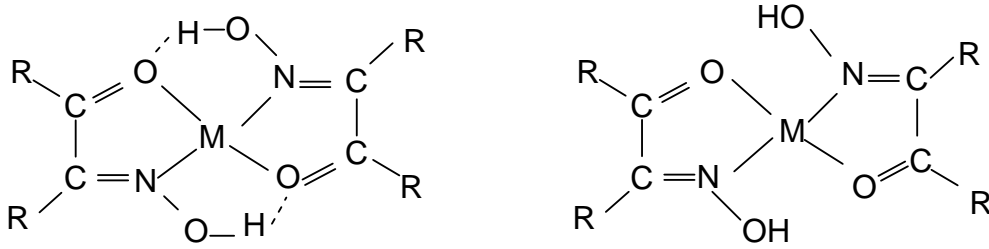
1.4.1.1. Karbonil oksimler

Komşu karbonlar üzerinde oksim karbonili bulunduran bu tür bileşiklerin açık yapısı Şekil 1.19.' da görülmektedir (Chakravorty 1974).

Karbonil oksimler, geçiş metallerinden Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile (LH)₂M şeklinde kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin yapıları, genellikle kare düzlem veya tetrahedraldir.



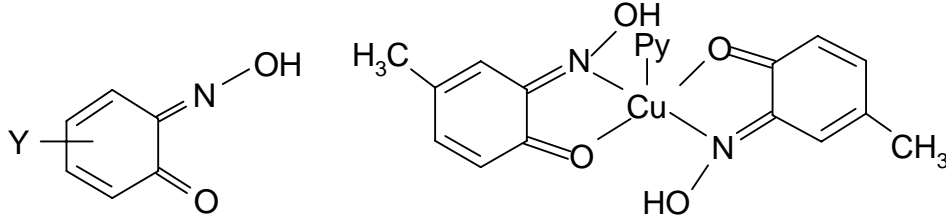
Şekil 1.9. Karbonil oksimler



Şekil 1.10. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

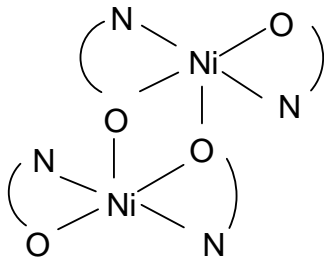
1.4.1.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

Halkalı yapıda olan bu bileşikler, Cu(II) ile tetrahedral yapıda kompleksler oluşturur. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan komplekslerin kare düzlem yapıda oldukları X-ışınları analizi ile belirlenmiştir (Chakravorty 1974).



Şekil 1.11. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H, CH₃.....)

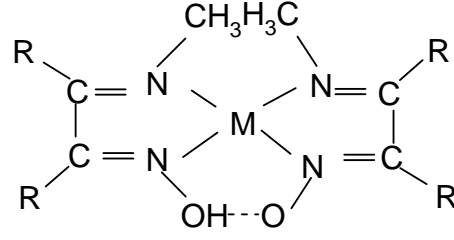
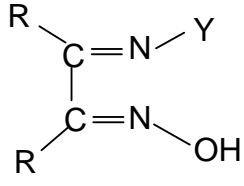
Ni (II) durumunda ise kompleksin yapısının dimerik olduğu anlaşılmıştır (Chakravorty 1974).



Şekil 1.12. Nitrozofenol (Guinonmonooksim) Ni(II) kompleksi

1.4.1.3. İmin oksimler

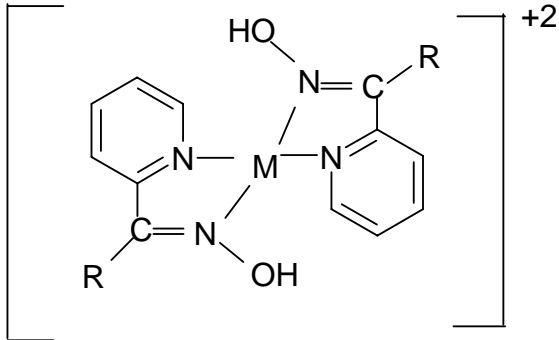
İmin oksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki -Y grubuna göre değişiklik gösterir. Y: CH₃- olması durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve iki dişli ligand olarak davranır (Chakravorty 1974)



Şekil 1.13. İmin oksim ve metal kompleksi

1.4.1.4. Pridin oksimler

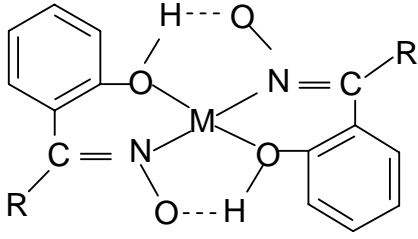
Bu tür ligandlar da bağlanma, halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty 1974).



Şekil 1.14. Pridin oksimlerin metal kompleksi

1.4.1.5. Hidroksi oksimler

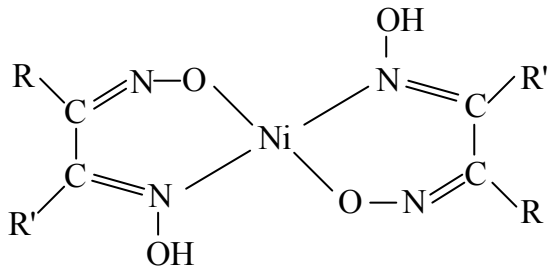
İki dişli ligand olarak davranan bu tür ligandlar, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty 1974).



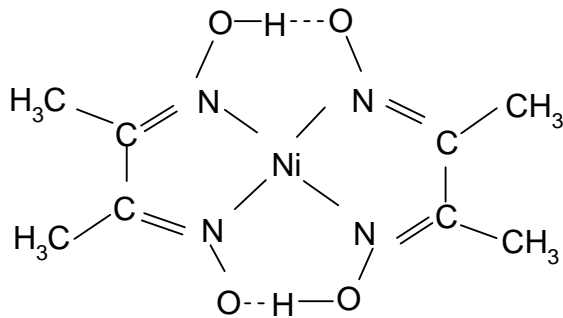
Şekil 1.15. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

1.4.2. Dioksimler

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



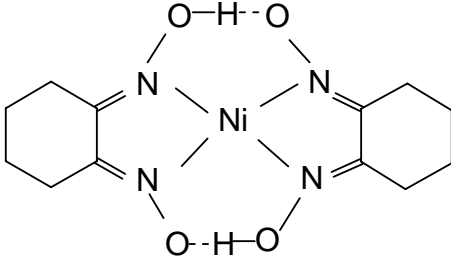
Şekil 1.16. amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 1.17. anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

1.4.2.1. Halkalı dioksimler

Nioksim olarak bilinen siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi, kırmızı renkli olup, diyamağnetik özellik gösteren kare düzlem yapıdadır. Metal ligand oranı 1:2 olan komplekste, Nikel(II) iyonu azot atomları üzerinden koordine olur (Meyer ve ark. 1969).

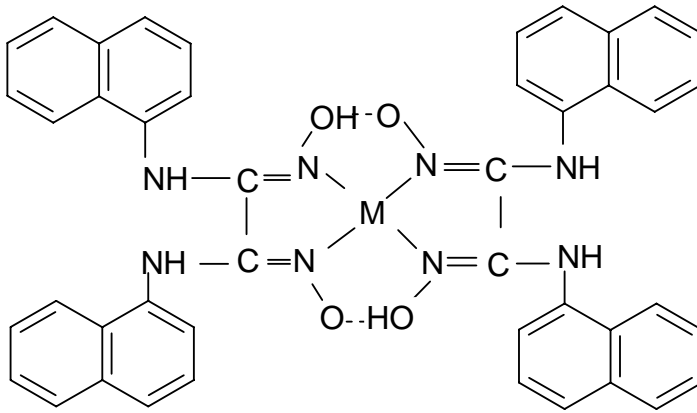


Şekil 1.18. Siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi

1.4.2.2. Halkalı olmayan dioksimler

Bu bileşikler; kloro ve dikloroglioksimin; $-NH_2$, $-SH$ ve $-OH$ gibi grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilirler.

1-Naftilaminin etil alkol içinde anti-kloroglioksim ile etkileştirilmesiyle N-(1-naftil)aminoglioksim, anti-dikloroglioksim ile etkileştirilmesiyle ise simetrik yapıda N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksim elde edilmiştir (İrez ve Bekaroğlu 1983). Komplekslerin her iki türünde de metal ligand bağlanmaları azot atomları üzerinden olup, iki hidrojen bağı teşekkülü ile birlikte kare düzlem yapı oluşmaktadır.



Şekil 1.19. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi

1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir

1.5.1. UV-VIS özellikleri

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

Benzen-1,2-bis(aminoglioksim) için etil alkolde 280, 255 ve 245 nm'lerde absorpsiyon bandları gözlenmesine karşılık, dimetil formamid (DMF) içinde Cu(II) kompleksi 360, 288 ve 269 nm'lerde ve Ni(II) kompleksi ise DMF'de 448, 343, 380 ve 268 nm'lerde absorpsiyon pikleri vermektedir (Koçak ve Bekaroğlu 1984).

UV-VIS spektrumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ip uçları veren d-d geçişlerinin absorpsiyon şiddetlerinin düşük, oksimlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayırd edilmeleri oldukça güçleşmektedir.

1.5.2. Infrared (IR) özellikleri

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, C=N gerilim titreşimine ait bandların 1600-1665 cm^{-1} aralığında, N-O titreşim bandlarının 940-885 cm^{-1} aralığında ve O-H titreşim bandlarının 3500-3200 cm^{-1} aralığında olduğu gözlenmiştir. Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinden olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde azda olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları, çok az bir kayma ile, 1610-1670 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir (Keeney ve Asare 1984).

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. Siklohegzandiondioksim ve oluşturduğu kompleksin IR spektrumları karşılaştırıldığında ligand için 3380 cm^{-1} de gözlenen O-H titreşim bandı kompleks için 1775 cm^{-1} de, ligand için 1640 cm^{-1} de gözlenen C=N titreşim bandı kompleks için 1575 cm^{-1} de ve yine ligand için 960 cm^{-1} de gözlenen N-O bandı kompleks için 1066 cm^{-1} de gözlenmektedir. Komplekslerde 1175 cm^{-1} de gözlenen absorpsiyon, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir (Meyer ve ark 1969).

Sentez kimyasında, sentezlenen bileşiklerin oluşup oluşmadıklarının belirlenmesinde IR spektroskopisinden büyük yararlar sağlanır.

N,N'-Difeniletilediamin'in anti-dikloroglioksim ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen 1,6-difenil-2,3-bishidroksimino-piperazin'in IR spektrumunda 3250 cm^{-1} de O-H, 1640 cm^{-1} de C=N ve 980 cm^{-1} de N-O bandlarının gözlenmesi ve N,N'-Difeniletilediamin'in 3230 cm^{-1} civarındaki amin piklerinin kaybolması, sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.

1.5.3. $^1\text{H-NMR}$ özellikleri

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait $^1\text{H-NMR}$ pikleri yaklaşık 9.00-13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak anti-, syn- ve amphi- geometrik izomer durumlarına göre $^1\text{H-NMR}$ piklerinde farklılık gözlenir. anti-izomerler için 10.00 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 D₂O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve ¹H-NMR pikleri kaybolur (Karataş ve ark 1991).

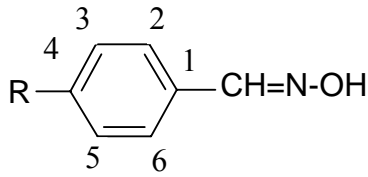
1,4-Difenil-2,3-bis(hidroksimino)piperazin'in anti-formunun, ¹H-NMR spektrumunda, O-H protonları için 11.40 ppm'de tek pik gözlenirken, amphi-formun spektrumunda ise 13.00 ve 12.20 ppm'de iki pik gözlenir (Gök 1981).

1,2-Asenaftilendioksim'in ¹H-NMR spektrumunda, oksim protonlarına karşılık 10.20 ppm'de tek pik gözlenmesi yapının anti-formunda olduğunu göstermektedir (Tan ve Bekaroğlu 1983).

1.5.4. ¹³C-NMR özellikleri

C=N-OH grubu karbonuna ait ¹³C-NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm arasında (Silverstein 1981), aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertaş ve ark. 1987).

Gordon ve arkadaşları (1984) tarafından sentezlenen bazı anti-oksim ve oksim eterleri için ¹³C-NMR değerleri Tablo 1.3' te verilmiştir. Bu bileşiklerde C=N-OH için ¹³C-NMR piklerinin 140-150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Tablo 1.3. Oksim ve oksim eterlerinin ¹³C-NMR değerleri (ppm) (Gordon 1984).

R	R	C=NOH	C-1	C-2-6	C-3-5	C-4
H	145.54	130.71	128.00	129.25	130.33
Cl	144.24	131.67	129.19	129.11	143.92
OMe	54.93	145.28	123.77	132.36	113.38	160.13
CO ₂ Me	51.89	144.52	134.42	129.23	130.16	134.42

2. KAYNAK ARAŐTIRMASI

2.1. Çalıőmanın Amacı

Teknikte, boya sanayisinde ve biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılan ve antitümör etkisinden dolayı kanser araőtırmalarında da önem kazanan vic-Dioksimler ve stereoizomerleri gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Sağlık alanında oksimlerin kullanımının artması oksimleri daha da önemli hale getirmiőtir. Literatürde bulunan bu bileőiklere yeni ilaveler yapmak ve elde edilen vic-Dioksimlerin ve komplekslerinin geometrik yapılarını açıklayarak, bu alandaki çalıőmalara faydası olması bakımından, literatüre kazandırmak, bu çalıőmanın amacını oluőturmuőtur.

2.2. Literatür Özetleri

Sevindir (1994) yaptığı çalışmada, anti-kloroglioksim, anti-klorofenilglioksim ve anti-kloro-p-tolilglioksim ile aromatik diaminleri reaksiyona sokarak 1,2-fenilbis(aminoglioksim), 1,2-fenilbis(aminofenilglioksim) ve 1,2-fenilbis(amino-p-tolilglioksim)ligandlarını sentezleyerek, bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlediėi ligandlarının ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ¹H-NMR, teknikleriyle aydınlatmıştır.

Macit (1996) doktora çalıőmasında, anti-kloroglioksim ve dikloroglioksim ile substitue aromatik aminlerin alkollü ortamdaki reaksiyonları sonucu yeni vic-Dioksim ligandları sentezleyerek bu ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerini sentezlemiştir. Bu ligandların ve komplekslerin yapılarını, ¹H-NMR, IR ve elementel analiz, ¹³C-NMR, UV VIS teknikleriyle aydınlatmıştır

Demirtaş (1996) alıőmasında, monoklor-amphi-glioksim ve monoklor-anti-glioksim ile 4-aminofenilazobenzen, N-(4-n-bütülfenil)'i reaksiyona sokarak 4-aminofenilazobenzen-amphi-glioksim, 4-aminofenilazobenzen-anti-glioksim, N-(4-n-bütülfenil)amino-amphi-

glioksim, N-(4-n-bütilfenil)amino-anti-glioksim ligandlarını sentezlemiştir. Bu ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerini elde etmiştir. Ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ¹H-NMR, teknikleriyle aydınlatmıştır.

Özcan ve Mirzaoğlu (1998) yaptıkları çalışmada, anti-kloroglioksim'in 4-sülfanilamid, p-nitroanilin, p-toluidin ve o-toluidin ile reaksiyonları sonucu dört yeni vic-Dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ile 1:2 oranında metal komplekslerini elde ederek yapılarını aydınlatmışlardır.

Macit ve ark. (1998) yaptıkları çalışmada, anti-kloroglioksim ile 4-metil-1-piperazin ve 4-benzil-1-piperazin reaksiyonu sonucu, 4-metil-1-piperazinglioksim, 4-benzil-1-piperazinglioksim, 1,2-bis(4-metil-1-piperazin)glioksim ve 1,2 bis(4-benzilpiperazin)glioksim ligandlarını sentezleyerek, bu ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerini elde etmişler, bu ligandların ve komplekslerin yapılarını, UV, ¹H-NMR, IR, ¹³C-NMR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Macit ve ark. (2000) anti-kloroglioksim ile 4-benzilpiperazin'in reaksiyonları sonucu 4-benzilpiperazinglioksim'i sentezleyerek bu ligandın Ni(II) metal iyonu ile kompleksini elde etmişlerdir. Nikel kompleksinin sulu fazdan CCl₄ fazına ekstraksiyonuna pH'nin etkisini incelemişler ve kompleksin pH; 7.5-8.5 arasında tamamen ekstrakte olduğu sonucuna varmışlardır. Ligand ve Ni(II) kompleksinin yapılarını UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Canpolat ve Kaya, (2002) yaptıkları çalışmada, 1,2-O- α -metilbenzal-4-aza-7-aminoheptan ve anti-klorglioksimin reaksiyonu sonucu 1,2-dihidroksiimino-3,7-di-aza-9,10-O-metil benzaldekan ligandını sentezleyerek, bu ligandın, Ni(II), Cu(II), metal iyonlarıyla 1:2 oranında, Zn(II), Cd(II), metal iyonlarıyla 1:1 oranında komplekslerini elde etmişlerdir. Bu ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, manyetik süssebtibilite ve TGA teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Aydoğdu ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, 1,2-O-sikloheksildien-4-aza-7-aminoheptan ile anti-klorglioksim ve 1,2-O-benzal-4-aza-7-aminoheptan ile diklorglioksim reaksiyonları sonucu yeni vic-Dioksim ligandları sentezleyerek bu ligandların Ni(II) metal iyonu ile komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin çeşitli fiziksel ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Bu komplekslerin kare düzlem yapıda oldukları, 270-370 °K

sıcaklıkları arasında yarı iletken özellik gösterdikleri, iletkenliklerinin sıcaklık artışıyla arttığı sonucuna varmışlardır.

Özcan ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, amphi-klorogliksim, anti-klorogliksim ile 4-butilanilin ve 4-fenilazoanilin reaksiyonları sonucu yeni vic-Dioksim ligandları sentezleyerek, bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri ligandlarının ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ¹H-NMR, kütle spektrumu teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Canpolat ve Kaya (2002) yaptıkları çalışmada, anti-klorogliksim ile 1,2-o-izopropildien-4-aza-7-aminoheptan'ın NaHCO₃'lü ortamdaki reaksiyonu sonucu yeni bir vic-Dioksim ligandı sentezleyerek, bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), UO₂(VI) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, manyetik süsebtibilite ,TGA teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Kurtoğlu ve Serin (2002) yaptıkları çalışmada, monokloro-anti-gliksimden çıkarak etoksi grubu içeren yeni bir vic-Dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandın Co(II), Cu(II), Ni(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, UV-VIS, IR, ¹H-NMR, teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Can ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada 1-benzil-4-piperazingliksim (BPGO) ve 1-metil-4-piperazingliksim (MPGO)'e ait asitlik sabitlerini potansiyometrik ölçümlerle belirlemişlerdir. BPGO için pKa değerleri; 9.79, 7.04 ve 3.19, MPGO için pKa değerleri; 9.56, 7.62 ve 3.01 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu ligandların Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin kararlılıklarını da inceleyerek, MPGO' in metal komplekslerinde kararlılığın Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) sırasında, BPGO'in metal komplekslerinde kararlılığın Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) sırasında azaldığı sonucuna varmışlardır.

Taş ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, anti-monoklorogliksim ve 4-(3-aminopropil) morfolin reaksiyonu sonucu 1,2-dihidroksiimino-3-aza-6-morfolin ligandını sentezleyerek bu ligandın Co(II), Cu(II), Ni(II)metal iyonlarıyla komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, FT-IR, UV-VIS, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, manyetik süsebtibilite, TGA teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Köysal ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, benzilamin ile anti-kloroglioksimin reaksiyonu sonucu anti-1-(benzilamino)glioksim'i sentezleyerek bu ligandın geometrisini, kristal şeklini, bağ açılarını, bağ uzunluklarını X-Ray tekniğiyle incelemişlerdir.

Canpolat ve Kaya (2004) yaptıkları çalışmada, anti-kloroglioksim ile N-(1,4-dioksopiro-dec-2-metil)etan-1,2-diamin'in NaHCO₃'lü ortamdaki reaksiyonu sonucu yeni bir vic-Dioksim ligandı sentezleyerek, bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) metal iyonlarıyla komplekslerini sentezlemişlerdir. Co(II), Ni(II), Cu(II), komplekslerinde metal ligand oranının 1:2 olduğu ve bu komplekslerin geometrilerinin kare düzlem olduğu , Zn(II) kompleksinde metal ligand oranının 1:1 olduğu ve bu kompleksin geometrisinin tetrahedral olduğu sonucuna varmışlardır. Sentezledikleri ligandın ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, manyetik süsebtibilite ,TGA ve iletkenlik ölçümleriyle aydınlatmışlardır.

Sarıkavaklı ve İrez (2005) yaptıkları çalışmada anti-kloroglioksim ile hidrazinhidrat reaksiyonu sonucu anti-glioksimetil hidrazin ligandını sentezlemişlerdir. anti-glioksimetilhidrazin ile 2-bridinaldehit ve 2-furankarbosaldehit reaksiyonları sonucu, anti-2-bridinaldehitglioksim hidrazon ve anti-2-furankarbosaldehitglioksim hidrazon ligandlarını sentezleyerek, bu üç ligandın Ni(II), Co(II), Cu(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerde metal ligand oranı 1:2 ve yapıları kare düzlemdir. Bu ligand ve komplekslerin yapılarını, ¹H-NMR, IR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Özkan ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada morfolin ve piperidin ile anti-kloroglioksim'in reaksiyonu sonucu morfolinglioksim ve piperidinglioksim'i sentezleyerek bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri bütün komplekslerde metal ligand oranı 1:2 dir. Ligandların ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, ¹³C-NMR, UV-VIS, IR, ¹H-NMR, iletkenlik ölçümü, manyetik süsebtibilite, termogravimetrik analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; hidroksilaminhidroklorür, sodyum karbonat, kloral hidrat, sodyum hidroksit, derişik sülfirik asit, potasyum hidroksit, etanol, dietil eter, kloroform, 2-propanol, n-heptan, N,N –Dimetil formamid, dimetilsülfoksit, NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O, CdCl₂.H₂O, CoCl₂.6H₂O, ZnCl₂ 4-izopropilanilin, hidroklorik asit, 4-benzilpiperidin Merck firmasından temin edilmiş olup yeniden saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2.Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrofotometresi: Pye-Ünicam SP 1025,

¹H NMR Spektrometresi: Bruker DPX-400, 400-Mhz High Performance Digital FT-NMR,

¹³C-NMR Spektrometresi: Bruker GmbH Dpx-400 Mhz High Performance Digital FT-NMR,

Elementel Analiz: LECO CHNS 932

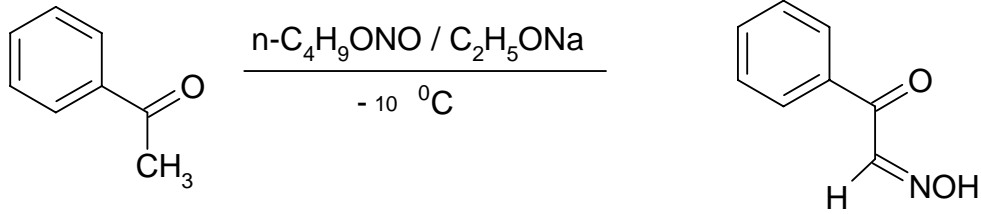
Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi SMP-20,

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi:

4.1.1. İsonitroasetofenon Sentezi:

Literatürdeki bilgilerin ışığında, asetofenondan çıkılarak isonitroasetofenon sentezlendi (Uçan 1989).



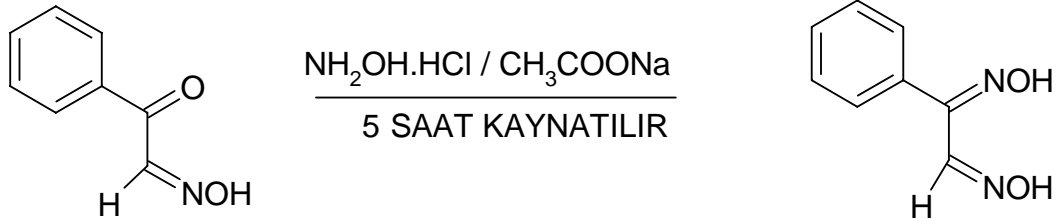
0,1 mol (2,3 g) sodyum metali 75 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine sıcaklık $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 0,1 mol (10,3 g) bütül nitrit yavaş yavaş bir saat içinde damlatıldı. Karıştırmaya 30 dakika daha devam edildikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 0,1 mol (12,015 g) asetofenon damlatıldı. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Sarı – kırmızı kristaller oluşmaya başlayan madde bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı - kırmızı kristaller süzüldü. 50 mL dietil eter ile iki defa yıkandı ve eterin tamamı uzaklaştıktan sonra, asgari miktarda su ile çözüldü. Çözelti, asetik asit ile asitlendirildiğinde (pH: 4,5 - 5) oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol – su (1/2) karışımında kristallendirildi. Beyaz iğne şeklinde kristaller $60\text{ }^\circ\text{C}$ etüvde kurutuldu.

Verim : 9,74 g (% 65,3), E.N. 128 – 129 $^\circ\text{C}$

IR (KBr, cm^{-1}): 3259 (-OH), 1676 (C=N), 3009 (-C-H), 1595 (C=C), 985 (=N-O), 789 (-C-H), 1676 (-C=O).

İzonitroasetofenon: Etanol, DMSO, piridin ve DMF de çözünür. CHCl_3 ve CCl_4 de az çözünür, suda çözünmez.

4.1.2. Fenilglioksim sentezi:



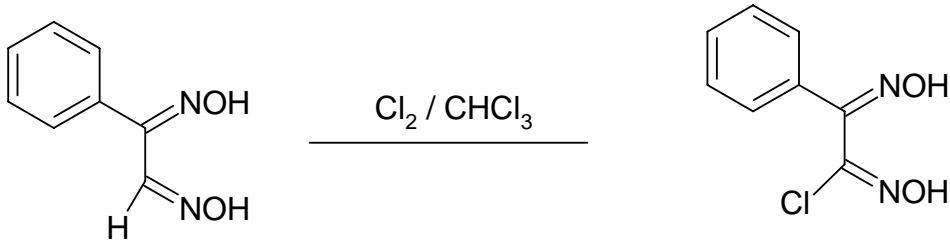
Fenilglioksim literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (Burakvich ve ark. 1971, Uçan 1989). 0,068 mol (10 g) isonitroasetofenon 30 mL alkolde çözüldü ve 100 mL'lik bir balona konuldu. Bunun üzerine verimi arttırmak için stokiyometrik oranın %20 fazlası 0,082 mol (5,72 g) hidroksiaminhidroklorür ve 0,163 mol (13,39 g) sodyum asetat'ın 15 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Karışım bir geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Kaynatma işleminden sonra balondaki karışımın vakum altında çözücüsünün büyük kısmı uzaklaştırıldı. Süzüldü ve bol su ile yıkandı. Bu işlemin sonunda fenilglioksim alkol – su (1/2) karışımında kristallendirildi. Pembe renkli kristaller süzüldü ve vakumlu desikatörde kurutuldu.

Verim : 8,0 g (% 72) E.N.: 166 – 167 °C
IR (KBr cm^{-1}) : 3266 – 3320 (-OH), 1616 (C=C), 1670 (C=N), 2893 (-C-H), 997 (=N-O), 766 (-C-H-).

Fenilglioksim: Etanol, DMSO ve DMF de çözünür. CHCl_3 ve CCl_4 de az çözünür ve suda çözünmez.

4.1.3. Klorofenilgliksim sentezi:

Literatürde verilen klorlama metodu kullanılarak fenilgliksim, klorofenilgliksim haline dönüştürülmüştür (Uçan 1989).



5 gram fenil gliksim havanda dövüldükten sonra 40 mL kloroform içinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığında 30 dakika kuru klor gazı geçirildi. Kirli beyaz renge dönüşmeye başlayan fenilgliksimden 254 nm dalga boyunda UV ışığı altında 30 dakika daha klor gazı geçirildi. Bu sırada karışımın sıcaklığı 35 – 40 0C civarına geldi ve karışım tamamen beyaz çökelek oluşturdu. Klorlama tamamlanınca oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisinden klor gazı uzaklaşınca kadar hava geçirildi. Çökelek süzülüp birkaç defa kloroform ile yıkandı ve etanol – su (1/2) karışımında kristallendirildi.

Verim : 4,6 (% 77) E.N. 195 – 196 °C

IR (KBr, cm⁻¹) : 3503 – 3320 (-OH), 1576 (C=C), 1636 (C=N), 2892 (-C-H), 985 (=N-O-), 759 (-C-H), 717 (C-Cl).

Klorofenilgliksim: DMSO, etanol, dietileter ve DMF de çözünür. Suda ise çözünmez.

4.2. Ligandların ve Komplekslerin Sentezi

4.2.1. anti-4-izopropilanilifenilaminogliksim (L₁H₂) sentezi

0.7 mL (5 mmol) 4-izopropilanilin 15 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiliye 0.3 g (2.5 mmol) fenilklorogliksimin 15 mL etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 2 saat devam edildi. Karışımın pH' sı bu sırada 7.0-7.5' dir. Çözeltinin hacmi saf suyla iki katına çıkarıldığında beyaz ürün çöktü. Çöken ürün süzüldü, soğuk suyla yıkandı ve su-etanol (3:1) karışımından kristallendirildi.

anti-4-izopropilanilifenilaminogliksim; dimetil sülfoksit, piridin, kloroform, 1,4-dioksan ve aseton'da çözünmekte, 2-propanol, benzen ve dietileter'de az çözünürken, petrol eteri, n-heptan ve karbon tetraklorür'de çözünmemektedir.

Verim (%): 0,2 gr (%68)

En: 141 °C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan)(%): C: 59.72 (60.33), H: 6.82 (6.25), N: 18.99 (19.14)

IR (KBr, cm⁻¹):N-H: 3400, O-H:3314, C=N:1656, N-O:990 cm⁻¹

4.2.2. anti-4-benzilpiperidifenilaminogliksim (L₃H₂) sentezi

0.44 mL (2 mmol) 4-benzilpiperidin 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiliye 0.15 g (1 mmol) fenilklorogliksimin 10 mL etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 2 saat devam edildi. Çözeltinin hacmi saf suyla iki katına çıkarıldığında beyaz ürün çöktü. Çöken ürün süzüldü, soğuk suyla yıkandı ve su-etanol (3:1) karışımından kristallendirildi.

anti-4-benzilpiperidifenilaminogliksim; dimetil sülfoksit'te çözünmekte, diklormetan, etanol ve N,N-dimetilformamid'te az çözünürken, n-heptan ve karbon tetraklorürde hiç çözünmemektedir.

Verim (%): 0,9 gr (%60)

En: 148 °C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 64.35 (63.28), H: 8.73 (7.99) N: 16.08 (1580)

IR (KBr, cm⁻¹): N-H: 3370, O-H: 3238, C=N: 1659, N-O: 970 cm⁻¹

4.2.3. anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim Ni(II) kompleksi [(L₁H)₂Ni] sentezi

0.53 g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.3 g (1.25 mmol) NiCl₂.6H₂O' nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Kırmızı kompleksin oluştuğu gözlemlendi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4.0' e düşen pH 0.1 M sulu KOH ilavesiyle 6.0'ya kadar yükseltildi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim Ni(II) kompleksi, dimetil sülfoksit ve piridin'de çözünmekte, 2-propanol, n-heptan ve etanol'de az çözülmekte su'da hiç çözülmemektedir.

Verim (%): 0,32 gr (% 60)

En: 266 °C (bozunma)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 52.93 (53.01), H: 5.65 (5.70), N: 12.82 (13.10)

IR (KBr, cm⁻¹): N-H: 3147, OH...O: 1710, C=N: 1610, N-O: 980 cm⁻¹

4.2.4. anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim Cu(II) kompleksi [(L₁H)₂Cu] sentezi

0.53 g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye oda sıcaklığında karıştırarak 0.21g (1.25 mmol) CuCl₂.2H₂O'nun 15 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Su banyosunda 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Metal tuzunun ilavesinden sonra 2.5' a düşen pH 0.1 M alkollü KOH ilavesiyle 5.0'e yükseltildi. Kompleks bir gece bekletildi. Süzüldü. Dietil eterle yıkandı, açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim Cu(II) kompleksi, piridin ve N,N-dimetil formamid'te çözünmekte, kloroform, dimetilsülfoksit ve etanol'de az çözünürken, su, n-heptan ve 2-propanol'de hiç çözünmemektedir.

Verim(%): 0,23 gr (% 42)

En: >280 °C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 49.18 (50.10), H: 4.78 (4.60), N: 12.46 (12.85)

IR (KBr, cm⁻¹):N-H: 3155, O-H...O: 1720, C=N: 1603, N-O: 980 cm⁻¹

4.2.5. anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim Co(II) kompleksi [(L₁H)₂Co.2H₂O] sentezi

0.53g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 40 °C' de 0.3 g (1.25 mmol) CoCl₂.6H₂O'nun 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 2.0' ye düşen pH 0.1 M alkollü KOH ilavesiyle 4.5' e yükseltildi. 45 °C' de yarım saat daha karıştırıldı. Kompleks bir gece kendi haline bekletildi. Süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim Co(II) kompleksi, piridin ve kloroform'da çözünmekte, 2-propanol ve dimetil sülfoksit'te az çözünürken, n-heptan ve su'da çözünmemektedir.

Verim (%):0,33 gr (%62)

En: >350 °C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%):C: 49.35 (49.30), H: 6.02 (6.50), N: 15.70 (16.00)

IR (KBr, cm⁻¹): N-H: 3400, OH...O: 1718, C=N: 1595, N-O: 945, H₂O: 3450 cm⁻¹

4.2.6. anti-4-izopropilanilinfenilaminogliksim Cd(II) kompleksi [(L₂H)₂Cl(H₂O)Cd] sentezi

0.53 g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilinfenilaminogliksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.27 g (1.25 mmol) CdCl₂.2H₂O' nun 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 45 °C' de 1 saat karıştırıldı. pH' sı 0.1 M alkollü KOH ile 9.0' a ayarlandı. 1 saat daha karıştırıldı. Çöken kompleks süzülerek su ile yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilinfenilamingliksim Cd(II) kompleksi; 2-propanol, dimetil sülfoksit, N,N-dimetil formamid ve kloroform' da az çözünürken, su ve n-heptan' da hiç çözünmemektedir.

Verim(%): 0,25 gr (% 48)

En: 172 °C (bozunma)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan)(%): C: 36.95 (37.15), H: 3.75 (2.12), N: 11.39 (10.28)

IR (KBr, cm⁻¹): N-H: 3287, O-H: 3305, C=N: 1636, N-O: 956 cm⁻¹

4.2.7. anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim Zn(II) kompleksi [(L₁H)Cl(H₂O)Zn] sentezi

0.53 g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.17 g (1.25 mmol) ZnCl₂' nun 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 45 °C' de 1 saat karıştırıldı. pH'sı 0.1M alkollü KOH ile 5.0'e ayarlandı. 1 saat daha karıştırıldı. Çöken kompleks süzülerek su ile yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim Zn(II) kompleksi, dimetil sülfoksit, kloroform ve diklor metan'da az çözünmekte, etanol, su, n-heptan ve N,N-dimetil formamit'te hiç çözünmemektedir.

Verim(%): 0,23 gr (%44)

En: >250 °C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 38.96 (39.15), H: 4.75 (5.12), N: 12.39 (13.12)

IR (KBr, cm⁻¹): N-H:3160, O-H:3310, C=N: 1618, N-O: 960 cm⁻¹

4.2.8. anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim Ni(II) kompleksi [(L₃H)₂Ni] sentezi

0.16 g (6.10⁻⁴ mol) anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.071 g (3.10⁻⁴ mol) NiCl₂.6H₂O' nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1' lik trietilamin ilavesiyle 5.5 'e ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Kırmızı kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim Ni(II) kompleksi, dimetil sülfoksit'te çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan' da çözünmemektedir.

Verim (%): 0,12 gr (%75)

En: 227 °C (bozunma)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan)(%): C: 58.05 (57.75), H: 6.26 (6.02), N: 14.51 (13.28)

IR (KBr, cm⁻¹): N-H: 3320, OH...O: 1710, C=N: 1620, N-O: 960 cm⁻¹

4.2.9. anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim Cu(II) kompleksi [(L₃H)₂Cu] sentezi

0.16 g (6.10⁻⁴ mol) anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiyeye karıştırarak yavaş yavaş 0.052 g (3.10⁻⁴ mol) CuCl₂.2H₂O'nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1' lik trietilamin ilavesiyle 5.5-6.0' ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Koyu yeşil kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim Cu(II) kompleksi, dimetil sülfoksit, N,N-dimetil formamid ve kloroform'da az çözünürken, su, n-heptan ve karbon tetraklorür'de çözünmemektedir.

Verim (%): 0,06 gr (%40)

En: 178 °C (bozunma)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 54.55 (54.80), H: 5.34 (5.40), N: 11.14 (11.80)

IR (KBr, cm⁻¹): N-H: 3300, O-H...O: 1710, C=N: 1640, N-O: 955 cm⁻¹

4.2.10. anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim Co(II) kompleksi [(L₃H)₂Co.2H₂O] sentezi

0.16 g (6.10^{-4} mol) anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.072 g (3.10^{-4} mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözeltinin pH'sı %1' lik trietilamin ilavesiyle 6.0' ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Açık kahverengi renkli kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim Co(II) kompleksi, N,N-dimetil formamid'te çözünmekte, kloroform, dimetil sülfoksit ve 2-propanol'da az çözünmekte, su ve n-heptan' da hiç çözünmemektedir.

Verim (%): 0,11 gr (%65)

En: 251 °C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 54.63 (53.50), H: 6.54 (5.50), N: 13.65 (13.20)

IR (KBr, cm^{-1}):N-H: 3340, OH....O: 1720, C=N: 1620, N-O: 958 cm^{-1}

4.2.11. anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksimCd(II) kompleksi $[(\text{L}_3\text{H})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}]$ sentezi

0.16 g (6.10^{-4} mol) anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.061 g (3.10^{-4} mol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1' lik trietilamin ilavesiyle 10.0'a ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi, süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim Cd(II) kompleksi, dimetil sülfoksit, N,N-dimetil formamid ve kloroform'da az çözünürken, su, n-heptan ve karbon tetraklorür'de çözünmemektedir.

Verim (%): 0,9 gr (%58)

En: 161 °C (bozunma)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 43.13 (42.45), H: 5.73 (5.80), N: 13.28 (12.40)

IR (KBr, cm^{-1}): N-H:3340, OH: 3310, C=N: 1600, N-O: 960 cm^{-1}

4.2.12. anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksimZn(II) kompleksi [(L₃H)Cl(H₂O)Zn] sentezi

0.16 g ($6 \cdot 10^{-4}$ mol) anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.081g ($6 \cdot 10^{-4}$ mol) ZnCl₂' ün 15 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'a düşen pH %1'lik trietilamin ilavesiyle 6.0' ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Beyaz renkli kompleks süzüldü. Soguk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim Zn(II) kompleksi, dimetil sülfoksit ve N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su, etanol ve karbon tetraklorür'de çözünmemektedir.

Verim (%): 0,9 gr (%55)

En: 150 °C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%):C: 44.35 (43.28), H: 5.31 (5.80), N: 11.08 (12.12)

IR (KBr, cm^{-1}): N-H; 3280, O-H: 3310, C=N: 1630, N-O: 965 cm^{-1}

4.2.13. Benzo[15-Crown-5] sentezi

Benzo[15-Crown-5] sentezi literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Pedersen 1967).

Geri soğutucu ve azot borusu takılmış, 1 litre balona, 500 mL n-bütanol konuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek sırasıyla, 0,5 mol (55 g) katehol, 1,07 mol (43 g) NaOH'in 50 mL sudaki çözeltisi ve 0,5 mol (115 g) 1,11 dikloro-3, 6, 9- trioksaundekan ilave edildi. Yağ banyosu üzerinde, geri soğutucu ve azot atmosferi altında 30 saat kadar derecede karıştırıldı. Başlangıçta 102 °C olan sıcaklık bu işlem sonunda 100 °C'ye düştü. Bu süre sonunda karışıma 4 mL derişik HCl ilave edildi, 30 °C'ye kadar soğutuldu, süzöldü ve katı madde 200 mL etanol ile yıkandı.

Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirildi. Döner buharlaştırıcıda çözücüler uzaklaştırıldı. Kalıntı 500 mL petrol eteri (50° – 70°) veya n-heptan ile kaynatılarak ekstrakte edildi. Soğutularak oluşan beyaz kristallerden süzölerek ayrılan çözücü tekrar ekstraksiyona alındı. Beyaz kristaller halinde benzo[15-crown-5], C₁₄H₂₀O₅ elde edildi.

Verim: 67 gr (%50) E.N.: 79 °C

IR (KBr, cm⁻¹) 2910 (C-H_{Ar}), 2867 (-CH₂-CH₂-), 1256-1220 (C-O-C_{Ar}), 1129 – 1043 (C-O-C), 1508 (C=C).

4.2.14. 4'-Nitrobenzo[15-crown-5] sentesi

4'-Nitrobenzo[15-crown-5] bileşigi literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Ungaro ve ark. 1976).

0,037 mol (10 g) benzo[15-crown-5], 140 mL CHCl₃ ve 120 mL glacial CH₃COOH karışımında çözüölüp karıştırılarak, 40 mL %70'lik HNO₃ 30 dakikada damlatıldı. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmaya devam edildi. Bu karışım, Na₂CO₃ veya NaOH çözeltisi ile nötralleştirildi, kloroform fazı ayrıldı. Su fazı üç defa kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazları birleştirildi, Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Kloroform uçurulduğunda sarı bir madde kaldı. Etanolden tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 9 gr (%77) e.n.: 97 °C

IR (KBr, cm^{-1}): 2942 (C-H_{Ar}), 2868 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1280-1240 (C-O-C_{Ar}), 1134-1048 (C-O-C), 1335 (NO_2), 1518 (C=O)

4.2.15. 4'-Aminobenzo[15-crown-5] sentezi

4'-Aminobenzo[15-crown-5] bileşiği literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Shchori ve ark. 1973, Ungaro ve ark. 1976).

0,016 mol (5 g) 4'-nitrobenzo[15-crown-5], 100 mL n-bütanol'de çözüldü. 0,9 g % 10'lük Pd/aktif kömür ilave edildi ve 60 °C'ye ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 22 mL %100'lük hidrazinhidrat ilavesi ile indirgenme başladı. Geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatılan çözeltilinin köpükleri renksizleşince süzöldü ve 30 mL n-bütanol ile yıkandı. Birleştiren süzöntüler vakum altında buharlaştırıldı. Kalıntı kloroform fazına çekilip su ile iki üç kez yıkanarak hidrazin uzaklaştırıldı. Kloroform çözeltilisi Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, çözücü uçuruldu. Sarı yağ halindeki kalıntı 2-propanol'dan soğukta bir haftada beyaz iğne şeklinde kristallendirildi.

Verim: 3,2 gr (%70) e.n.: 73 °C

IR (KBr, cm^{-1}): 3364 (Ar-NH_2), 2910 (C-H_{Ar}), 2872 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1617 (NH_2), 1278-1232 (C-O-C_{Ar}), 1129-1056 (C-O-C), 1516 (C=C).

4.2.16. N'-(4'-Benzo[15-crown-5]naftilaminogliksim (H_3L))

4'-Aminobenzo[15-crown-5] (Ungaro ve ark. 1976, Shchori ve ark. 1973) (11.6 mg, 5 mmol) mutlak etanolde çözüldü (15 cm^3) ve N_2 atmosferi altında 60 °C de 2-naftilklorogliksim in (Yıldırım ve ark., 2003) (1243.3 mg, 5 mmol) mutlak etanoldeki çözeltilisine (10 cm^3) damla damla ilave edildi. Karışım su banyosunda 60°C'de 3 saat karıştırıldı

Sonra karışım 0°C ye kadar soğutuldu ve çözeltiye soğuk dietileter ilavesiyle ligand çöktürüldü. Pembemsi çökelek süzüldü, soğuk dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Bu ligand, EtOH, CHCl₃, DMF, DMSO, CH₂Cl₂ ve MeOH çözünmekte, fakat CCl₄ te çözünmemektedir.

Verim: 1.809 g (73%),

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 63.93 (63.01), H: 5.90 (5.70), N: 8.48 (8.10)

IR (KBr, cm⁻¹): N-H: 3147, OH...O: 1710, C=N: 1610, N-O: 980 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) ppm: 11.33 (s, 1H, OH), 10.52 (s, 1H, OH), 7.69 (s, 1H, NH), 7.51_6.34 (m, 10H, Ar-H), 3.90_3.32 (m, 16H, O-CH₂).

IR (KBr, cm⁻¹): 3323 (N-H), 3198 (O-H), 2962 (C-H_{Ar}), 1640 (C=N), 1612(N-H), 1508 (C=C_{Ar}), 1276-1232 (C_{Ar}-O-C), 1138-1040 (C-O-C), 940 (N-O).

4.2.17. N'-(4'-Benzo[15-crown-5]naftilaminogliksimin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

0.25 mmol metal tuzu (NiCl₂.6H₂O(59.4 mg), CoCl₂.6H₂O (59.5 mg), CuCl₂.2H₂O (42.6 mg) EtOH (5 cm₃)de çözüldü ve karıştırılarak H₃L (247.7 mg, 0.5 mmol) 'nin 5 cm³ ETOH 'daki çözeltisine eklendi. Karışım 60 °C ye kadar ısıtıldı ve damla damla NaOH (20 mg, 0.5 mmol) ilave edildi. Karışım 3 saat 60 °C 'de karıştırıldı ve bir gün oda sıcaklığına gelene kadar bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, ETOH ile yıkandı ve kurutuldu.

Ni(II) kompleksi için:

Verim: 191 mg (73%),

e.n.:186 _

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%)C: 59.61 (58.60); H: 5.39 (5.45), N: 8.02 (8.58) Ni: 5.60(5.45)

IR (KBr, cm⁻¹): 3310 (N-H), 2988 (C-H_{Ar}), 1715(O...H-O), 1622 (C=N), 1608 (N-H), 1508 (C=C_{Ar}),

1259_1227 (C_{Ar}-O-C), 936 (N-O).

Co(II) kompleksi için :

Verim: 204 mg (78%),

e.n.:231 _

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%)C: 59.60(58.90); H: 5.38(5.29)N: 8.02 (7.77) Co:5.34 (5.22)

IR (KBr, cm⁻¹): 3318 (N-H), 2980 (C-H_{Ar}), 1717(O...H-O), 1621 (C=N), 1608(N-H), 1508 (C=C_{Ar}),1260-224 (C_{Ar}-O-C), 937 (N-O).

Cu(II) kompleksi için :

Verim: 210 mg (80%),

e.n.:220

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan: C: 59.34(59.26) H: 5.36(5.30) N: 7.98(7.80) Cu:
6.04(5.90)

IR (KBr, cm⁻¹): 3330 (N-H), 2952 (C-H_{Ar}), 1720 (O...H-O), 1625 (C=N), 1604(N-H), 1510 (C=C_{Ar}), 1263-1230 (C_{Ar}-O-C), 934 (N-O).

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Literatürde verilen klorlama metodu kullanılarak fenilgliksim, klorofenilgliksim haline dönüştürülmüştür (Uçan 1989).

Bu çalışmada, sentezlenen klorofenilgliksim ile 4-izopropilanilin ve 4-benzilpiperidin ve 2-naftilklorgliksim ile 4'-aminobenzo[15-crown-5] kullanılarak yeni vic-Dioksim ligandları ve bu ligandların bazı geçiş metalleriyle kompleksleri elde edildi. Bu ligandlar şunlardır; anti-4-izopropilanilinfenilaminogliksim, anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim ve N'-(4'-Benzo[15-crown-5]naftilaminogliksim. Sentezlenen ligandların geçiş metalleri (Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}) ile kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ligandların ve komplekslerinin yapısı $^1\text{H-NMR}$, IR, elementel analiz, magnetik süssetibilite, $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler katı halde olduklarından, IR spektrumları KBr ile çözülerek alınmıştır. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin IR spektrum değerleri incelendiğinde, süstitüe anilin bileşikleri için $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ arasında beklenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait iki titreşim pikinin oksim bileşiği oluşması durumunda kaybolduğu, anti-4-izopropilanilinfenilaminogliksim (L_1H_1) ve anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim (L_2H_2) N'-(4'-Benzo[15-crown-5]naftilaminogliksim(L_3H_2). liganlarının spektrumlarında N-H gruplarına ait sırasıyla $3400-3370\text{ cm}^{-1}$, de oksim O-H gruplarına ait sırasıyla $3314-3238\text{ cm}^{-1}$, C=N gruplarına ait sırasıyla $1656-1659\text{ cm}^{-1}$, N-O gruplarına ait sırasıyla $990-970\text{ cm}^{-1}$ de titreşim absorpsiyon bandlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Literatürde benzer oksim bileşikleri için N-H, O-H, C=N ve N-O gruplarına ait titreşim bandlarının sırasıyla $3430-3350\text{ cm}^{-1}$, $3340-3250\text{ cm}^{-1}$, $1655-1630\text{ cm}^{-1}$, $990-930\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında gözlemlendiği belirtilmektedir. (Canpolat ve Kaya 2004, Özkan ve ark. 2005, Köysal 2004, Şekerci 1999). Sentezlenen vic-Dioksim komplekslerinin spektrumlarında, ligandların spektrumunda gözlenmeyen OH...O gerilme titreşimlerinin $1710\text{ cm}^{-1}-1720\text{ cm}^{-1}$ civarında, N-H, C=N, N-O gruplarına ait titreşim absorpsiyon bandlarının da sırasıyla $3105-3400\text{ cm}^{-1}$, $1595-1640\text{ cm}^{-1}$ $930-980\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında olduğu görülmektedir. Bu değerler benzer kompleksler için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Kurtoğlu ve Serin 2002, Gürsoy ve ark. 2000, Karataş ve Uçan 1998, Sarıkavaklı ve İrez 2005). Komplekslerin IR spektrum değerleri

incelendiğinde ligandlarda OH grubuna ait gerilme titreşimi 3314-3238 cm^{-1} de gözlenirken, Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinde bu bandın kaybolması, 1710-1720 cm^{-1} civarında OH...O' a ait zayıf deformasyon bandlarının ortaya çıkması vic-Dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik banlardır. Ligandlarda 3400 ve 3370 cm^{-1} de gözlenen N-H pikinin komplekslerde de gözlenmesi N-H protonlarının ayrılmadığını ve 1656-1659 cm^{-1} de gözlenen C=N grubuna ait pikin komplekslerde 1610-1630 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinden N,N şelatı oluşturduğunu göstermektedir.

anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim, ve Ni(II) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının kaydedilmesinde çözücü olarak sırasıyla CDCl_3 , ve DMSO-d_6 kullanılmıştır. Liganda ait spektrum incelendiğinde, OH protonlarına ait 7.6 ve 8.6 ppm'de singlet, NH protonlarına ait 7.2 ppm'de bir singlet gözlenmektedir. Ni(II) kompleksinin spektrumu incelendiğinde OH protonlarının 14.6 ppm'de singlet, NH protonlarının 9.5 ppm'de singlet, aromatik halka protonlarının 7.20-7.05 ppm arasında multiplet, metil protonlarının ise 2.8 ppm'de hepted olarak rezonans olduğu görülmektedir. Bu değerler benzer ligand ve komplekslerin spektrumlarına ait literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Taş ve ark. 2004, Özkan ve ark. 2005, Köysal 1999). Ni(II) komplekslerinin dışındaki komplekslerin çözünürlüklerinin çok az olması nedeniyle yapı aydınlatılmasında $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinden faydalanılamamıştır.

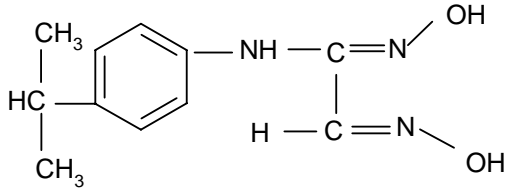
anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim, ve Ni(II) kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının kaydedilmesinde çözücü olarak sırasıyla CDCl_3 , ve DMSO kullanılmıştır.

Basit oksim olarak ifade edilen mono oksimlerin $-\text{C}=\text{N-OH}$ grubuna ait $^{13}\text{C-NMR}$ pikleri 145-165 ppm arasında gözlenir (Silverstein 1981, Gordon 1984). Simetrik aminogliksimler durumunda ise bu grup 140-155 ppm arasında rezonansa gelmektedir (Ertaş 1987). amphi-yapısındaki oksim karbonlarının ise 145-155 ppm arasında iki rezonans piki verdiği anlaşılmıştır (Gök 1980).

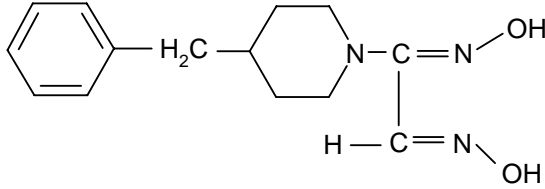
anti-4-izopropilanilfenilaminogliksim'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde bu spektrumda $-\text{C}=\text{N-OH}$ karbonlarına ait 145.8 ppm ve 141.77 ppm de birbirine yakın iki pik gözlenmiştir. Bilindiği gibi daha elektronegatif gruba bağlı olan karbon daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. Bu nedenle düşük alandaki pikin amino grubuna bağlı olan $-\text{C}=\text{N-OH}$ grubu karbonuna ait olduğu anlaşılmaktadır. Bileşikte bağlı grupların benzen halkasındaki elektron yoğunluğunu azaltıcı ve arttırıcı özellik göstermelerine bağlı olarak, C atomlarının çevresi farklılanmakta ve bu da farklı değerdeki kimyasal kaymalara neden olmaktadır. N-H grubuna bağlı halka karbonunun 145.0 ppm'de gözlenmesi azot atomunun elektronegatifliğinden kaynaklanmaktadır. İzopropil grupları, benzen halkasının para

pozisyonundaki elektron yoğunluğunu daha fazla arttırdığından, bu karbona ait pikin 122.5 ppm'e kaymasına sebep olmaktadır. Spektrumda -CH₃ gruplarına ait 23.9 ppm ve -CH grubuna ait 33.48 ppm de pik gözlenmektedir. ¹³C-NMR değerleri ,benzer bileşikler için literatürlerde verilen değerlerle uyum göstermektedir (Taş 2004, Canpolat ve Kaya 2002, Özkan ve ark. 2005). Ni(II) komplekslerinin dışındaki komplekslerin çözünürlüklerinin çok az olması nedeniyle yapı aydınlatılmasında ¹³C-NMR spektroskopisinden faydalanılamamıştır.

Elementel analiz ,IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR değerleri incelendiğinde sentezlenen ligandların yapılarının Şekil 5.1 ve 5.2'de verildiği gibi olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.1. anti-4-izopropilanilinfenilaminogliksim

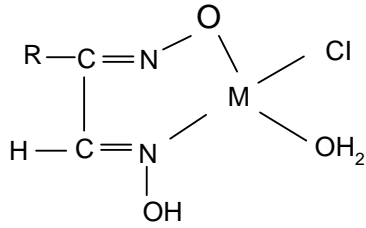


Şekil 5.2. anti-4-benzilpiperidinfenilaminogliksim

Elementel analiz ve IR verileri incelendiğinde anti-izomerlerinde metal ligand oranının 1:2 olduğu görülmektedir.

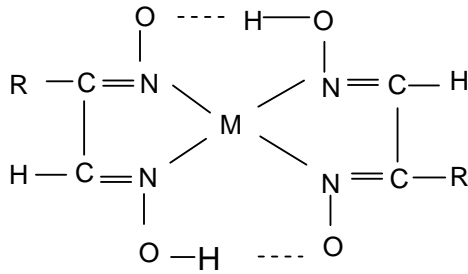
anti-izomerlerinin metal komplekslerinin elementel analiz sonuçları; Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinde metal ligand oranının 1:2 olduğunu, Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde metal ligand oranının 1:1 olduğunu göstermektedir. Bu komplekslere ait mağnetik süsebtibilite değerleri incelendiğinde Ni(II), Zn(II), Cd(II) komplekslerinin diyamanyetik Co(II), ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Her iki metal kompleksi için ölçülen degerler; (Co(II) için, 1.62, Cu(II) için 1.60 BM) 1 elektrona

karşılık gelmektedir. Bu değerler de Ni(II), Cu(II) komplekslerinin kare düzlem, Co(II) kompleksinin oktahedral, Cd(II) ve Zn(II) kompleksinin tetrahedral yapısıyla uyumludur.



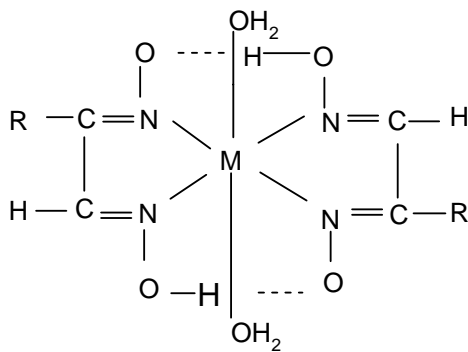
M: Zn(II), Cd(II)

Şekil 5.3. anti-vic-Dioksimlerin tetrahedral yapıdaki kompleksleri



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

Şekil 5.4. anti-vic-Dioksimlerin kare düzlem yapıdaki kompleksleri

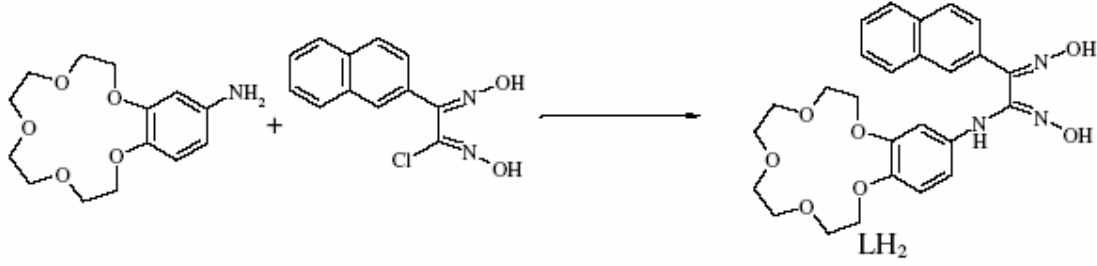


M: Co(II)

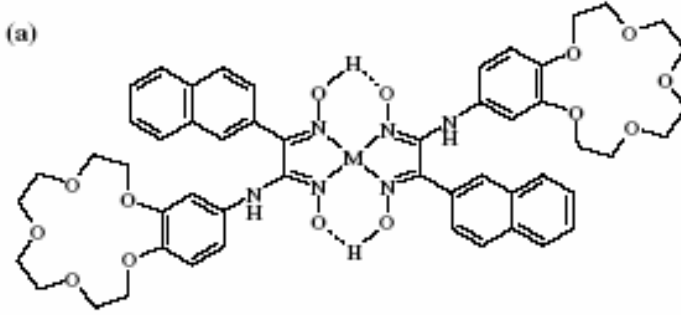
Şekil 5.5. anti-vic-Dioksimlerin oktahedral yapıdaki kompleksleri

Taç eterli ligandlar yapmak için şu literatürlere göre (A. Gül, ve Ö. Bekaroğlu, 1983, V. Ahsen, ve ark., 1987) 4'-aminobenzo[15-crown-5] ile 2-naftilklorogliksim'in reaksiyonları sonucu N'-(4'-Benzo[15-crown-5]naftilaminogliksim elde edilmiştir. Bu ligandın Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} metalleriyle kompleksleri yapılmıştır.

Sentezlenen ligandın ve komplekslerinin yapısı aşağıda gösterilmektedir.



Reaksiyon 5.1. N'-(4'-Benzo[15-crown-5]naftilaminogliksim'in sentezi



Şekil 5.6. N'-(4'-Benzo[15-crown-5]naftilaminogliksim'in kompleksleri ($M=Ni^{+2}$, Co^{+2}, Cu^{+2})

6. KAYNAKLAR

- Abele, E., Abele, R., Lukevics, E. 2004 Pyrrole Oximes: Synthesis, Reactions, and Biological Activity. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 40, No.1.
- Akiba, K., Freisher, H. 1982 The Role of the Solvent in Equilibrium and Kinetic Aspect of Metal Chelate Extractions. *Analytica Chimica Acta*, 136, 329.
- Arslan, H., Külcü, N., Pekacar, A.İ. 2003 Thermal Decomposition Kinetics of Anilino-p-Chlorophenylglyoxime Complexes of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper (II). *Turk. J. Chem.*, 27, 55-63.
- Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Taş, E., Cukuravali, A. 2002 Electrical and Optical Properties of Newly Synthesized Glyoxime Complexes. *Solid State Sciences, Synth. React. İnorg. Met-Org. Chem.*, 32, 23-1031.
- Bambanek, M.A., Paleum, R.T. 1963. *Inorganic Chemistry*. 2, 2.
- Bekaroğlu, Ö. 1972. *Koordinasyon Kimyası*. İ.Ü. Yayınları, İstanbul.
- Bekaroğlu, Ö. 1990 Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. *Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı*, 2 (1), 41-50.
- Britzinger, H., Titzmann, R. 1952 Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime *Ber.*, 85, 345.
- Bordwell, F.G., Ji, G.Z. 1992 Equilibrium Acidities and Homolytic Bonds Dissociation Energies of the H-O Bonds in Oximes and Amidoximes. *J. Org-Chem.*, 57, 3019.
- Calligaro, M., 1983 Solvent Extraction of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Zinc(II) and Iron(III) by High Molecular Weight Hydroxyoximes. *Polyhedron*, 2 (11), 1189.
- Can, M., Sarı, H., Macit, M. 2003 Potentiometric Study of the New Synthesized 1-Benzyl-4-Piperazineglyoxime and 1-Methyl-4-Piperazineglyoxime and their Divalent Metal Complexes. *Acta Chim. Slov*, 50, 1-1.
- Candlin, J. P., Taylor, K. A., Thompson, D. T., 1968. Elsevier, Amsterdam, 87.
- Canpolat, E., Kaya, M. 2002 Synthesis and Characterization of Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes of a New *vic*-Dioxime Ligand. *J. Coord. Chem.*, 55, 1419-1426.

- Canpolat, E., Kaya, M. 2002 Synthesis and Characterization of a vic-Dioxime Derivative and Investigation of its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO₂(VI) Metals. *J. Coord. Chem.*, 55 (8), 961-968.
- Canpolat, E., Kaya, M. 2004 The Synthesis and Characterization of N-{2-[(1,4-Dioxaspiro[4.5]-Dec-2-ylmethyl)Amino]Ethyl}-N'-Hydroxy-2-(Hydroxyimino) Ethanimidamide and some of its Transition Metal Complexes. *J. Coord. Chem.*, 57, 25-32.
- Chakravorty, A. 1974. *Coordination Chemistry*, Rev. 13, 1.
- Chakravorty, A. 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes. *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.
- Chandrasekhar, S., Gopalaiah, K. 2003 Beckmann Reaction of Oximes Catalysed by Chloral: Mild and Neutral Procedures. *Tetrahedron Lett.*, 44, 755-756.
- Deveci, M.A. 1994. İminooksim Türevlerinin Eldesi ve Onların Bazı Geçiş Elementleri ile Metal Kompleks Yapılarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Demirtaş, B. 1996. Asimetrik vic-Dioksim Eldesi ve Geçiş Metalleri ile Verdiği Komplekslerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale.
- Durmuş, V., Ahsen, V., Luneau, D., Pécaut, J. 2004 Synthesis and Structures of Morpholine Substituted New vic-Dioxime Ligand and its Ni(II) Complexes. *İnorganica Chimica Acta*, 357, 588-594.
- Dutta, A., Bhattacharya, S., Banerjee, P. 1997 Electron Transfer Between Nickel(IV) Oxime-İmine Complexes and Nitrite: Kinetics and Mechanism. *Polyhedron Vol. 17*, 2313-2319.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E. 1987 *Denel Organik Kimya*, A. Ü. Yayınları, Ankara.
- Ertaş, M., Koray, R., Bekaroğlu, Ö. 1987 A Novel Dithioferrocenophone with a vic-Dioxime Moiety in the Bridging Chain. *J. Of Organometallic Chem.*, 319, 197-199.
- Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroglu, Ö. 1987 Novel [10] Ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and İts Ni(II) Complexes. *J. Of Organometallic Chem.*, 335, 105-108.
- Ghiasvand, A.R., Ghaderi, R., Kakanejadifard, A. 2004 Selective Preconcentration of Ultra Trace Copper (II) Using Octadecyl Silica Membrane Disks Modified by a Recently Synthesized Glyoxime Derivative. *Talanta*, 62, 287-292.
- Goedken, V. L., Peng, S., 1973. *J. Coor. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 62.

- Gordon, M. S., Sojka, S., Krause, J. G. 1984 Carbon-13 NMR of para Substituted Hydrazones, Phenylhydrazones, Oximes, and Oxime Methyl Ethers, Substituent Effects on the Iminyl Carbon, *J. Org. Chem.*, 49, 97.
- Gök, Y. 1981. Yeni α -Dioksimlerin Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Gök, Y., Bekaroğlu, Ö. 1981 The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of some New α -Dioximes. *Synth. React. İnorg. Met.-Org. Chem.*, 11, 621-631.
- Grundmann, C., Minş, V., Dean, J. M., Frommeld, H.D. 1965 Dicyan-di-N-Oxyd. *Ann. Chem.*, 687, 191.
- Gül, A., ve Bekaroğlu, Ö., 1983, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 12, 2537.
- Gürsoy, S., Koçak, M., Cihan, A., Gül, A., Bekaroğlu, B. 2000 Synthesis and Complexation of a Novel Soluble vic-Dioxime with Hydroxyethyl Pendant Arms. *Transition Metal Chemistry*, 25, 474-477.
- Hüseyinzade, A., İrez, G. 1990 Bazı Aminogliksimlerin K_a Sabitlerinin Tayini. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, *Fen Dergisi*, 10, 16.
- Iyer, S., Kulkarni, G.M., Ramesh, C. 2004 Mizoroki-Heck Reaction, Catalysis by Nitrogen Ligand Pd Complexes and Activation of Aryl Bromides. *Tetrahedron*, 60, 2163-2172.
- İrez, G., Bekaroğlu, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of some New Substituted Amino and Diaminoglyoxime. *Synth.React. İnorg. Met.-Org. Chem.*, 13(6), 781.
- Kantekin, H., Ocak, Ü., ve Gök, Y. 2001. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 01, 1095.
- Karaböcek, S., Nohut, S., Dalman, Ö., Güner, S. 2000 A New Spectrophotometric Reagent for Copper 3,3'-(1,3-Propanediylidimine) Bis-[3-Methyl-2-Butanone]Dioxime. *Analytica Chimica Acta*, 408, 163-168.
- Karataş, İ., Uçan, H.İ. 1998 The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(Phenylglyoxime) and their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II). *Synth. React. İnorg. Met.-Org.Chem.*, 28, 383-391.
- Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., Bedük, A.D. 1991 The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and their Polymeric Metal Complexes. *Synth. React. İnorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1031.
- Keeney, M.E., Asare, K.O. 1984 Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 141.

- Kise, N., Ueda, N. 2001 Reductive Coupling of Aromatic Oximes and Azines to 1,2-Diamines Using Zn-TiCl₄. *Tetrahedron Letters*, 42, 2365-2368.
- Koçak, M., 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(5), 689.
- Köysal, Y., Işık, Ş., Sarıkavaklı, N., Erduran, F. 2004 anti-1-(Benzylamino) glyoxime. *Acta Crystallographica*, 515-516.
- Kurtoğlu, M., Serin, S. 2002 Synthesis and Characterization of 4-(11-chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), and Cobalt (II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 32(3), 629-637.
- Kuse, S., Motomizu, S., Töe, K. 1974 O-Diketonedioxime Compounds as Analytical Reagents for the Spectrophotometric Determination of Nickel. *Analytica Chimica Acta*, 70, 65.
- Laranjeira, M.C.M., Marusak, R. A., Lappin, A.G. 2000 Driving Force Effects in Proton Coupled Electron Transfer. *İnorganica Chimica Acta*, 300-302, 186-190.
- Luca, L. D., Giacomelli, G., Porcheddu, A. 2002 Beckmann Rearrangement of Oximes Under Very Mild Conditions. *J. Org. Chem.*, 67, 6272-6274.
- Macit, M. 1996. Bazı Yeni Substitue Glioksim Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi ve N-(2,6-Dimetilfenil)aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın Spektrofotometrik Tayini. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Macit, M., Batı, H., Batı, B. 1998 Synthesis and Spectroscopic Characterization of Four New Substituted Piperazineglyoximes and their Complexes with Some Transition Metals. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28 (5), 833-841.
- Macit, M., Batı, H., Batı, B. 2000 Synthesis of 4-Benzyl-1-Piperazineglyoxime and Its Use in the Spectrophotometric Determination of Nickel. *Turk J Chem*, 24, 81-88.
- Meyer, R.J., Erich Pietsch, E.H., Kotowski, A. 1969 *Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie, Nickel. Teil C Lieferung*, 2, 57.
- Michael, D.M., Meisenbach, S. 2002 syn and anti Isomer Preference in Oximes: an Undergraduate Organic Chemistry Experiment. 7, 356-358.
- Miyabe, H., Nishimura, A., Fujishima, Y., Andnaito, T. 2003 Carbon-Carbon Bond Construction on Solid Support: Triethylborane-Induced Radical Reactions of Oxime Ethers. *Tetrahedron*, 59, 1901-1907.
- Moller, C.R., 1966. *Chemistry of Organic Compounds*, 3rd. Edition, Philadelphia, W. B. Saunders Company.

- Nagy, L., Zsako', J., Nova'k, Cs., Va'rhelyi, Cs., Vanko' Gy., Liptay, G. 1999 on The Oximine Complexes of Transition Metals Part 110: Spectroscopic and DSC Study on Some $[\text{Fe}(\text{Diox.H})_2\text{L}_2]$ and $[\text{Fe}(\text{Diox})_3(\text{BOR})_2]$ Type Chelates and Clothochelates. *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*, 57., 433-445.
- Nesmeyanov, A.N., Nesmeyanov, N.A. 1974. *Fundamentals of Organic Chemistry*, 2, Moscow 166.
- Orhan, G., Uçan, H.İ. 1998 Synthesis of 1,2-Bis(Phenylglyoxime)Ethane and 1,3-Bis(phenylglyoxime)propane and their Polymeric Metal Complexes. *Synth. React. İnorg. Met-Org.Chem.*, 28, 729-735.
- Özcan, E., Mirzaoğlu, R. 1998 Synthesis of Four New Substituted Arylaminoglyoxime and their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II). *Synth. React. İnorg. Met. Org. Chem.*, 18, 559.
- Özcan, E., Karapınar, E., Demirtaş, B. 2002 Synthesis of Four New vic-Dioximes and their Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II) and Cadmium(II) Complexes. *Transition Metal Chemistry*, 27, 557-561.
- Özkan, E., Canpolat, E., Kaya, M. 2005 Synthesis of New Glyoxime Derivatives, Characterization and Investigation of their Complexes with Co(II), Ni(II), and Cu(II) Metals and Thermal Studies. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31, 7, 506-510.
- Özpozan, T., Küçükusta, D., Büyükmumcu, Z. 2003 Vibrational Spectra, Normal Coordinate Treatment and Simulation of the Vibrational Spectra of Piperazineglyoxime and its Co(III)Complex. *Journal of Molecular Structure*, 661-662, 647-657.
- Papafil, M. A., Kleinstein, A., Macovei, A. 1956 The Colometric Determination of Copper with Diphenyl-di-O-Tolyl-Oxsomidine. *Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Lasi, Sect., I (N. S.)*, 2, 241-250.
- Peng, S., Gordon, G.C., Goedken, L. 1978 Template Condensation; Metal-Ion Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehyde or Ketons. *İNorg. Chem.*, 13, 666-682.
- Pojer, P.M., 1979, Reduction of Imines and Cleavage of Oximes by Sodium Dithionite, *Aust. J. Chem.*, 32, 201-4.
- Polyakov, V. A., Nelen, M.I., Kandlousy, N., Kandlousy, N., Ryabov, A.D., Eliseev, A.V. 1999 Imine Exchange in O-Aeryl and O-Alkyl Oximes as a Base Reaction for Aqueous Dynamic' Combinatorial Libraries. A Kinetic and Thermodynamic Study . *J. Phys. Org. Chem.* 12, 357-363.

- Radi, R. S., Qamhieh, A. 1988 5,5-Dimethyl-1,2,3-Cyclohexanetrion-1,2-Dioxime-3-Thiosemicarbazone as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nickel and Copper. *Spectroscopy Letters*, 21 (7), 541.
- Sarikavaklı, N., İrez, G. 2005 Synthesis and Complex Formation of some Novel vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones. *Turk J Chem*, 29, 107-115.
- Schrauzer, G.N., Windgassen, R. J. 1987 On Hydroxyalkyl-Cobaltloximes and their Mechanism of Acomamide Dependent Diol Dehdrase. *J. Chem. Soc.*, 89, 143-147.
- Sevindir, H.C. 1994 The Synthesis of Three New Bis(Aminoglyoximes) and their Polymeric Metal Complexes. *Synth. React. İnorg. Met-Org. Chem.*, 24(9), 1461-9.
- Sevindir, H.C. 2002 Synthesis and Complex Formation of Unsymmetrically Substituted Arylthio-p-Chlorophenyl vic-Dioximes. *Synth. React. İnorg. Met-Org. Chem.*, 32(6), 1023-1031.
- Serin, S. 2001 New vic-Dioxime Transition Metal Complexes. *Transition Metal Chemistry* 26: 300-306.
- Serin, S. 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5 bis (Hyroksiamino) 1,2,4,5 Tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora Tezi, K.Ü. Trabzon.
- Serin, S., Bekaroğlu, Ö. 1983 Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino)-İmidazoline. *Z. Andrg. Allg. Chem.*, 496, 197.
- Sheung Ma, M., Angelici, R.J., Powell, D., Jacobson, R.A. 1978 Unusual Coordination of the α -Dioxime Ligand in Bis(Camphorquinone Dioximato) Nickel(II). *Journal of the American Chemical Society*, 100, 22.
- Sheung Ma, M., Angelici, R.J. 1980 Novel Transition-Metal Complexes of Camphorquinone Dioxime Ligands. *İnorg. Chem.*, 19, 363.
- Silverstein, R. M., Bassier, G. C., Morrill, T. C. 1981 *Spectrometric İdentification of Organic Compounds*, Fourt Edition, John Wiley, Canada.
- Smith, P.A.S. 1966. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, 2, New York, Benjamin, 29.
- Soykan, C., Özdemir, E., Ahmedzade, M. 2001 Synthesis of Methoxyphenacrylmethacrylate: its Characterization, Polymerization and Preparation of the Oxime and 2,4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives. *Reactive α -Functional Polymers*, 47, 87-92.
- Steinkopf, W., Jurgens, B. 1911 Aliphatic Nitro Compounds Hydroxamyl Chlorides. *Journal Fur Praktische Chemie*, 83, 468.

- Şekerci, M. 1999 The Synthesis and Characterisation of a New Symmetrical 8,9-Bis(Hydroxyimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-Dicyclopentylidene Hexadecane and its Transition Metal Complexes. *S. Afr. J. Chem.*, 52, 79-83.
- Tan, N., Bekaroğlu, Ö. 1983 Synthesis of some Organometalic Compounds of 1, 2-Acenphthylenedionedioxime and Comparison with B₁₂ Model Compounds. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13 (6), 667.
- Taş, E., Ulusoy, M., Güler, M. 2004 Synthesis of a Novel Oxime Ligand: Characterization and Investigation of its Complexes with some Metal Ions. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, Vol. 34, No. 7, pp. 1211-1221.
- Türkan, B. 2001. Aminooksim Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle Komplekslerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Tüzün, C. 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı, S. 331, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Vanjani, S., Lauria, P., Sharma, V.N. 1975 Anticholinergic Action of some Phenothiazine Oximes. *Ind. J. Pharmac.*, 7 (3) 74-76.
- Zhang, Y., Wang, Y., Bu, Y., Mi, Z., Wu, W., Min, E., Han, S., Fu, S. 2005 Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime over H β Zeolite and H β Zeolite -Supported Boride. *Catalysis Communications*, 6, 53-56.

7. ÖZGEÇMİŐ

1983 yılında Adana İmamolu'nda doğan Ömer ARSLAN ilk ve orta öğrenimini Adana'da tamamladıktan sonra 2000 yılında Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölününü kazandı. 2004. yılında lisans öğrenimini tamamladı ve aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.