

29459

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI LİGANDLARIN KAREDÜZLEM YAPILI
KOMPLEKSLERİNİN OKTAHEDRAL YAPILI
KOMPLEKSLERE ÇEVİRİLMESİ VE YAPILARININ
İNCELENMESİ**

Nursabah SARIKAVAKLI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI
Konya, 1993

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI LİGANDLARIN KAREDÜZLEM YAPILI KOMPLEKSLERİNİN
OKTAHEDRAL YAPILI KOMPLEKSLERE ÇEVİRİLMESİ VE
YAPILARININ İNCELENMESİ

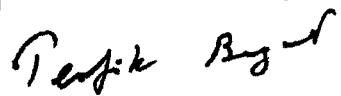
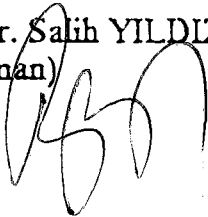
Nursabah SARIKAVAKLI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 1993

Bu tez 14/09/1993 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Salih YILDIZ
(Danışman)

Prof. Dr. Tefik BİGAT
(Üye)

Doç. Dr. Gazi İREZ
(Üye)



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bazı Ligandların Karedüzlem Yapılı Komplekslerinin Oktahedral Yapılı Komplekslere Çevrilmesi ve Yapılarının İncelenmesi

Nursabah SARIKAVAKLI

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Salih YILDIZ

1993: 33 Sayfa

Jüri:

Prof. Dr. Salih YILDIZ

Prof. Dr. Tevfik BİGAT Doç. Dr. Gazi İREZ

Bu çalışmada, *vic*-dioksim grupları ihtiva eden anti- ve amphi-N-(benzil)aminoglioksim ($BAGH_2$ ve $BCGH_2$), *syn*- ve amphi-N-(fenil)aminoglioksim ($PBGH_2$ ve $PCGH_2$) ve onların tranzisyon metal kompleksleri elde edildi. Ayrıca amphi- yapısında elde edilen oksimlerin ve komplekslerinin anti- izomerine dönüşümü incelendi.

Çalışmada, kloralhidrat ve hidrosilaminhidroklorürden çıkılarak önce amphi-kloroglioksim daha sonra da, literatüre uygun olarak, anti-kloroglioksim elde edildi. anti-Kloroglioksimin alkoldeki çözeltisi, anilin ve benzilaminin alkoldeki çözeltilerine ilave edilip su ile çöktürülerek; sırasıyla anti-N-(benzil)aminoglioksim ve *syn*-N-(fenil)aminoglioksim; amphi-kloroglioksim, katı bir şekilde, yine anilin ve benzilaminin çok az alkollü sudaki çözeltilerine ilave edilerek amphi-N-(fenil)aminoglioksim, amphi-N-(benzil)aminoglioksim elde edildi.

Alkol-su ortamında çözülmüş olan ligandlara, suda çözülmüş olan Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) ve $UO_2(VI)$ tuzlarının ekivalent miktarlarının ilavesiyle birlikte 3,0-3,5 civarına kadar düşen pH, 0,1 N NaOH ile 5,5-6,0'ya ayarlanarak kompleksler çöktürüldü. Komplekslerdeki metal-ligand oranı Job metoduna göre tesbit edildi.

amphi- Yapısında olan ligandlar etanol içerisinde, iki saat kaynatıldığı zaman anti- izomerlerine dönüştüğü tespit edildi. Ayrıca, amphi- ve *syn*-ligandlarının eterli çözeltilerinden kuru HCl gazı geçirilip Na_2CO_3 ile muamelesinden ve liganların sulu KOH çözeltisi ile muamelesinden de anti-izomerleri elde edildi. Daha sonra amphi- ligandlarla elde edilen Ni(II) komplekslerinin anti- komplekslerine dönüşümü incelendi.

Sonuç olarak 4 ligand 16 kompleks izole edildi; NMR, IR ve elementel analiz teknikleri ile yapıları aydınlatılmaya çalışıldı.

ABSTRACT

POST-GRADUATE THESIS

The Conversion of Some Square-planar Complexes into Their Octahedral Analogs,
and Investigation of Their Structures

Nursabah SARIKAVAKLI

Selçuk University

Institute of Sciences

Chemistry Section

Advisor: Prof. Dr. Salih YILDIZ

1993: 33 pages

Jury:

Prof. Dr. Salih YILDIZ

Prof. Dr. Tefrik BİGAT Doç. Dr. Gazi İREZ

In this investigation, anti- and amphy- N-(benzyl)aminoglyoxime ($BAGH_2$, $BCGH_2$) and syn- and amphy- N-(phenyl)aminoglyoxime ($PBGH_2$, $PCGH_2$), containing vic-dioxime groups were prepared and their transition metal complexes were isolated. Furthermore, the conversion of the prepared amphy- oximes and their complexes into their anti- isomers were studied.

Initially amphy- chloroglyoxime, then anti- chloroglyoxime were synthesized with the method proposed in literature, by reacting chloralhydrate with hydroxylamine hydrochloride. By adding the alcoholic solution of anti-chloglyoxime into the alcoholic solution of aniline and benzylamine followed by the addition of water, the following compounds were precipitated respectively: anti-N-(benzyl)aminoglyoxime and syn-N-(phenyl)aminoglypxime: amphy-chloroglyoxime (in solid form). By adding the same into aqueous solution of aniline and benzylamine amphy-N-(phenyl)aminoglyoxime and amphy-N-(benzyl)aminoglyoxime were isolated.

Ligands were dissolved in alcohol water mixture and to these solution aqueous solutions of Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) and $UO_2(VI)$ salts, containing equivalent quantities were added. The pH of the mixture, which decreased to 3.0-3.5 was adjusted to 5.5-6.0 with 0.1 N NaOH solution. Metal-ligand ratio of the complexes were determined by the JOB method when the ligands of amphy- form were boiled in ethanol for two hours, conversion to their anti- isomers was observed. Furthermore, ether solution of amphy- and syn- ligands when flushed with dry HCl gas, and treated with Na_2CO_3 , their anti- isomers were formed. Then the conversion of Ni(II) complexes of amphy- ligands into their anti- complexes was studied.

In conclusion, four different ligands and sixteen complexes were isolated. Their structures were determined by NMR, IR spectroscopy and elemental analytical technics.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda, Prof. Dr. Salih YILDIZ'ın yönetiminde yürütülmüş ve S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne "Yüksek Lisans" tezi olarak sunulmuŐtur.

Yüksek lisans çalıŐmamın yönetimini kabul eden ve tezin hazırlanmasında yakın ilgi ve yardımını esirgemeyen Sayın hocam Prof. Dr. Salih YILDIZ'a sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

ÇalıŐmalarım süresince yol gösterip, her türlü yardım ve himayelerini gördüğüm sayın hocam Doç. Dr. Gazi İREZ'e sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalıŐmalarım esnasında ilgi ve desteklerini gördüğüm ArŐ. Grv. Bedrettin MERCİMEK, ArŐ. Grv. M. Ali DEVECİ ve ArŐ. Grv. Ahmet AYAR'a teşekkür ederim.

Nursabah SARIKAVAKLI

İÇİNDEKİLER

Özet	i
Abstract	ii
Teşekkür	iii
1. GİRİŞ	1
1.1. Oksimler ve Özellikleri	1
1.2. Oksimlerin Eldesi	5
1.3. Oksimlerin Kompleksleri	5
1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	8
2. KULLANILAN MADDELER ve ALETLER	10
2.1. Kullanılan Maddeler	10
2.2. Kullanılan Aletler	10
3. DENEL BÖLÜM	11
3.1. Ligandların Sentezi	11
3.1.1. amphi- ve anti- Kloroglioksim	11
3.1.2. anti-N-(Benzil)aminoglioksim (BAGH ₂)	11
3.1.3. amphi-N-(Benzil)aminoglioksim (BCGH ₂)	12
3.1.4. syn-N-(Fenil)aminoglioksim.(PBGH ₂)	13
3.1.5. amphi-N-(Fenil)aminoglioksim.(PCGH ₂)	13
3.2. Komplekslerin Sentezi	14
3.2.1. anti-N-(Benzil)aminoglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(II) ve UO ₂ (VI) kompleksleri	14
3.2.2. amphi-N-(Benzil)aminoglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II) kompleksleri	15
3.2.3. syn-N-(Fenil)aminoglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(II) ve UO ₂ (VI) kompleksleri	16
3.2.4. amphi-N-(Fenil)aminoglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II) kompleksleri	17
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	18
5. EKLER	24
6. KAYNAKLAR	28
7. ÖZGEÇMİŞ	33

1. GİRİŞ

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte, gittikçe önem kazanmaktadır¹.

Koordinasyon bileşikleri, teknikte, ilaç kimyasında boyar madde olarak ve daha birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde de yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için, bir veya birkaç yöntem kullanılabilirdiği gibi, denenmemiş yeni bir yöntem aramak da gerekebilir. Ancak, seçilecek yöntem ve teknik, elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır¹.

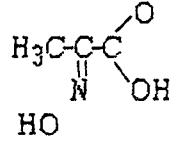
Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması; son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması, kompleksler "özellikle viç-dioksim kompleksleri" üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Bilimde, viç-dioksim komplekslerinin, vitamin B₁₂ ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı, biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini artırmıştır^{2,3}.

1.1. Oksimler ve Özellikleri

(R₁R₂C=NOH)oksi-imin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler, taşıdıkları azometin (>C=N-) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (O-H) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir³.

Önceleri, aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların sonuna oksim kelimesi getirilerek adlandırılıyorlardı. Aseton oksim [(CH₃)₂C=NOH], benzaldoksim (C₆H₅-CH=NOH) v.b. Bugün, ana grup keton

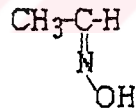
veya aldehit olmak şartıyla, "hidroksiimino" eki vasıtasıyla adlandırılmaktadır³ (Şekil-1.1.1.).



Şekil-1.1.1. 2-Hidroksiimino propiyonik asit

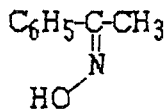
Oksimler (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R ve R' (R ve R', alkil, aril, v.b.) gibi farklı iki grup bağlarsa geometrik izomeri mümkündür ve genellikle, syn-, amphi- ve anti- ön ekleriyle gösterilir⁴.

Asimetrik keton ve aldehit gruplarının ayırdedilmesi gerekir. Aldehitlerde hidrojen ve oksijenlerin aynı tarafta olması durumunda syn- eki kullanılır (Şekil-1.1.2.).

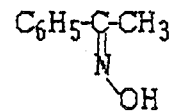


Şekil-1.1.2. syn-Asetaldoksim

Asimetrik ketonlar ve ketoksim grupları bulunan oksimlerde bu ekler referans olarak alınan süstitüentin yerine göre seçilir (Şekil-1.1.3.).



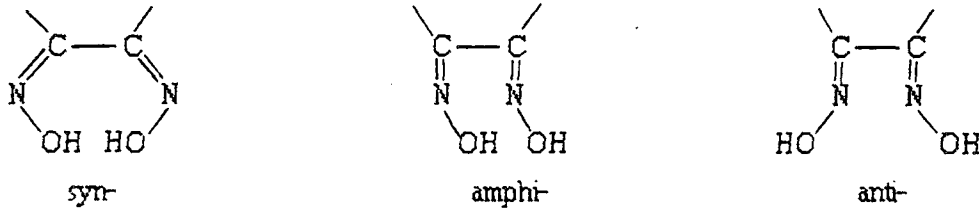
syn-Fenil metil ketoksim



anti-Fenil metil ketoksim

Şekil-1.1.3.

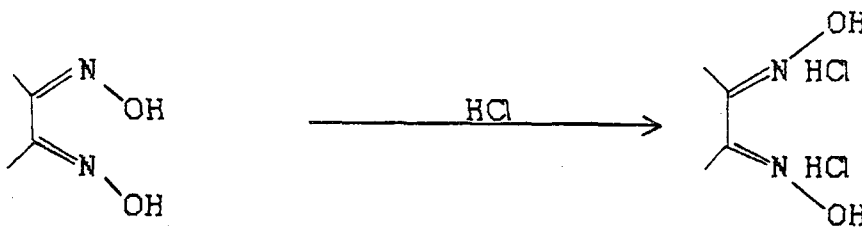
vic-Dioksimlerde ise, bu ekler; -OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonlarına bağı olarak kullanılır⁵ (Şekil-1.1.4.).



Şekil-1.1.4.

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

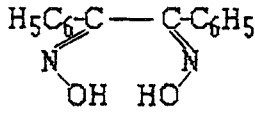
syn- ve amphi- İzomerleri HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumuna mütakip anti- formuna dönüşür⁴ (Şekil-1.1.5.).



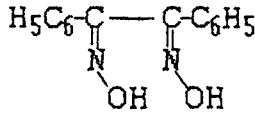
Şekil-1.1.5.

Genellikle, oksim konfigürasyonlarında, anti- formu amphi- formuna nazaran daha düşük enerjili yani daha karardır. Aynı zamanda anti- formlarında erime noktası, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir⁶ ancak, bunun da

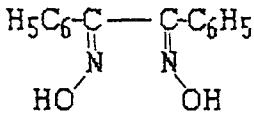
istisnaları vardır⁷ (Şekil-1.1.6.).



β -veya *syn*-benzildioksim e.n. 206 °C



γ -veya *syn-anti*-benzildioksim e.n. 166 °C

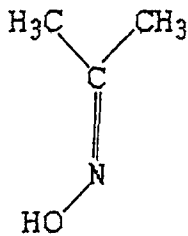


α -veya *anti*-benzildioksim e.n. 237 °C

Şekil-1.1.6.

Oksimlerin zayıf asidik özellikleri vardır ve sulu NaOH'de çözünecek kadar kuvvete sahiptir. Fakat CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'sı 10-12 arasındadır⁸. α -Keto grubunun asit gücünü artırmasından dolayı α -dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asitlerdir⁹. Glioksimde, pKa:9 iken, dimetilglioksimde pKa:10,7 civarındadır. Aminoglioksimlerde, R-gruplarının yerine -NH₂ grubunun geçmesiyle molekülün bazikliğinin artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir^{4, 12}.

X-ışınları kristalografi metoduyla değişik oksim türevlerinin yapıları incelenmiş ve şekil-1.1.7. de görülen değerler asetonoksim için tayin edilmiştir⁴.



C=N: 1,49 °A

N-O: 1,36 °A

C-C: (*syn*): 1,49 °A

C-C: (*anti*): 1,55 °A

$\widehat{\text{CNO}}$: 111°

$\widehat{\text{CCN}}$ (*syn*): 131°

$\widehat{\text{CCN}}$ (*anti*): 113°

Şekil-1.1.7.

1.2. Oksimlerin Eldesi

γ -Dioksimlerin sentezi için klasik yöntem; α -diketonların uygun bir çözücüde ve uygun bir baz yanında, hidroksilamin hidroklorür tuzu ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir⁴. Kloralhidrattan çıkılarak elde edilen anti-kloroglioksim ve amphi-kloroglioksim ile değişik amin türevlerinin reaksiyonu sonucu birçok γ -dioksim elde edilebilir^{7, 10, 11}.

Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği çok önemlidir. Reaksiyon hızı çözelti pH'sına bağlı olarak incelendiğinde nötral noktaya yakın bir yerde maksimum olduğu gözlenir¹². Zor çözünen ketonların oksimlenmesinde hem baz hem de çözücü görevini piridin yapar^{13,14}.

Aktif metilen grubuna sahip ketonların nitrolanmasıyla ketoksimler sentezlenebilir¹⁵. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle veya primer aminlerin yükseltgenmesiyle çeşitli oksimler üretilebilir¹⁶.

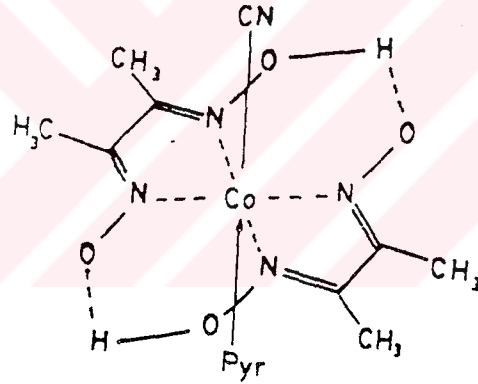
Oksimler; nitrolama yoluyla¹⁷, primer aminlerin H_2O_2 ile oksitlenmesiyle¹⁸, ketimlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan¹⁹, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan^{20,21}, ketonların (aseton) nitrozil klorür ile reaksiyonundan, klorometilglioksimin eldesi^{22,23}, alkenlerin N_2O_3 ile muamelesinden, 1,2-hidroksilamino oksim²⁴, aminoglioksimin eldesi²⁵, alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle¹⁸, aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan¹⁹ ve 1,2-diaminlerle aminlere di-siyan-di-N-oksit katılmasıyla^{26,27} elde edilir.

1.3. Oksimlerin Kompleksleri

γ -Dioksimlerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler hakkında oldukça fazla çalışma vardır²⁸⁻³³.

İlk defa 1905'de Tschugaeff³⁴ tarafından nikel dimetilglioksimin elde

edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Yine Tschugaeff tarafından 1907'de DMG'in Co(III) ile verdiği kompleksin elde edilmesi ve daha sonra elde edilen vic-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için, model bileşik olarak kullanılması vic-dioksimlerin önemini daha da artırmıştır³⁵. Bu kompleksler Tschugaeff tarafından genel olarak $CoX(D_2H_2)B$ şeklinde verilmiştir. Burada X, bir asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- , v.b.) ve B, bir bazdır (piridin,imidazol v.b.). Açık bir formül verilmemesine rağmen, oktahedral tipinde oldukları anlaşılan bu kompleksler de, Co-X bağının reaksiyon verme yatkınlığına sahip olduğu ve daha sonraki çalışmalarda kobalt atomunun, aynen B_{12} vitamini ve koenzim komplekslerinde olduğu gibi, beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir³⁶ (Şekil-1.3.1.).



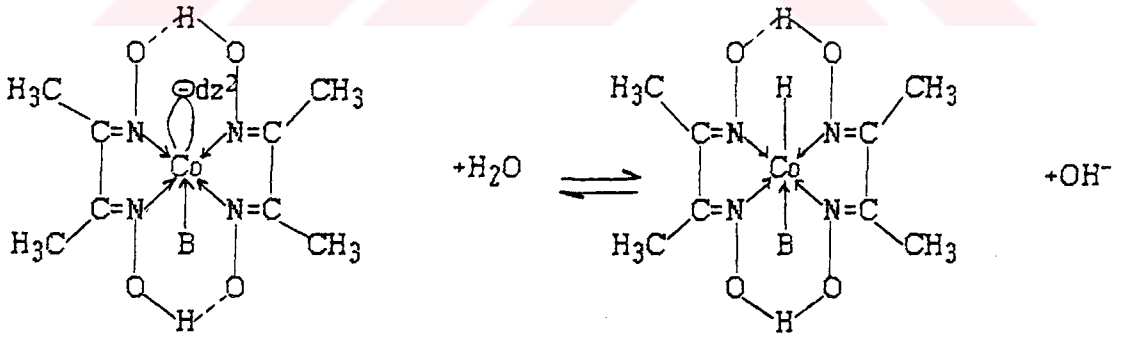
Şekil-1.3.1.

Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması açısından bis(dimetilglioksim)kobalt kompleksi önem kazanarak üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Şekil-1.3.1.'de görüldüğü gibi, iki dimetilglioksim molekülü, karedüzlem simetride bir molekül oluşturarak ve her bir dimetilglioksimin oksim grupları üzerinde bulunan hidrojenler, bir hidrojen köprüsü oluşturarak sağlam bir yapı meydana getirir. Bu yapı kompleksin

stabilitesini o kadar yükseltir ki, kompleks bozulmadan kobalt atomu $1+$ değerliğe kadar indirgenebilir³⁶. Böyle indirgenmiş kobalt içeren komplekse, B_{12} vitaminine uygun olarak, "Kobaloksim_s" denilmektedir.

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

$1+$ değerlikli kobalt içeren bu dimetilglioksim kompleksinin yapısı (Şekil-1.3.2.) görüldüğü gibi d_{z^2} orbitaline, spinleri birleşmiş serbest elektron çiftinden dolayı, bir protonu bağlamak mümkün olabilmektedir. Ancak, azot atmosferinde ve çözelti halinde elde edilebilen son kompleks diamagnetik olup, hava ile temasa gelir gelmez derhal paramagnetik Co(II) üzerinden diamagnetik Co(III) haline geçmektedir³⁶.



Şekil-1.3.2.

Co-C bağı kolaylıkla parçalanmaktadır; zayıf asidik ortamlarda olefinler oluşmakta, fakat alkali çözeltide ise ürünlerin aldehit ve keton olduğu

gözenmektedir³⁶.

Ayrıca, *vic*-dioksimleri tabii reçinelere fonksiyonel grup olarak bağlamak suretiyle elde edilen türevlerin kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi ve kromatografik olarak nükleosid ve nükleotidlerin ayrılmasında kullanılabilmesi gösterilmiştir³⁷⁻³⁹.

1.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılan ve antitümör etkisinden dolayı kanser araştırmalarında da önem kazanan *vic*-dioksimler ve stereoizomerleri gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Literatürde az sayıda bulunan bu bileşiklere yeni ilaveler yapmak ve elde edilen *vic*-dioksimlerin ve komplekslerinin yapılarını açıklayarak, bu alandaki çalışmalara faydalı olması bakımından, literatüre kazandırmak bu çalışmanın amacını oluşturmuştur.

Bunun için amphi- ve anti-klorogliksim ile çeşitli aromatik aminlerin reaksiyonu sonucu aminogliksim türevleri sentezlenmiştir. Bu ligandlar; amphi-N-(benzil)aminogliksim (BCGH₂), anti-N-(benzil)aminogliksim (BAGH₂), amphi-N-(fenil)-aminogliksim (PCGH₂) ve syn-N-(fenil)aminogliksim (PBGH₂)'dir.

Sentezi gerçekleştirilen bu ligandların Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) ve UO₂(VI) kompleksleri izole edilip, yapıları; ¹H-NMR, IR spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri yardımıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

Ayrıca amphi- ve syn- yapısında elde edilen oksimlerin ve komplekslerinin anti- izomerine dönüşümü incelenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen kompleksler aşağıda verilmiştir.

anti-bis[N-(benzil)aminoglioksimato]nikel(II), (BAGH₂)₂Ni
 anti-bis[N-(benzil)aminoglioksimato]bakır(II), (BAGH₂)₂Cu
 aquahidroks-anti-[N-(benzil)aminoglioksimato]kobalt(II), (BAGH)Co·OH·H₂O
 anti-bis[N-(benzil)aminoglioksimato]demir(II), (BAGH₂)₂Fe
 anti-bis[N-(benzil)aminoglioksimato]uranil(VI), (BAGH)₂UO₂

aquahidroks-amphi-[N-(benzil)aminoglioksimato]nikel(II), (BCGH)Ni·OH·H₂O
 aquahidroks-amphi-[N-(benzil)aminoglioksimato]bakır(II), (BCGH)Cu·OH·H₂O
 aquahidroks-amphi-[N-(benzil)aminoglioksimato]kobalt(II), (BCGH)Co·OH·H₂O

syn-bis[N-(fenil)aminoglioksimato]nikel(II), (PBGH)₂Ni
 syn-bis[N-(fenil)aminoglioksimato]bakır(II), (PBGH)₂Cu
 aquahidroks-syn-[N-(fenil)aminoglioksimato]kobalt(II), (PBGH)Co·OH·H₂O
 syn-bis[N-(fenil)aminoglioksimato]demir(II), (PBGH)₂Fe
 syn-bis[N-(fenil)aminoglioksimato]uranil(VI), (PBGH)₂UO₂

aquahidroks-amphi-[N-(fenil)aminoglioksimato]nikel(II), (PCGH)Ni·OH·H₂O
 aquahidroks-amphi-[N-(fenil)aminoglioksimato]bakır(II), (PCGH)Cu·OH·H₂O
 aquahidroks-amphi-[N-(fenil)aminoglioksimato]kobalt(II), (PCGH)Co·OH·H₂O

2.. KULLANILAN MADDELER ve ALETLER

2.1. Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Riedel firmalarından temin edilmiştir. Etil alkol ise Tekel'den satın alınmıştır.

amphi-Klorogliksim^{40,41}, anti-klorogliksim⁴⁰ literatürde belirtildiği şekilde, laboratuvar şartlarında hazırlanmıştır.

2.2. Kullanılan Aletler

-IR spektrofotometresi: PYE Unicam SP 1025, S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

¹H-NMR spektrofotometresi: TÜBİTAK-Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü, Enstrümental Analiz Laboratuvarı-GEBZE.

Elemental Analizler: TÜBİTAK-Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü, Enstrümental Analiz Laboratuvarı-GEBZE.

Ultraviöle-visible Spektrofotometresi: Shimadzu UV 160 A UV-visible Recording Spektrophotometer, S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

3. DENEL BÖLÜM

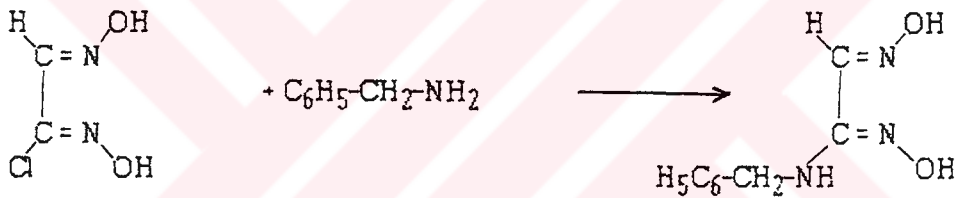
Bu çalışmada, sentezi yapılan ligandlara ait $^1\text{H-NMR}$ spektral verileri (Tablo I.) ile bütün ligand ve komplekslere ait elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri (Tablo II.) ve karakteristik IR bandları (Tablo III.) ek'te verilmiştir.

3.1. Ligandların Sentezi

3.1.1. amphi-Klorogliksim ve anti-klorogliksim^{40,41}

Literatüre uygun olarak elde edilmiştir.

3.1.2. anti-N-(Benzil)aminogliksim (BAGH_2)



2,2. ml (0,02 mol) benzilaminin 5 ml etanoldeki çözeltisine, 1,225 g (0,01 mol) anti-klorogliksimin 5 ml etanoldeki çözeltisi, oda sıcaklığında, sürekli karıştırmak suretiyle yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra iki saat daha karıştırılır. Ortamın pH'ı 7-7,5 civarındadır. Daha sonra reaksiyon ortamının hacmi su ile iki katına seyreltilir. Beyaz renkli çökelti süzülür, soğuk su ile yıkanır ve açık havada kurutulur.

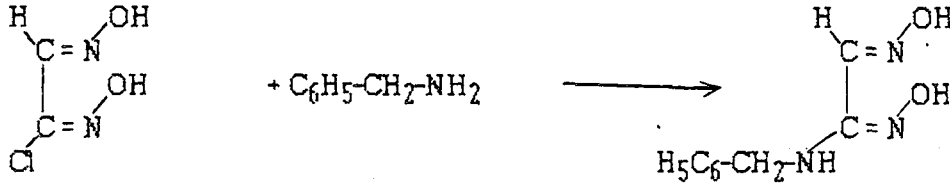
Literatürde rastlanmayan bu madde, su-etanol karışımında kristallendirilir.

Verim: %82 (1,59 g), e.n.: 156 °C (bozunma)'dir.

BAGH_2 , eter, DMF, DMSO, dioksan, etanol, etil asetat, izopropil eter,

diklormetan, metanolde çok, su ve kloroformda az çözünmektedir.

3.1.3. amphi-N-(Benzil)aminogliksim (BCGH₂)

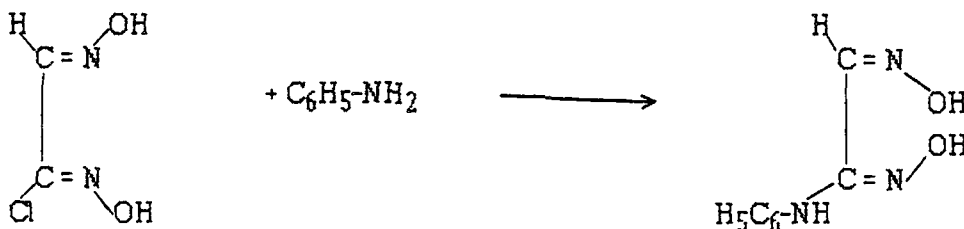


2.2 ml (0,02 mol) benzilaminin 1:3 alkol:su sisteminde çözülmüş olan 10 ml'lik çözeicisine, oda sıcaklığında, sürekli karıştırmak suretiyle, iyice toz haline getirilmiş 1.225 g (0,01 mol) amphi-klorogliksim, bir spatülle katı olarak yavaş yavaş ilave edilir. amphi-Klorogliksimin yaklaşık yarısı ilave edildikten sonra çökelmenin başladığı görülür. İlave işlemi bittikten sonra, tamamen çöker. Reaksiyonun tamamlanması için iki saat daha karıştırılır. Çöken madde süzülür, 10 ml buzlu su ile yıkanır ve açık havada kurutulur. Beyaz renkli ligand n-hekzanda yıkanır ve tekrar kurutulur.

Verim: % 83,5, (1,62 g), e.n.: 110 °C (bozunma)'dir.

BCGH₂, etanol, metanol, dioksan, diklormetan, etil asetat, DMSO, DMF de çok, su, eter, izopropil eter ve kloroformda az çözünmekte, n-hekzan, benzen, toluen, benzen gibi çözücülerde çözünmemektedir.

3.1.4. syn-N-(Fenil)aminogliksim (PBGH₂)



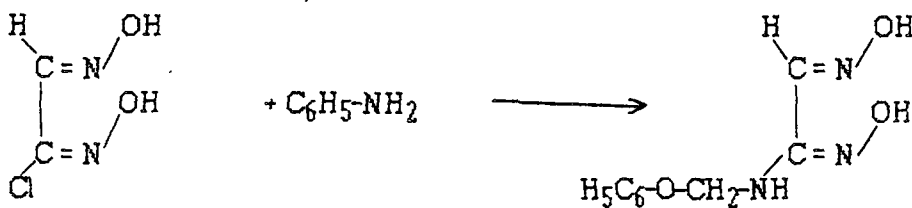
Taze distillenmiş yaklaşık 2 ml (0,02 mol) anilinin 5 ml etanoldeki çözeltisine, 1,225 g (0,01 ml) anti-klorogliksimin 5 ml etanoldeki çözeltisi, oda sıcaklığında sürekli karıştırmak suretiyle yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra, iki saat daha karıştırılır. Reaksiyon ortamının pH'sı 5,5-6 civarındadır. Daha sonra reaksiyon ortamının hacmi su ile iki katına seyreltilir. Pembemsi beyaz renkli çökelti süzülür, soğuk su ile yıkanır ve açık havada kurutulur.

Literatürde rapor edilmeyen bu madde su-etanol karışımından kristallendirilir. Bu maddenin anti- izomeri literatürde bulunmaktadır⁴².

Verim: %82,5. (1,4774 g), e.n.: 80 °C

PBGH₂, eter, DMF, DMSO, dioksan, etil alkol, etil asetat, izopropileter, metanol, diklormetanda çok, kloroform, CCl₄ ve suda az çözünmektedir.

3.1.5. amphi-N-(Fenil)aminogliksim (PCGH₂)



Taze distillenmiş yaklaşık 2 ml (0,02 mol) anilinin 1:3 alkol-su sisteminde çözülmüş olan 10 ml'lik çözeltisine, oda sıcaklığında sürekli karıştırmak suretiyle, iyice toz haline getirilmiş 1,225 g (0,01 mol) amphi-klorogliksim, bir spatülle katı olarak yavaş yavaş ilave edilir. amphi-Klorogliksimin yaklaşık yarısı ilave edildikten sonra çökelmenin yumaklar halinde başladığı görülür. İlave işlemi bittikten sonra, tamamen çöker. Reaksiyonun tamamlanması için iki saat daha karıştırılır. Çöken madde süzülür, soğuk su ile yıkanır ve açık havada kurutulur. Beyaz yumaklar halinde olan ligand n-hekzanda yıkanır ve tekrar kurutulur.

Verim: %98, (1,76 g), e.n.: 120 °C (bozunma)'dir.

PCGH₂, etanol, metanol, dioksan, diklormetan, etil asetat, DMSO, DMF de çok, su, eter, izopropil eter ve kloroformda az çözünür.

3.2. Komplekslerin Sentezi

3.2.1. anti-N-(Benzil)aminogliksimin Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(II) ve UO₂(VI) kompleksleri

0,388 g (0,002 mol) BAGH₂ 10 ml 1:3 alkol-su karışımında çözülür. Bu çözeltiliye, karıştırarak (0,001 mol) 0,238 g NiCl₂·6H₂O, 0,170 g CuCl₂·2H₂O, 0,199 g FeCl₂·4H₂O, 0,424 g UO₂(CH₃COO)₂ ve (0,002 mol) 0,476 g CoCl₂·6H₂O metal tuzlarının 15 ml sudaki çözeltileri ilave edilir. Başlangıçta 5,5-6 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzlarının ayrı ayrı denemeler halinde ilavesinden sonra 3-3,5 civarına kadar düşer. Düşen pH 0,1 N NaOH'in sudaki çözeltisi ile 5,5-6'ya kadar yükseltilir. 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaştırılması için su banyosunda bir süre bekletilir. Çöken kompleks süzülür, sıcak su ile yıkanır ve açık havada kurutulur. Ancak UO₂(VI) ve Cu(II) kompleksleri pH ayarlanması yapılmadan 3,5-4 civarında çöker.

(BAGH)₂Ni: Kırmızı, verim: %99,8, (0,443 g), e.n.: 260 °C (bozunma)'dir.

(BAGH)₂Cu: Açık kahve, verim: %94,8, (0,426 g), e.n.: 175 °C (bozunma)'dir.

(BAGH)Co·OH·H₂O: Koyu-kahve, verim: %92, (0,263 g), e.n.: 300 °C'nin üzerinde (bozunma)'dir.

(BAGH)₂Fe: Siyah-kahve, verim: %99,5, (0,440 g), e.n.: 185 °C (bozunma)'dir.

(BAGH)₂UO₂: Turuncu, verim: % 55,6, (0,349 g), e.n.: 195 °C (bozunma)'dir.

(BAGH)Co·OH·H₂O kompleksi tetrahedral, diğerleri karedüzlem yapılıdır.

Bu kompleksler, DMSO, DMF ve piridinde çözünmektedir.

3.2.2. amphi-N-(Benzil)aminogliksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri

0,194 g (0,001 mol) BCGH₂ 10 ml 1:3 alkol-su karışımında çözülür. Bu çözeltiliye, karıştırarak yavaş yavaş (0,001 mol) 0,238 g NiCl₂·6H₂O, 0,170 g CuCl₂·2H₂O ve 0,238 g CoCl₂·6H₂O metal tuzlarının 15 ml sudaki çözeltileri ilave edilir. Başlangıçta 5,5-6 civarında olan ligand çözeltilisinin pH'sı, metal tuzlarının ayrı ayrı denemeler halinde ilavesinden sonra 3-3,5 civarına kadar düşer. Düşen pH bakır kompleksinde ayarlanmadan, nikel ve kobalt komplekslerinde ise 0,1 N NaOH'in sudaki çözeltisi ile 5,5-6'ya ayarlanarak çöktürülür. 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaştırılması için su banyosunda bir süre bekletilir. Çöken kompleks süzülür, sıcak su ile yıkanır ve açık havada kurutulur.

(BCGH)Ni·OH·H₂O : Açık yeşil, verim: %82,4 (0,1178 g), e.n.: 290 °C (bozunma)'dir.

(BCGH)Co-OH·H₂O: Siyah-kahve, verim: %71,7, (0,1025 g), e.n.: 300 °C nin üzerinde (bozunma)'dir.

(BCGH)Cu-OH·H₂O : Koyu-yeşil, verim: %67,2, (0,0975 g),e.n.: 165 °C (bozunma)'dir.

Bu komplekslerin hepsi tetrahedral yapılu olup, DMF, DMSO ve piridinde çözünmektedir.

3.2.3. syn-N-(Fenil)aminoglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(II) ve UO₂(VI) kompleksleri

0,358 g (0,002 mol) PBGH₂ 10 ml 1:3 alkol-su karışımında çözülür. Bu çözeltiye, karıştırarak yavaş yavaş (0,001 mol) 0,238 g NiCl₂·6H₂O, 0,170 g CuCl₂·2H₂O, 0,199 g FeCl₂·4H₂O, 0,424 g UO₂(CH₃COO)₂ ve 0,476 g (0,02 mol) CoCl₂·6H₂O metal tuzlarının sudaki çözeltileri ilave edilir. Başlangıçta 5,5-6 civarında olan ligand çözeltilisinin pH'sı, metal tuzlarının ayrı ayrı denemeler halinde ilavesinden sonra 3-3,5 civarına kadar düşer. Düşen pH 0,1 N NaOH'in sudaki çözeltisi ile 5,5-6'ya kadar yükseltilir. 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaştırılması için su banyosunda bir süre bekletilir. Çöken kompleks süzülür, sıcak su ile yıkanır ve açık havada kurutulur. Ancak UO₂(VI) ve Cu(II) komplekslerinde pH ayarlanması yapılmadan 3,5-4 civarında çöker.

(PBGH)₂Ni : Kiremit kırmızısı, verim: %96 (0,3992 g), e.n.: 270 °C (bozunma)'dir.

(PBGH)₂Cu : Koyu-yeşil, verim: %68 (0,2843 g), e.n.: 195 °C (bozunma)'dir.

(PBGH)₂Fe: Siyah-kahve, verim: %86 (0,3513 g), e.n.: 280 °C nin üzerinde (bozunma)'dir.

(PBGH)₂UO₂: Turuncu, verim: % 47,5 (0,1043 g), e.n.: 270 °C nin üzerinde (bozunma)'dir.

(PBGH)Co-OH·H₂O : Siyah-kahve, verim: %79,3 (0,2156 g), e.n.: 300

°C nin üzerinde (bozunma)'dir.

(PBGH)Co-OH·H₂O kompleksi tetrahedral, diğerleri karedüzlem yapılıdır.

Bu kompleksler, DMSO, piridin, DMF, dioksan'da çok, n-hekzan, kloroform, etil asetat ve diklormetan'da az çözünmektedir.

3.2.4. amphi-N-(Fenil) aminogliksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri

0,179 g (0,001 mol) PCGH₂ 10 ml 1:3 alkol-su karışımında çözülür. Bu çözeltiliye, karıştırmak suretiyle yavaş yavaş (0,001 mol) 0,238 g NiCl₂·6H₂O, 0,170 g CuCl₂·2H₂O, 0,238 g CoCl₂·6H₂O metal tuzlarının 15 ml sudaki çözeltileri ilave edilir. Başlangıçta 5,5-6 civarında olan ligand çözeltilisinin pH'sı, metal tuzlarının ayrı ayrı denemeler halinde ilavesinden sonra 3-3,5 civarına kadar düşer. Düşen pH bakır kompleksinde ayarlanmadan, nikel ve kobalt komplekslerinde ise 0,1 N NaOH'in sudaki çözeltisi ile 5,5-6'ya ayarlanarak çöktürülür. 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaştırılması için su banyosunda bir süre bekletilir. Çöken kompleks süzülür, sıcak su ile yıkanır ve açık havada kurutulur.

(PCGH)Ni-OH·H₂O: Açık-yeşil, verim: % 80,5 (0,1096 g), e.n.: 260 °C (bozunma)'dir.

(PCGH)Cu-OH·H₂O: Koyu-yeşil, verim: % 63,4 (0,0875 g), e.n.: 190 °C (bozunma)'dir.

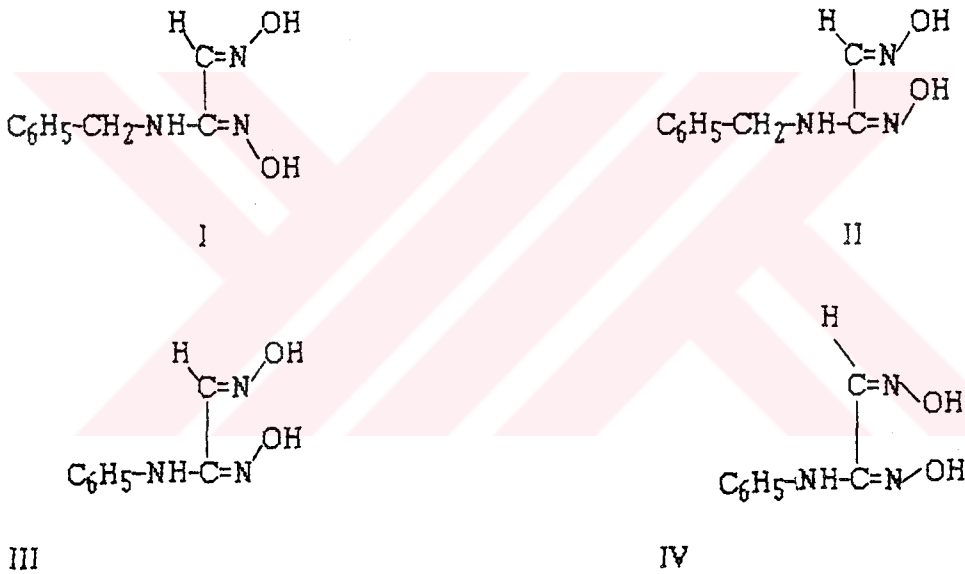
(PCGH)Co-OH·H₂O: Siyah-kahve, verim: % 70 (0,0955 g), e.n.: 300 °C (bozunma)'dir.

Bu kompleksler, tetrahedral yapılı olup DMF, DMSO ve piridininde çözünmektedir.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak kloralhidrat ve hidroksilaminhidroklorür kullanılmıştır. Kloralhidrat ve hidroksilaminhidroklorürün reaksiyona girmesi ile önce amphi-klorogliksim daha sonra da derişik HCl asidi ile muamelesinden anti-klorogliksim sentezlenmiştir^{40, 41}.

Sentezlenen amphi-klorogliksimin ve anti-klorogliksimin aromatik aminlerle reaksiyona girmesi ile, literatürde rapor edilmeyen, amphi- ve anti-N-(benzil)aminogliksim (BCGH₂, BAGH₂) ile amphi- ve syn-N-(fenil)aminogliksimler (PCGH₂, PBGH₂) elde edilmiştir. (Şekil-4.1.)



Şekil-4.1.

- I : BAGH₂, anti-N-(benzil)aminogliksim
 II : BCGH₂, amphi-N-(benzil)aminogliksim
 III: PCGH₂, amphi-N-(fenil)aminogliksim
 IV: PBGH₂, syn-N-(fenil)aminogliksim

anti-Klorogliksim ile anilinin reaksiyonundan PAGH₂'nin elde edildiği 1911'de Steinkopf ve Jurgens⁴³ tarafından belirtilmişse de, söz konusu madde

hakkında literatürde herhangi bir spektroskopik veriye rastlanmadığından daha sonra bu madde yeni bir ligand olarak değerlendirilmiştir⁴². Ancak yeni bir metod kullanılarak anti-klorogliksim ile anilinün reaksiyonundan PAGH_2 'nin bir başka izomeri olan syn- şekli PBGH_2 , elde edilmiştir. PBGH_2 ligandının yapısı da diğer, BAGH_2 , BCGH_2 ve PCGH_2 ligandların yapıları ile birlikte, $^1\text{H-NMR}$ ve IR spektroskopileri ile aydınlatılmaya çalışılmış ve literatür değerlerine bağlı olarak sonuçta PBGH_2 'nin syn-N-(fenil)aminogliksim olduğu anlaşılmıştır.

Ligandların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları da ek'de (Tablo I.) verilmiştir. Ek'de (Tablo I) görüldüğü gibi, -OH protonları 11,30-11,20 ppm arasında kimyasal kayma değerleri göstermektedir. anti-Klorogliksimden elde edilen süstitüe monoaminogliksimlerde her iki proton farklı çevrelerde bulunduğundan birbirine yakın singlet halinde iki -OH sinyali vermektedir. Oksim gruplarına komşu -NH protonları 8,10-7,50 ppm civarında tespit edilmiştir.

Çözeltiye D_2O damlatıldığında döteryum ile yer değiştirerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kaybolan 11,30-11,20 ppm ve 8,10-7,50 ppm civarındaki bu bandların -OH ve -NH protonlarına ait oldukları kesin olarak belirlenmiştir. Süstitüe aminogliksimlerde 7,70-7,50 ppm'de ortaya çıkan ve D_2O ile kaybolmayan band aldoksimlerin -OH protonu için karakteristiktir.

Ligandların IR spektrumları da ek'de (Tablo III) görüldüğü gibi; (N-H) gerilim titreşimleri 3380-3440 cm^{-1} , (O-H) bandları ise 3150-3250 cm^{-1} lerde ortaya çıkmıştır. (C=N) ve (N-O) titreşimleri sırasıyla, 1590-1660 cm^{-1} ve 890-990 cm^{-1} lerde görülmüştür. Bu değerler literatürde belirtilen değerlere uygunluk göstermektedir^{12,44}.

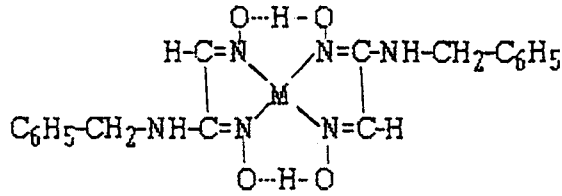
anti-, amphi- ve syn- (PAGH_2 , PCGH_2 ve PBGH_2) izomerlerinin νNH ve νOH değerlerinin karakteristik IR'leri incelendiğinde anti- izomerleri 3430 cm^{-1}

lerde, amphi- izomerlerinin 3400 cm^{-1} 'lerde ve syn- yapısının 3380 cm^{-1} 'lerde ortaya çıktığı, anti- izomerinin daha yüksek enerjili olduğu, en az enerjili halin ise syn-izomeri şeklinde bulunduğu görülür. Bu durum -OH bandlarında gözlenmemektedir.

amphi- Ligandların -OH gerilim titreşim bandları diğerlerine nazaran daha yüksek frekanslara kaydığı, Tablo III'ün incelenmesinden anlaşılmaktadır. amphi-'lerde 3250 cm^{-1} , anti-'lerde 3200 cm^{-1} 'lerde ve syn-'de 31180 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır.

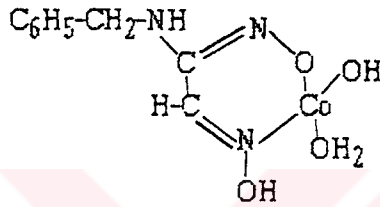
Bu ligandların komplekslerinin IR'leri değerlendirildiğinde, karedüzlem yapılarında -OH bandlarının ortadan kalktığı, bunun yerine 1730 cm^{-1} 'lerde O-H...O bağlarına ait bandların ortaya çıktığı gözlenir. Tetrahedral yapılarında ise OH bandının kaybolmadığı yine aynı yerlerde çıktığı gözlenmektedir. C=N bandlarının da düşük frekanslara kayması, metalin koordinasyona, azot üzerinden girdiğini gösterir.

Sentezi yapılan 4 ayrı ligandan; BAGH₂ ve PBGH₂'nin Ni(II), Cu(II), Fe(II), Co(II) ve UO₂(VI), diğer iki; BCGH₂ ve PCGH₂ ligandlarının da Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri elde edilmiştir. Bu komplekslerin elementel analiz sonuçları ve IR değerleri (Tablo I-II)'de verilmiştir. Bu ligandlardan BAGH₂ ve PBGH₂'nin Ni(II), Cu(II), Fe(II) ve UO₂(VI) komplekslerinin karedüzlem yapıya sahip ve metal-ligand oranının 1:2 olduğu, Co(II)'nin ise tetrahedral yapı oluşturarak 1 mol -OH ile 1 mol H₂O bağlandığı ve metal-ligand oranının da 1:1 olduğu Job metodu⁴⁶, IR ve elementel analiz sonuçları ile tespit edilmiştir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3.).



M: Ni(II), Cu(II), Fe(II) ve UO₂(VI)

Şekil-4.2.



Şekil-4.3.

Bu çalışmada, elde edilen komplekslerin çözünürlükleri az, bozunma noktalarının çok yüksek olması bunların iç kompleksler halinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca kompleks çözünürlükleri yeterli olmadığı için ¹H-NMR spektrumları alınamamış, yapılarının aydınlatılması için IR, UV-visible spektrumları ile elementel analiz sonuçlarından yararlanılmıştır.

amphi- Yapısında elde edilen BCGH₂ ve PCGH₂ ligandların anti-izomerlerine dönüşümü değişik yollar izlenerek gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen amphi- yapısındaki liganların (BCGH₂ ve PCGH₂) etanol içerisinde iki saat kaynatıldığı zaman anti- izomerlerine dönüştüğü e.n., IR ve NMR değerlerinden anlaşılmıştır. amphi- liganlarla elde edilen Ni(II) komplekslerinde ligand-metal oranı 1:1 olduğunda yeşil amphi- Ni(II) kompleksi çökmektedir.

Ligand-metal oranı 1:1'den büyük olmaya başladığı andan itibaren yeşil renkli kompleksin önce açık kahve rengine, oranın 2:1 olduğunda da kırmızıya döndüğü görülmektedir. Reaksiyon ortamı sulu olduğu zaman amphi-'nin anti-'ye dönmesi uzun sürmekte ancak reaksiyon ortamı alkol olduğu zaman dönüşüm hem kolay hem de kısa sürede olmaktadır.

Belli miktarlarda ayrı ayrı BCGH₂ ve PCGH₂ alınarak %1'lik KOH çözeltisinin 25 ml'si içerisinde çözülerek, hacmini sabit tutmak kaydıyla, 1 saat kaynatıldıktan sonra pH'ı 6,5-7'ye ayarlanıp kendi halinde soğumaya bırakılır. Soğudukça anti-izomerlerine dönüşen ligandlar çökmeye başlar. Bu ligandların Ni(II) kompleksleri yapıldığında karakteristik kırmızı renkli Ni(II) kompleksleri elde edilir. Bu amphi- şeklinin anti- şekline dönüştüğünün en basit delilidir. Ayrıca bu çöken ligandların, e.n. bakıldığında, anti- izomerlerine dönüştüğü tespit edilmiştir.

BCGH₂ ve PCGH₂ ligandlarından ayrı ayrı alınarak eter içerisinde çözüldükten sonra⁴⁵ çözelti içerisinde 1/2 saat kadar HCl gazı geçirildiğinde ligandların tuzları halinde çöktüğü görülür. Bu tuzlar suda çözülerek, %1'lik Na₂CO₃ ile pH'ları 6,5-7 civarına çıkartıldığında ligandların anti-izomerlerinin, yavaş yavaş, çökmeye başladığı görülür. Bu ligandların Ni(II) kompleksleri yapıldığında, karakteristik kırmızı renkli Ni(II) komplekslerinin oluştuğu gözlenir. Yine, e.n. bakıldığında ligandların anti-izomerlerine dönüştüğü görülür.

syn- Yapısında olan PBGH₂ ligandının anti-izomerine dönüştürülmesi için ise; belirli bir miktar alınarak eter içerisinde çözülür. Daha sonra çözelti içerisinde çökeltme tamamlanıncaya kadar, yaklaşık 1/2 saat HCl gazı geçirilir. Çöken PBGH₂ ligandının tuzu süzülüp, su içerisinde çözülür. Başlangıçta pH'ı sıfır olan tuz çözeltisinin pH'ı %1 Na₂CO₃ ile 6,5-7 civarına çıkarılıp bir süre

buzdolabında bekletildiğinde beyaz renkli ligand çöker. syn- Yapısında olan ligandın anti- yapısına dönmesini beklerken, çöken bu ligandın e.n. değişmediği, yine syn- yapısında değişmeden kaldığı görülür.





5. EKLER

Tablo I. ^1H -NMR Sonuçları

Tablo II. Ligandların ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Sonuçları

Tablo III. Karakteristik IR Bandları

Tablo I. Ligandların DMSO- d_6 'da 1H -NMR Spektrumları, δ (ppm)

Bileşik	O-H ^a	N-H ^a	H _{aromatik}	-CH ₂ -	-C=N-
BAGH ₂	11,30 _s	8,10 _s	7,70-7,30 _m	2,90 _s	8,30 _s
BGGH ₂	11,25 _s	7,90 _s	7,60-7,00 _m	2,70 _s	8,35 _s
PAGH ₂	11,20 _s	7,70 _s	7,20-6,70 _m	-	8,20 _s
PBGH ₂	11,30 _s	7,50 _s	6,90-6,40 _m	-	8,25 _s
PCGH ₂	11,25 _s	7,60 _s	7,10-6,90 _m	-	8,20 _s

a: D₂O ilavesi ile kaybolan 1H -NMR bandları

s: singlet

m: multiplet

Tablo II. Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Sonuçları

Bileşikler	Formüller	Renk	e.n. (C)	% Verim	C	II	N	M
BAGH ₂	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂	Beyaz	(156)	82,47	55,96 (55,81)	6,12 (6,04)	21,65 (21,48)	-
BCGH ₂	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂	Beyaz	(110)	83,50	55,96 (55,81)	6,12 (6,04)	21,65 (21,48)	-
PAGH ₂	C ₈ H ₉ N ₃ O ₂	Beyaz	(140)	80,00	53,63 (53,48)	5,03 (4,95)	23,46 (23,38)	-
PBGH ₂	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂	Beyaz	(80)	82,20	53,63 (53,48)	5,03 (4,95)	23,46 (23,38)	-
PCGH ₂	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₃	Beyaz	(120)	99,20	53,63 (53,48)	5,03 (4,95)	23,46 (23,38)	-
(BAGH) ₂ Ni	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₄ Ni	Kırmızı	(260)	99,80	48,62 (48,50)	4,86 (4,75)	18,90 (18,72)	13,21 (13,12)
(BAGH) ₂ Cu	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₄ Cu	Açık kahve	(175)	94,80	48,09 (47,97)	4,81 (4,85)	18,70 (18,52)	14,14 (14,05)
(BAGH) ₂ Co	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₄ Co	Koyu kahve	(300)	90,00	37,63 (37,84)	4,89 (4,49)	14,63 (14,47)	20,55 (20,36)
(BAGH) ₂ Fe	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₄ Fe	Siyah kahve	(185)	99,50	48,98 (48,83)	4,89 (4,78)	19,05 (18,62)	12,69 (12,63)
(BAGH) ₂ UO ₂	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₆ U	Turuncu	(195)	55,60	34,50 (34,36)	3,45 (3,15)	13,42 (13,25)	38,02 (37,84)
(BCGH) ₂ Ni	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₄ Ni	Açık yeşil	(290)	82,40	37,66 (38,06)	4,89 (4,75)	14,65 (14,57)	20,47 (20,42)
(BCGH) ₂ Cu	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₄ Cu	Koyu yeşil	(165)	67,20	37,05 (36,96)	4,82 (4,76)	14,41 (14,50)	21,78 (21,50)
(BCGH) ₂ Co	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₂ Co	Siyah kahve	(300)	71,70	37,63 (37,84)	4,89 (4,49)	14,63 (14,47)	20,55 (20,36)
(PBGH) ₂ Ni	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₄ Ni	Kiremit kr.	(270)	96,00	46,16 (45,76)	4,15 (4,05)	20,19 (20,02)	14,11 (14,09)
(PBGH) ₂ Cu	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₄ Cu	Koyu yeşil	(195)	68,00	45,63 (45,23)	4,11 (4,03)	19,96 (19,78)	15,09 (14,94)
(PBGH) ₂ Co	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₄ Co	Siyah kahve	(>280)	79,30	32,78 (32,87)	4,06 (3,92)	14,13 (14,09)	20,15 (20,02)
(PBGH) ₂ Fe	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₄ Fe	Siyah kahve	(>280)	86,00	46,46 (46,06)	4,18 (3,99)	20,33 (19,93)	13,55 (13,47)
(PBGH) ₂ UO ₂	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₆ U	Turuncu	(270)	47,50	32,11 (31,96)	2,88 (3,03)	14,16 (14,07)	38,02 (37,88)
(PCGH) ₂ Ni	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₄ Ni	Açık yeşil	(260)	80,50	35,22 (35,07)	4,35 (4,50)	15,41 (15,33)	21,54 (21,45)
(PCGH) ₂ Cu	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₄ Cu	Koyu yeşil	(190)	63,40	34,61 (34,52)	4,28 (4,68)	15,14 (15,02)	22,89 (22,74)
(PCGH) ₂ Co	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₄ Co	Siyah kahve	(300)	70,00	32,78 (32,69)	4,06 (4,02)	14,13 (14,21)	20,15 (19,97)

Tablo III. Ligandların ve Komplekslerin Karakteristik IR Bandları (cm^{-1}) (KBr Pellet)

Dileşikler	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{OH}\dots\text{O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-O})$	(C-H) alifatik	(C-H) aromatik
BAGH ₂	3420	3150	-	-	1640	960	2800	3000
BCGH ₂	3410	3250	-	-	1650	980	2900	3020
PAGH ₂	3430	3200	-	-	1655	980	2880	3010
PBGH ₂	3380	3180	-	-	1640	960	2870	3030
PCGH ₂	3400	3250	-	-	1630	980	2900	3020
(BAGH) ₂ Ni	3400	-	-	1730	1620	990	2900	3020
(BAGH) ₂ Cu	3400	-	-	1720	1630	980	2940	3040
(BAGH) ₂ Co·OH·H ₂ O	3400	3240	3340	-	1630	950	2925	3020
(BAGH) ₂ Fe	3410	-	-	1735	1635	950	2920	3040
(BAGH) ₂ UO ₂	3390	-	-	1730	1635	940	2930	3020
(BCGH) ₂ Ni·OH·H ₂ O	3380	3220	3450	-	1620	970	2910	3020
(BCGH) ₂ Cu·OH·H ₂ O	3390	3200	3410	-	1645	960	2850	3040
(BCGH) ₂ Co·OH·H ₂ O	3390	3220	3440	-	1640	940	2860	3030
(PBGH) ₂ Ni	3410	-	-	1720	1620	930	2890	3040
(PBGH) ₂ Cu	3380	-	-	1740	1590	890	2830	3010
(PBGH) ₂ Co·OH·H ₂ O	3400	3205	3400	-	1610	890	2840	3020
(PBGH) ₂ Fe	3400	-	-	1740	1610	940	2860	3040
(PBGH) ₂ UO ₂	3440	-	-	1720	1640	900	2860	3010
(PCGH) ₂ Ni·OH·H ₂ O	3380	3200	3440	-	1640	960	2910	3040
(PCGH) ₂ Cu·OH·H ₂ O	3390	3210	3480	-	1650	960	2890	3040
(PCGH) ₂ Co·OH·H ₂ O	3380	3220	3450	-	1660	960	2860	3030

6.KAYNAKLAR

1. BEKAROĞLU, Ö., 1972. "Koordinasyon Kimyası", İ.Ü. Kimya Fak. Yayını, İSTANBUL.
2. "Metal Complexes May be Better Anticancer Drugs" Chem. and Eng. News April 19, 36, 1982.
3. CHAKRAVORTY, A., 1974. "Coordination Chemistry", Rev., 13, 1.
4. SMITH, P.A.S., 1966. "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", 2, New York, Benjamin 28.
5. NESMEYANOV, A.N., and NESMEYANOV, N.A., 1974. "Fundamentals of Organic Chemistry", 2, Moscow 166.
6. KOÇAK M., BEKAROĞLU, Ö., 1985. "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-Methylpyridyl)Aminoglyoxime", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 15, 4, 479.
7. SERIN, S., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydroximino)-Imidazoline", Z. Anorgem Allg. Cem., 496, 192.
8. DREW, G. B., KISENYL, M., 1982. "Studies of Dioxamide and Dithio-oxamide Metal Complexes", J. Chem. Soc., p.p. 946, 2271.
9. PEDERSEN, S. B., and LARSEN, E., 1973. "anti-amphi and cis-trans Isomerisms in Some Bis(dioxsimato)nickel(II) Complexes", Acta Chemica Scandinavica, 27, 3291.
10. İREZ G. and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of Some NewSubstituted Amino and Diaminoglyoximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 781.
11. GÖK, Y., and BEKAROĞLU, Ö., 1981. "The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 11, 621.

12. NAKAMURA, A., KONISHI, A., and OTSUKA, S., 1979. "Cobalt(II) and Some Other Transition-metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands from Derived from D-Camphor and L-b-Pienc", J. C. S. Dalton, 488.
13. WEYL, H., 1968. "Methoden der Organic Chime", Band 10/IV, Stuttgart, George Thieme Verlag, 335.
14. GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1982. "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-dihydrocyclopent [f,g]Acenaphthylene-1,2-Dione Dioxime", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 12, 7, 889.
15. PENG, S., GORDON, G. C., and GOEDKEN, L., 1978. "Template Condensations: Metal-Ion-Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazone and Aldehydes or Ketones", Am. Chem. Soc., 17, 1, 119.
16. THOMPSON M. C., BUSCH, D. EH., 1963. "Reactions of Coordination Ligands VI", J. Am. Chem. Soc., 86, 213.
17. HUSSAN M. S., AL-HAMOUD, S. A., AZİZ, EL-FAER, M. Z., KHAN, A., 1985. "A Short Hydrogen Bonded Columnar Structure: Synthesis, Spectroscopic Studies and X-ray Structure of a Palladium(II) Complex of Alfa-Furil Dioxime ", J. Coord. Chem. 14, 91.
18. SEZGIN. M., 1986. "Sterokimya Ders Notları".
19. LINSTROMBERG, W.W., 1986. "Modern Organik Kimya" (Tercüme). 8.Baskı. Ankara.
20. ÖZCAN, E., and MİRZAOĞLU, R., 1988. "Synthesis of Four New Substituted Arylamino-gloximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Palladium(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 18, 6, 559.
21. GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihydrocyclopent [f,g] Acenaphthylene-1,2,Dione Dioxime", J.Chem. Soc. Daton Trans., 2537.
22. GREEN, M., SMITH, J., and TASKER, P. A., 1971. "Catalytic Formation of Cyclic Schiff's Bases by Metal Ions. A Template Process", Inorg. Chimica Acta, 5, 17.

23. DAVID, T.M., and HARY, A., STANSBURY, JR., 1973. "1,2-Dicarbonyl Derivatives Resulting from the Action of Nitrosyl Chloride on Alcohols", J. Org. Chem., 28, 1673.
24. SCHEINBAUM, M.L., 1970. "1,2-Hydroxylamino Oximes and Pyrazine N,N-Dioxides", J. Org. Chem., 35, 2785.
25. STEINKOPF, B., 1907. "a-Anilino-a,b-dioksimino-aethan", Ber. 40, 1639.
26. UÇAN, H.İ., 1989. "Değişik Süstitüent İhtiva Eden vic-dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi S.Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bl. Konya.
27. GRUNDMANN, C., MINI, V., DEAN, J.M., 1965. "Dicyan-di-N-Oxyd, Leigbigs" Ann. Chem., 687. 191.
28. KARATAŞ, İ., and İREZ, G., 1993. "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II) Salts", Macromolecular Reports, A 30, 241.
29. KARATAŞ, İ., UÇAN, H.İ., and İREZ, G., 1992. "Synthesis of Some Substituted Bis (vic-Dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", Chimica Acta Turcica 20, 167.
30. İREZ, G., GEDİKBEY, T., 1986. "N-Fenilaminoglioksim ile Yeni Bir Nikel Tayini Metodu", S.Ü. Fen-Ed. Fak., Fen Dergisi, sayı 5, 43..
31. KARATAŞ, İ., İREZ, G., SEZGİN, M., UÇAN, H.İ., and BEDÜK, A.D., 1991. "The Synthesis of Some New Bis(1,2-Dioximes) and Their Some Polymeric Metal Complexes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21 (6-7), 1031.
32. HOSSEINZADEH, A., and İREZ, G., 1991. "Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21 (2), 301.
33. HÜSEYİNZADE, A., and İREZ, G., 1988. "Bazı Aminoglioksimlerin Pd Komplekslerinin Sentezi", S.Ü. Fen-Ed. Fak. Fen Dergisi, sayı 8, 157.
34. TSCHGAEFF, L., 1907. "Benzildioxime", Ber. Deutsch. Chem. Ges. 40, 3498.

35. MUSLUOĞLU E., GÜREK, A., AHSEN, V., TAN, N., and BEKAROĞLU, Ö., 1990. "Synthesis and Complexation of 1,2-bis(2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,10,13,7-benzotetraoxa-azacyclopentadecin-7-yl)glyoxime", J. Chem. Research (S), 146.
36. TAN, N., 1981. "1,2-Asenaftilendion Dioksim'den Bazı Organometalik Bileşiklerin Sentezi ve B₁₂ Modeli Bileşiklerle Karşılaştırılması", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Kimya Bölümü, İstanbul.
37. YILDIZ, S., PEHLİVAN, E., ERSÖZ, M., and PEHLİVAN, M., 1993. "Ligand-exchange Chromatography of Nucleosides and Nucleic Acid Bases on a Novel Modified Co(II)- Loaded Lycopodium Clavatum and Kinetics in the Resin", Journal of Chromatographic Science, Vol. 31, 150.
38. ERSÖZ, M., PEHLİVAN, E. and YILDIZ, S., 1989. *Analtical Letters*, 22, 7, 1829.
39. ERSÖZ, M., YILDIZ, S. and PEHLİVAN, E., 1993. "Separation of Nucleosides and Nucleic Acid Bases by Ligand-exchange Chromatography Using Co²⁺- and Ni²⁺- Loaded Glyoximated Diaminosporopollenin Derivatives", Journal of Chromatographic Science, 31, 61.
40. HÜSEYİNZADE, A., 1990. "Asimetrik vic-Dioksimlerin Sentezi ve Bunların Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Yapılarının İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü Konya.
41. KARADENİZ, K., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of Four New Macrocyclic vic-Dioximes", *Synth. React. Inorg. Met-Org.*, 13, 1029.
42. İREZ, G., 1984. "Yeni Amino- ve Diamino- Glioksimlerin Sentezi ve Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve UO₂(VI) Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Müh.-Mimarlık Fak. Konya.
43. STEINKOPF, W. und JURGENS, B., 1911. "Oximinoessigsäure-anilidoxim", *J. Prakt. Chem.* 83, 415.
44. AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., 1985. "Synthesis of 1,3-Diphenyl-4,5-bis(hydroxyimino) Imidazolidine and Its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II), and Uranyl(VI)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15, (1) 61.

45. GÖK, Y., SERİN, S., 1988. "Synthesis and Complex Formation of the Structural Isomers of 2,3-bis(hydroxyimino)-2,3-Dihydro-4H-1,4-Benzothiazine", Synth. React. Inorg-Met-Org. Chem., 18 (10), 975.
46. GÜNDÜZ, T., 1988. "İnstrümental Analiz", A. Ü. Fen Fakültesi Yayınları, ANKARA



7. ÖZGEÇMİŞ

Konya'nın Ereğli İlçesi'nde 1962 yılında doğan Nursabah SARIKAVAKLI ilk, orta ve lise tahsilini aynı yerde tamamladıktan sonra 1987 yılında S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne kaydoldu. Haziran 1991 yılında mezun olarak, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans çalışmalarına başladı. Aynı yıl S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevliliğine atandı.

