

14665

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
KİMYA PROGRAMI

YENİ METAL-ŞELAT BİLEŞİKLERİ SENTEZİ VE  
YAPILARININ AYDINLATILMASI

Kimyager Salih Zeki YILDIZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Yüksek Lisans (Kimya) "  
Unvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30-05-1991

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 05-07-1991

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Yaşar GÖK

Jüri Üyesi : Doç.Dr. M. Yalçın NUTKU

Jüri Üyesi : Doç.Dr. H. Basri ŞENTÜRK

Enstitü Müdürü : Doç.Dr. Temel SAVAŞKAN

Mayıs - 1991

TRABZON

**T. G.**  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

## ÖNSÖZ

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Yüksek Lisans Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarım süresince değerli bilgileri ile bana yön veren, ilgi ve desteklerini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Yaşar Gök'e minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca spektrumların alınmasında yardımlarını esirgemeyen ve halen O.D.T.Ü.' de çalışmakta olan sayın hocam Doç. Dr. Hamide Ertepinar' a , TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Kimya Bölümü Başkanı ve İ.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı sayın Prof. Dr. Özer Bekaroğlu hocama ve de bu tezin yazılmasında emeği geçen tüm arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Not: Bu çalışmanın bir kısmı "Inorganica Chimica Acta" dergisine (İsviçre) yayınlanmak üzere gönderilmiştir.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	III
SUMMARY.....	IV
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. OKSİMLER.....	4
2.1 Oksimlerin isimlendirilmesi.....	4
2.2 Oksimlerin özellikleri.....	5
2.3 Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu.....	6
2.4 Oksimlerin Eldesi.....	9
2.4.1 Aldehid ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	9
2.4.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan.....	9
2.4.3 Nitrosolama Metodu,ile.....	10
2.4.4 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden.....	10
2.4.5 Friedel-Crafts tipi Reaksiyonlardan.....	10
2.4.6 o-Asetil Benzensülfon Hidroksamik Asidin Alkilenmesi ve Hidrolizi ile Gerçekleştirilen Oksim Sentezinden...	11
2.4.7 Primer Aminlerin Hidrojen Peroksit ile Sodyumnitrit- tungstat Yanında Oksitlenmesi Metodu ile.....	11
2.4.8 Disiyan-di-N-Oksit Katılması ile.....	11
2.5 Oksim Kompleksleri.....	12
BÖLÜM 3. BENZİMİDAZOL ve TÜREVLERİ.....	18
3.1 Benzimidazol Kompleksleri.....	19
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM.....	24
4.1 Kullanılan Aletler.....	24
4.2 Sentezler.....	25

4.2.1 2-Merkaptometilbenzimidazol Sentezi(MMB).....	25
4.2.2 Ligandın Sentezi (s,s'-bis(2-benzimidazolilmetil)di- tiyoglioksim)(H <sub>2</sub> L).....	25
4.2.3 [Ni(HL) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Sentezi.....	26
4.2.4 [Co(HL) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Sentezi.....	27
4.2.5 [Pd(HL) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Sentezi.....	27
4.2.6 [Co(HL) <sub>2</sub> (L')Cl] Kompleksinin Sentezi.....	28
BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	30

EKLER

KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

## ÖZET

Bu çalışmada, s,s'-bis(2-benzimidazolilmetil)ditiyoglioksim (H<sub>2</sub>L) olarak isimlendirilen yeni bir tür visinal dioksim, cyanogen-di-N-oksit ve 2-merkaptobenzimidazolden -10°C de diklorometan içerisinde sentez edilmiştir. Çoğu visinal dioksimlerde olduğu gibi iki N atomundan koordine olarak 1 : 2 metal : ligand oranında bağlanan bu ligandın Nikel(II), Palladyum(II), Kobalt(II) ve kobalt(III) kompleksleri izole edilmiştir. Bundan başka L'= pridin, 2,6-dimetilpridin, 2-merkaptopridin, 2-karboksipridin, pridin-2-karboksialdehid, trifenilfosfin ve trifenilarsin olmak üzere, L' ve Cl aksiyal ligandları ile [Co(HL)<sub>2</sub>(L')Cl] kompleksleri de hazırlanmıştır. Elde edilen bu komplekslerin tümünün genel organik çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça iyidir. Ligant ve komplekslerin yapıları elementel analiz, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR, IR ve UV-VIS spektroskopik sonuçlarına göre açıklanmıştır.

## SUMMARY

A new vicinal dioxime ligand with two 2-benzimidazolylmethyl groups, namely *s,s'*-bis(2-benzimidazolylmethyl)dithioglyoxime ( $H_2L$ ) has been prepared from cyanogen-di-N-oxide and 2-merkapto methylbenzimidazole in dichloromethane at  $-10^\circ C$ . Nickel(II), Palladium(II), Cobalt(II) and Cobalt(III) complexes of  $H_2L$  have metal : ligand ratio 1 : 2 and the ligand coordinates through the two N atoms, as most of the vicinal dioximes.  $[Co(HL)_2(L')Cl]$  has been prepared with  $L' =$  pyridine, 2,6-dimethylpyridine, 2-mercaptopyridine, 2-carboxypyridine, pyridine-2-carboxyaldehyde, triphenylphosphine, triphenylarsine, together with a chlorine ion as axial ligands. All these complexes slightly soluble in common organic solvents. Structures are proposed according to elemental analysis,  $^1H$ ,  $^{13}C$ -NMR, IR and UV-Visible spectral data.

## 1.GİRİŞ

Koordinasyon Kimyası, organik ve anorganik Kimya arasındaki sınırı ortadan kaldıran ilginç kimya dallarından birisidir. Geçen yüzyılın sonlarında temelleri atılmış olmakla beraber, ancak A.Werner'in 1910 'lu yıllardaki başarılı çalışmaları ile önem kazanmıştır. Bu gün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir(1).

Biyolojik yapılarda koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptirler. Hemoglobin, klorofil bunun tipik örnekleridir. Bu yapılarda metal, pirrol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları, hayati derecede önemlidir. Myoglobin, ftalosyanin, vitamin B<sub>12</sub> de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir.

Canlı yapıların dışında, koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyarmadde, polimer teknolojisi, saf metal elde etme ve roket yakıtı hazırlama gibi alanlarda bu bileşiklerden çok yararlanılmaktadır. Örneğin sentetik kan yapımı, sentetik oksijen taşıyıcıların önemini artırmıştır. Bu konuda en büyük imkanı ise koordinasyon kimyası sağlamaktadır(2).

Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici(elektron donator) grup ile bağ teşkil etmiş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye "koordinasyon bileşiği" veya "kompleks" denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla donator özelliğe sahip gruplar varsa, bu takdirde reaksiyon sonunda bir veya daha fazla halka teşekkül eder. Bu oluşan molekül, şelat bileşiği veya metal şelat olarak adlandırılır. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye de şelat teşkil edici denir.

Elektron alan metal ile elektron veren ligand (elektron donator grup veya şelat teşkil edici) arasındaki elektron çiftinin oluşturacağı bağ, ligantın özelliğine göre ya polar-kovalent ya da sadece kovalent özellik gösteren bağlıdır.

Periyodik sistemin yaklaşık olarak bütün elementleri kompleks veya şelat teşkil ederler. Bununlabirlikte metalle bağ teşkil eden donator atomlar, yalnız V. ve VI. grupların daha ziyade metal olmayan azot, oksijen ve kükürt elementleridir.

Metal-şelatların teorik ve uygulamalı kimya ile bunlara yakın sahalardaki değeri bu gün genel olarak kabul edilmiştir. Şelat teşkil eden maddeler geniş ölçüde kalitatif ve kantitatif analizlerde kullanılmaktadır. Örneğin, 8-oksikinolin ve o-fenan-trolin analitik ayırma ve çöktürmelerde kullanılmaktadırlar(3).

Koordinasyon bileşikleri içerisinde vic-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir öneme sahiptirler. Oksim ismi oksimin( $R_1R_2C=NOH$ ) adının kısaltılmasıyla ortaya çıkmıştır. Zayıf bazik karakterdeki azot atomu ve asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğundan oksimler, amfiprotik maddelerdirler(4). Tschugaeuf 1905 yılında dimetilglioksimin Ni(II) iyonları ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Bundan sonra bir taraftan bis(dimetilglioksimato) Ni(II)'nin bugün artık kesin olarak tesbit edilmiş olan 5 üyeli iki şelat halkası ve iki hidrojen köprüsünden oluşan yapısı araştırılırken bir taraftan da yeni vic-dioksim sentezleri yapılmış ve metal kompleksleri izole edilmiştir(5).

Vic-dioksimlerin ilk akla gelen sentez yöntemlerinden birisi,  $\alpha$ -dikarbonil bileşiklerinin uygun bir çözücü içinde hidroksilamin-hidroklorür ile reaksiyonudur(6). Ancak, antra-kinondioksimde bu reaksiyonu gerçekleştirebilmek için, piridin gibi özel bir çözücünün kullanılması gereklidir. Diğer yandan  $\alpha$ -dikarbonil grupları N,O,S gibi elektronegatif atomlar arasında ise hidroksil amin ile yukarıda belirtilen şartlarda dioksim



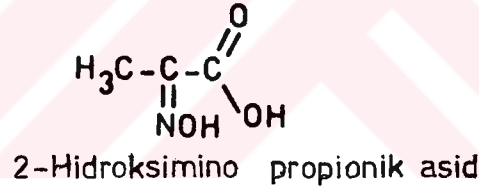
elde etmek mümkün olmayacağından, NH, SH, veya OH gruplarına disyan -di-N-oksit katılma reaksiyonu tercih edilir(7). anti-Diklorglioksim'in soğukta, polar olmayan bir çözücü içindeki çözeltisine sodyumkarbonat çözeltisi ilavesiyle elde edilen di-siyandi-N-oksit ( $\bar{O}-N=\overset{+}{C}-\overset{+}{C}=N-\bar{O}$ ), NH > SH > OH sırasına göre bu gruplara katılır.

Diaminoglioksimin çok eskiden bilinen bir ligand olmasına karşın(8), son yıllarda metal kompleksleri üzerinde yapılan incelemelerde, ilgi çekici kompleksler verdiği tesbit edilmiştir(9). Azot atmosferi altında Co(II) iyonu ile verdiği; bis(diaminoglioksimato) Co(II) diaminoglioksim komplekslerinde iki ligand molekülünün Co(II) ile oksim azotları üzerinden koordinasyona girdiği, üçüncü ligand molekülünün ise serbest halde kristal yapısına katıldığı, X-ışınları kristalografisi incelemeleriyle ortaya konulmuştur. Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesi sonucu elde edilen ürün hidroklorik asidten kristallendirildiğinde, tris(oksiamidoksim) Kobalt (III) klorür ayrılır; bu kompleksin oktahedral yapıda olduğu, yine X-ışınları kristalografisi incelemesi ile ispatlanmıştır(3).

## BÖLÜM 2.OKSIMLER

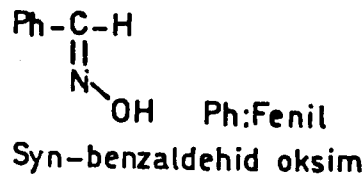
### 2.1.Oksimlerin isimlendirilmesi

Önceleri literatürlerde kolaylık sağlaması bakımından, bazı aldehid ve ketonlardan meydana gelen bu oksimler aldehid ve ketonların adlarının sonuna "oksim" kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim [ $\text{CH}_3\text{-CH=NOH}$ ] ve benzofenonoksim [ $\text{Ph}_2\text{C=NOH}$ ] gibi. Bugün ana grup keton veya aldehid olmak üzere, hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilir. Örneğin, şekil 2.1.1'de yazılan oksim, 2-hidroksimino propionik asid olarak isimlendirilir(10).



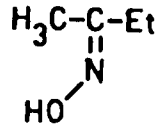
Şekil 2.1.1

Oksimlerin ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle syn- ve anti- örnekleriyle gösterilirler. Hiç şüphesiz asimetric keton ve aldehid gruplarının ayırt edilmesi gerekir. syn-Benzaldehid oksimde olduğu gibi syn- eki, aldehidlerde hidrojen ve oksijenlerin aynı tarafta olmasında kullanılır( Şekil 2.1.2)(11).

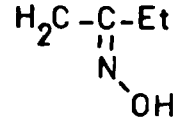


Şekil 2.1.2

Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak alınan substituentin yerine göre seçilir. Etilmetilketoksim örneğini her iki şekilde yazarsak (Şekil 2.1.3 ve 4) OH ve etil grubunun farklı tarafta olması anti- ekini, aynı tarafta olması syn- ekini almasına neden olur. Bunun tersi olarak örnek, metiletilketoksim şeklinde de isimlendirildiğinde yine aynı kurallara tabidir.



anti-etil metilketoksim,  
syn-metil etil ketoksim

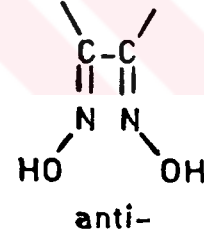
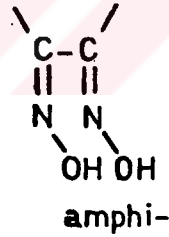
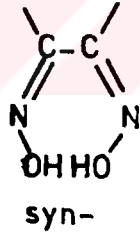


syn-etil metil ketoksim  
anti-metil etil ketoksim

Şekil 2.1.3

Şekil 2.1.4

$\alpha$ -Dioksimlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır(Şekil 2.1.5).



Şekil 2.1.5

## 2.2 Oksimlerin özellikleri:

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddeler olup, suda bir dereceye kadar çözünürler. Sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer ölçüde uçucudurlar(12).

Oksimler zayıf asidik özellik gösterirler. Bu nedenle seyreltik sulu NaOH de çözünürler ve CO<sub>2</sub> ile çökerler. Basit oksimlerin pK<sub>a</sub>'sı 10 ile 12 arasındadır. α-Diketonlar dikkate değer ölçüde asidiktirler. Bunların pK<sub>a</sub> değerleri 7-10 arasında değişir. Benzer sebeplerden dolayı α-dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asid özelliğine sahiptirler. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin farkedilir derecede asidik olduğu bilinmektedir.

Diğer taraftan oksimlerin yapısındaki (C=N) grubu zayıf bazik karakterdedir. İminlerle bazlıkları karşılaştırıldığında, on kat daha zayıftırlar. Bu, hidroksil grubunun etkisinden ileri gelir. Bu çözeltiler seyreltildiği zaman çökerler ve bu sayede aside bağlı tuz kristalleri izole edilebilir.

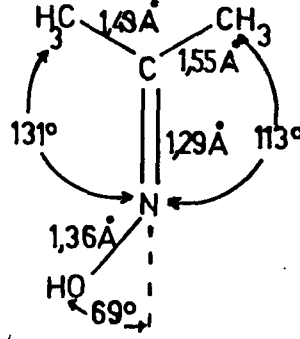
### 2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

Oksimlerin yapıları ve çeşitli izomerik şekilleri 20.yy'ın ilk on senesinde aktif olarak tartışılmıştır. Daha sonra Miesenheimer ve Theilacko bu konudaki çalışmalarını sürdürmüşlerdir(13). Oksimlerin muhtelif yapıları X-ışını kristalografisi metoduyla incelenip, asetonoksim için tayin edilmiştir (Tablo: 2.3.1). C=N çifte bağ varlığında, karbon atomu iki farklı grubu ihtiva ediyor ise geometrik izomeri mümkün olmaktadır.

Tablo 2.3.1 Asetonoksim için bulunan değerler(Smith P,1966)

	Bağ uzunluğu	Bağ açısı
C=N	1,29 Å	
CC-C(syn)	1,49 Å	
N-O	1,36 Å	
C-C(anti)	1,55 Å	
G-C NO		111°
C-C <sup>N</sup> (syn)		131°
C-C <sup>N</sup> (anti)		113°

Asetonoksimde olduğu gibi karbon atomu aynı iki grubu ihtiva ettiğinde, OH'e göre anti- durumundaki grubun bağ uzunluğu ve açı değeri syn- durumundaki grubun değerlerinden daha farklı olmasına rağmen tek ürün mevcut olmaktadır.

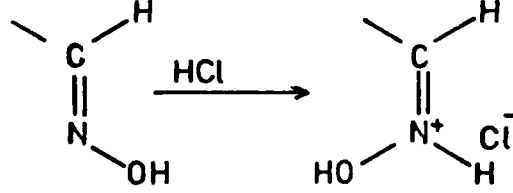


Şekil 2.3.1 Asetonoksimdeki bağ açıları ve bağ uzunlukları

Çok sayıda aromatik aldehid ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bunların çoğu birbirine dönüşebilir özelliktedirler(14). Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0.5 ile 5 Kkal/mol. arasında değişir. izomerizasyon ısıları arasındaki fark tabii olarak yapılarına bağlı olan bir özelliktir.

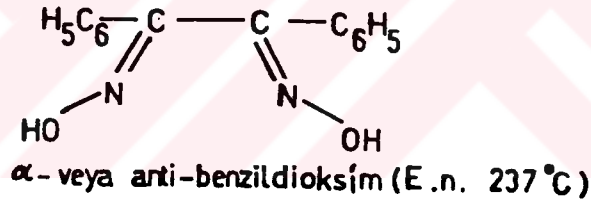
Geometrik izomere sahip oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel metodların gelişmesinden önce ketoksimlerin teşhisi yalnızca Beckmann Çevrimi ile yapılıyordu. Bu teşhisin geçerli olmasının nedeni, reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz oluşundan kaynaklanıyordu. Reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin az oluşu 19.yy ve hatta 20.yy başlarında bazı yanlış kabullere yol açmıştır. Bütün ketoksimlerin konfigürasyonlarına ait ilk ciddi makale 1921'de Meisenheimer tarafından hazırlanmıştır. Spektroskopik metodla daha az şüpheli oksim konfigürasyonları ortaya konulmuş ve reaksiyon şartlarında izomerlerin birbirine dönüşümü geniş ölçüde incelenmiştir. Daha sonra stereo izomerlerin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürlerde rastlanan en önemli not; farklı geometrik izomerizasyonun tuz teşekkülünden

sonra meydana geldiğidir. syn- ve amphi- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerin hidroklorürleri teşekkül eder(Şekil 2.3.3)(15).

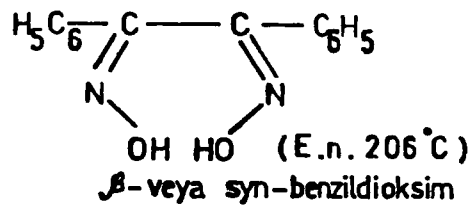


Şekil 2.3.2

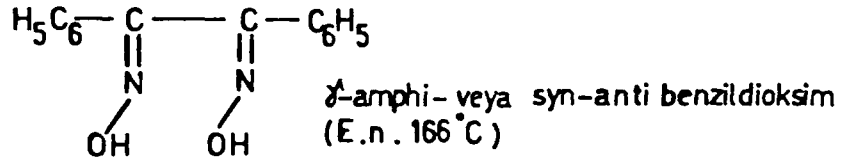
Dioksimlerin syn- ve amphi- izomerleri, anti- izomerlerinden daha yüksek enerjili olmalarına rağmen, erime noktaları genellikle daha düşüktür(16). Benzildioksim'in stereo izomerleri için bu özellik Şekil 2.3.3, 4, 5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3.3



Şekil 2.3.4

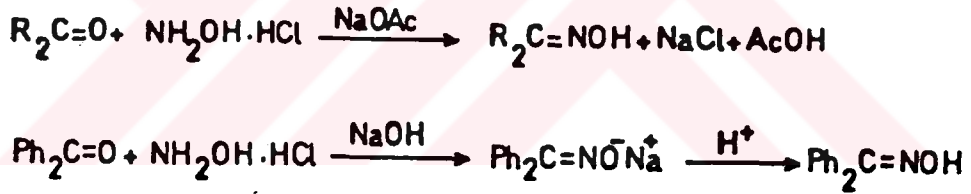


Şekil 2.3.5

## 2.4.Oksimlerin Eldesi

### 2.4.1.Aldehid ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Eskiden beri bu yolla oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon sulu ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar her sıcaklıkta, optimum pH'da olmak üzere aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca gerçekleştirilebilir(Şekil 2.4.1.1).

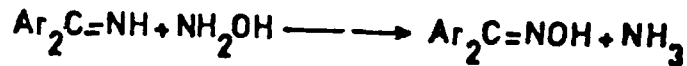


Şekil 2.4.1.1

Bu yolla oksimlerin eldesi hakkında literatürde geniş bilgi bulunmaktadır(17).

### 2.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

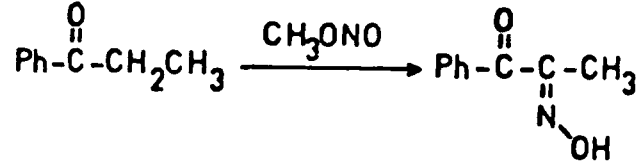
Oksimler ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler(Şekil 2.4.2.1).



Şekil 2.4.2.1.

### 2.4.3. Nitrosolama Metoduyla

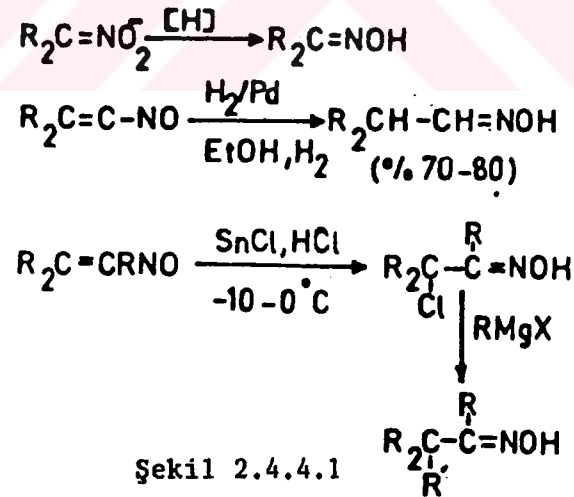
Bu yolla ketonlardan  $\alpha$ -ketoksimlerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur(Şekil 2.4.3.1)(6).



Şekil 2.4.3.1

### 2.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Bu indirgenme reaksiyonlarında kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, alümino ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılabilirler(Şekil 2.4.4.1).

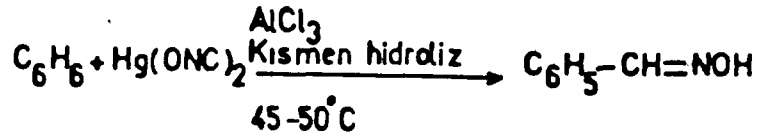


Şekil 2.4.4.1

### 2.4.5. Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan

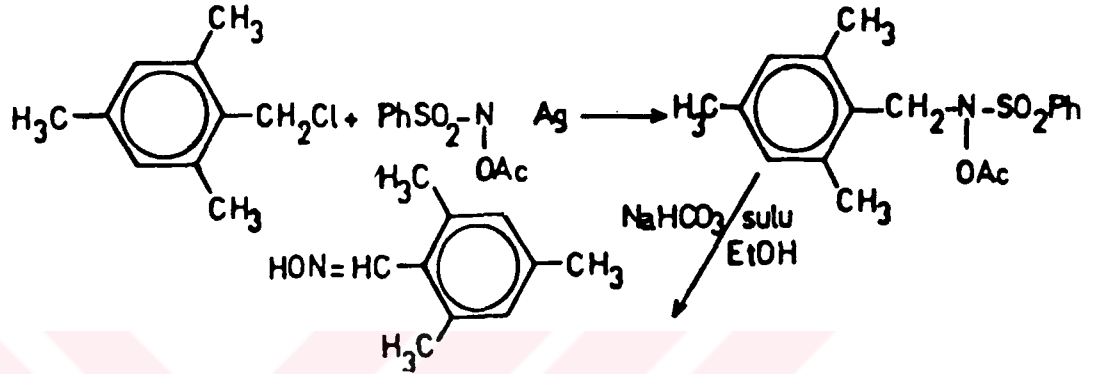
Metod direkt olmasına rağmen, kullanılan kimyasal maddeler bakımından kimyacılar tarafından pek tercih edilmez. Bu tip reaksiyonlara bir örnek şekil 2.4.5.1. verilebilir.





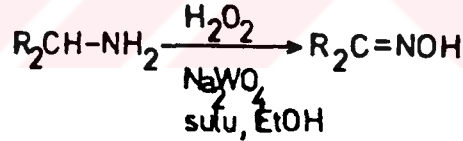
Şekil 2.4.5.1

2.4.6. o-Asetil Benzensülfon Hidroksamik Asid'in Alkilleme ve Hidrolizi ile Gerçekleştirilen Oksim Sentezi (Şekil 2.4.6.1)



Şekil 2.4.6.1

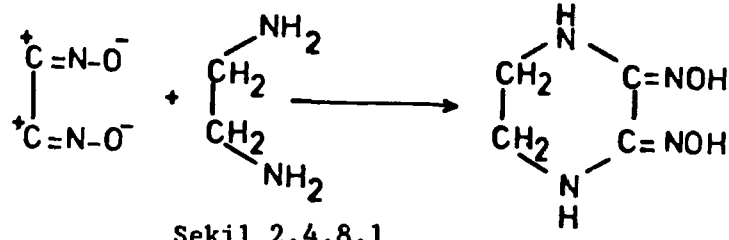
2.4.7. Primer Aminler'in Hidrojen Peroksit ile Sodyumtungst-  
tat Yanında Oksitlenmesi Metoduyla (Şekil 2.4.7.1)



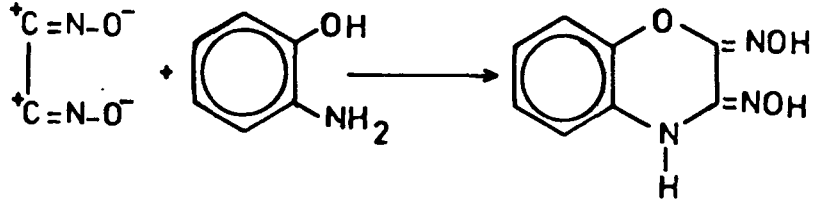
Şekil 2.4.7.1

2.4.8. Disiyan-di-N-oksit Katılması

Bu dioksimlerin elde edilmesi için kullanılan en iyi yöntemdir, fakat tehlikelidir. Her ne kadar siyanogen-di-N-oksit ilk olarak 1911 yılında çalışılmış ise de, özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son yıllarda artan bir süratle devam etmektedir. Grundmann ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere siyanogen-di-N-oksit katılmasından substitue amin oksimler elde edilmiştir (Şekil 2.4.8.1, 2) (18).



Şekil 2.4.8.1

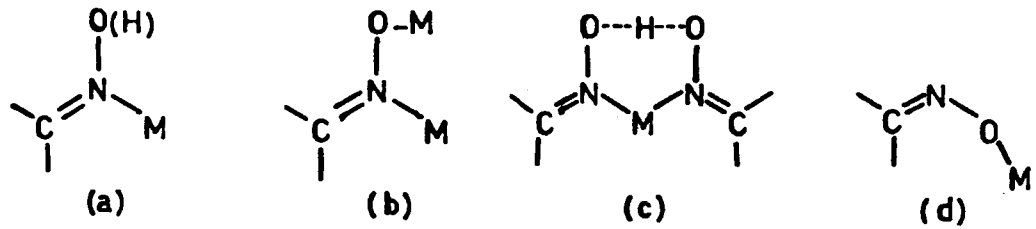


Şekil 2.4.8.2

Diklorgliksimin metilenklorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonuna 0°C nin altında 1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ilavesiyle elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi 0°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda patlama özelliğine sahiptir. Bu yüzden çalışılırken dikkatli olunması gerekir.

## 2.5 Oksim Kompleksleri

Oksim türevleri, oksim grubundaki azot veya oksijen atomlarının koordinatif bağ yapabilmesi sebebiyle ligant olarak davranırlar. Bu tür bağlanma genelde azotlar üzerinden vuku bulmaktadır. Basit olarak metal-oksım ilişkisi aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



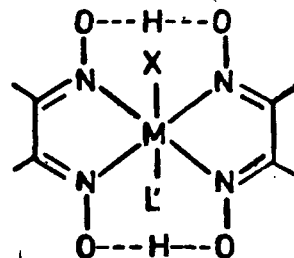
Şekil 2.5.1

Oksimler konjuge asid oluşumu ile reaksiyon verirler ki, bu da Şekil 2.5.1, (a)' da parantez içine hidrojen yazılarak

belirtilmiştir. Şekil 2.5.1, (c) yapısındaki oksimlerden biri konjuge asid iken diğeri konjuge baz olarak davranmaktadır. Böylece asid üzerindeki tek hidrojen O—H••O köprüsünde ortaklaşa kullanılmaktadır. Şekil 2.5.1' de gösterilen yapıların hepsi bilinmekle beraber, en çok (a) ve (c) yapılarına rastlanılmaktadır.

Asetaldoksim (aldo) ve asetoksim (keto) gibi bir tane koordinatif bağ yapabilecek oksim grubuna sahip oksimler "basit oksimler" dir. Yıllar önce bu ligantların Cu(II), Ni(II), Co(II) tuzları ile verdikleri komplekslerin  $M(\text{oksim})_nX_2$  yapısında olduğu Lautert ve Heiber tarafından ortaya konulmuştur. Burada  $n=2,4$  ve X= bir bazdır. Örneğin,  $Ni(\text{Haldo})_4Cl_2$ ' de olduğu gibi bu yapı üç boyutlu X-ışınları kristalografisi ile son zamanlarda açıklanmıştır.

$\alpha$ -Dioksimler ve muhtelif metallere vermiş oldukları kompleksler üzerinde oldukça fazla çalışılmıştır. 1905 yılında L. Tschugaeff tarafından nikeldimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış ve günümüze kadar devam etmiştir. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleks L. Tschugaeff tarafından izole edilmiştir (4). Vic-dioksimlerin metallere vermiş oldukları komplekslerin çoğunun detaylı yapısı X-ışınları Kristalografisi çalışmaları sonucunda açıklanmıştır. Bu komplekslerin büyük bir kısmında Şekil 2.5.2' deki düzlemsel yapı mevcuttur. Yapıya bağlı olan metal atomu ve oksidasyon basamağı Şekil 2.5.2' deki düzlemsel yapının aksiyal konumlarına ilave olarak girecek ligandın sayısını belirler. Sonuç olarak yapı oktahedral konuma ulaşır. Bu yapıdaki bazı moleküller ve yapısal özellikleri Tablo 2.5.1' de özetlenmiştir.

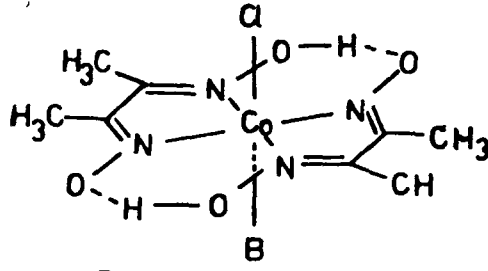


Şekil 2.5.2

Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çok çeşitli şekillerde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri oluştururlar. Bu durumu bir teori ile tam olarak karakterize etmek imkansızdır. Dimetilglioksim takdirinde  $\text{CoCl}_2$  kullanmak suretiyle karepiramit veya oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde, (Şekil 2.5.3), diaminoglioksim ile karedüzlem bir kompleks meydana gelir (Şekil 2.5.4) (19).

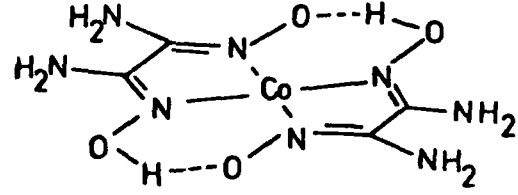
Bu tip iki şelat bileşiği arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil, daha önemlisi stabilite bakımından meydana gelmektedir. Dimetilglioksim'in kobalt kompleksi(kobaloksim) vitamin  $\text{B}_{12}$  ve koenzimlerinin kimyasal modeli olacak özellikler göstermektedir. Kobaloksim bu özelliği sayesinde biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında büyük işlev görmüştür (Şekil 2.5.5). Zira bu bileşik, sodyumborhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) gibi indirgen maddelerle muamele edildiğinde, kompleks herhangi bir parçalanmaya uğramadan aynen vitamin  $\text{B}_{12\text{S}}$ 'de olduğu gibi  $\text{Co(I)}$ 'e indirgenmiştir. Oysa diaminoglioksim böyle bir indirgenme reaksiyonuna tabi tutulduğunda kompleksin tamamının parçalandığı görülmüştür. Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino grubunun girmesiyle oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesiyle ortaya çıkmaktadır. Nitekim diaminoglioksim üzerinde X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi ile yapılan ölçümler neticesinde oksim azotu ile amino azotu arasında bağ enerjisi bakımından fark olduğu ortaya çıkmıştır (20).

Diğer yandan eskiden beri bilinen bis(dimetilglioksimato)-pridino-kobalt komplekslerinin, son zamanlarda yapılan çalışmalar neticesinde bir mol dimetilglioksimle daha reaksiyona girerek yine altı koordinasyon sayılı yeni bir kompleks türü oluşturduğu ortaya konulmuştur (Şekil 2.5.6)(21).

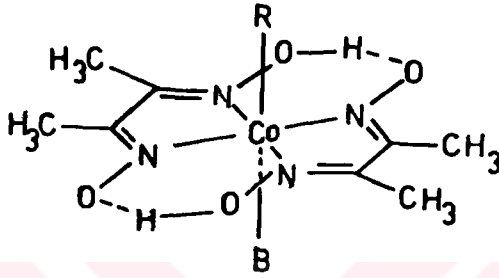


B: piridin veya bir baz

Şekil 2.5.3

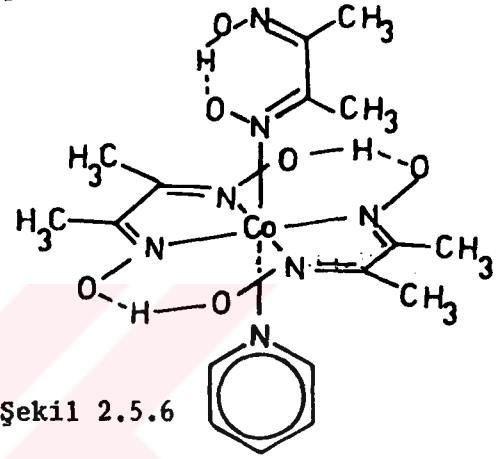


Şekil 2.5.4



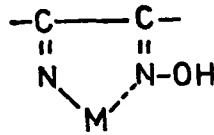
B: piridin, trifenilfosfin vb.  
R: alkil veya aril

Şekil 2.5.5



Şekil 2.5.6

Pfeiffer ve Richarz, oksimlerin iç kompleks oluşturduklarını iddia etmişler ve iç kompleks oluşumu sırasında molekülün oksim gruplarının birinin bazik diğerinin asidik davrandıklarını belirlemişlerdir (Şekil 2.5.7)(22).



Şekil 2.5.7

Oksim gruplarının birinin bazik diğerinin asidik karakteri  $M(\text{oksim})_2X_2$  tipindeki bileşiklerde ortaya çıkar. Bu tip bileşikler su ile kolay bozulan kararsız yapılardır. Thilo' nun belirttiğine göre, dimetilglioksim takdirinde  $M(\text{DH}_2)\text{Cl}_2$  tipindeki komplekslerin kararsızlıkları  $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$  sırasını izler; bu yüzden Cu komplekslerinin elde edilmesi imkansızdır(23).

$\alpha$ -Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dime-

tilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebini oluşturur.  $\alpha$ -Dioksimler Ni(II) ile farklı konfigürasyonlarda, farklı renk ve özelliklerde kompleksler vermektedirler. Genellikle  $\alpha$ -dioksimlerin anti- formlarıyla kiremit kırmızimsı, amphi- formlarıyla da yeşilimsi-sarımsı renkte kompleksler oluşur. Fakat kompleksler bu iki formun dönüşüm enerjisinin düşük olması nedeniyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genelde hakim ise de bunun istisnaları da mevcuttur(24).

Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Genelde halka doymuş ise beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çifte bağ içeriyorsa bu taktirde altılı şelatlar daha kararlı olur.  $\alpha$ -Dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar.  $\alpha$ -Dioksimler bazı geçiş metalleriyle verdikleri komplekslerde, iki çifte bağ bulunmasına rağmen, örneğin Ni(II), Cu(II), Cr(III) gibi iyonlarla, beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler(25). Bunun yanında Ni(II) ile yapılan çalışmalarda mavi renkli kompleksinin  $sp^3$  konfigürasyonunda, paramagnetik ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal renkli kompleksinin ise  $dsp^2$  konfigürasyonunda, diamagnetik ve de karedüzlem yapıda olduğu ortaya konulmuştur.

$\alpha$ -Dioksimlerin amphi- ve anti- geometrik formlarında, komplekslerin oluşumu sırasında, oksijen atomları arasında intramoleküler hidrojen köprüleri oluşmaktadır. Çünkü, bu tip oksimlerde kompleksleşmeye hem azot üzerindeki hem de oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar katılmaktadır(26).

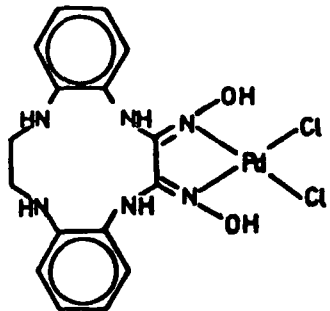
Intramoleküler hidrojen köprüsünün O...O uzaklıklarının karşılaştırılması ilginç bir uygulamadır. Oksijen atomları arasındaki hidrojen köprüsü, genelde O...O arası uzaklıkların  $2.4 \text{ \AA}$  dan büyük olması durumunda vuku bulmaktadır.  $2.4 \text{ \AA}$  dan daha kısa olduğu konumda ise oksijen-oksijen çekimi oluşur. O...O uzaklığı tam  $2.5 \text{ \AA}$  olduğunda ise hidrojen köprüsü oluşturmak üzere bir hidrojen atomu aradaki uzaklığın tam ortasında

konumlanır. Sonuç olarak simetrik bir hidrojen köprüsü oluşur. Eğer 0...0 arası uzaklıklar  $2.5 \text{ \AA}$  den büyük ise, bu durumda çoğu zaman hidrojen atomunun oksijenlerden birine yaklaşması ile asimetrik hidrojen köprüleri ortaya çıkar(27).

Oluşan hidrojen bağının simetrik olup olmamasını etkileyen en büyük etken ligandların durumudur. Eğer kompleksin oluşumu ile ilgili ligandlar simetrik ise, hidrojen köprüsü simetrik yapıda, aksi takdirde çoğunlukla asimetrik yapıda oluşmaktadır. Bu olay Tablo(2.5.1)'deki  $\text{Ni(HG)}_2$ ,  $\text{Ni(HDMG)}_2$  ve  $\text{Ni(HMEG)}_2$  (simetrik hidrojen köprüsüne sahip kompleksler) kompleksleri ile diğerleri karşılaştırılarak daha iyi anlaşılabilir. Verilen ligand sistemindeki 0...0 uzaklığına dolayısıyla hidrojen köprüsünün simetrikliğine etki eden diğer bir nokta ise, metal atomunun yarıçapıdır. Yarıçap büyüdükçe 0...0 arası uzaklık artacak ve dolayısıyla oluşan hidrojen köprüsünün simetrik olma ihtimali azalacaktır.

vic-Dioksimlerin oluşturdukları komplekslere ait  $\text{O—H}\cdots\text{O}$  köprüsünün gerilme ve bükülme vibrasyon değerleri genelde sırasıyla  $2200\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1600\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirler. Bu bantların hepsi zayıftır. Ancak, özellikle bükülme vibrasyonları deneysel olarak daha çok dikkate alınırlar ve daha iyi gözlenirler.

vic-Dioksimler geçiş metalleri ile her zaman metal ligant oranı 1:2 olacak tarzda kompleks oluşturmazlar. Bazen iyon çapı büyük geçiş metalleri ile 1:1 lik, bazen de 2:2 lik kompleksler meydana getirirler. Örneğin; dibenzo[e,k]-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraza-2,5,8,9-tetrahidrosiklododesin' nin Pd kompleksinde metal ligant oranı 1:1 dir (Şekil 2.5.8)(28).



Şekil 2.5.8

Tablo 2.5.1 vic-dioksim komplekslerinin Yapıları  
(Chakravorty A.,1974)

Bileşik	M(HVDO) <sub>2</sub> (A) daki bağ uzunlukları			
	M-N	C=N	N-O	O...O
Ni(HG) <sub>2</sub>	1.88	1.29	1.35	2.45
	(NiN <sub>4</sub> ünitesi düzlemseldir. Fakat geri kalan moleküler yapılar düzlemsellikten sapma gösterirler.)			
Pd(HG) <sub>2</sub>	1.97	1.30	1.34	2.63
	(Bir kristalde kristalografik olarak birbirinden farklı düzlemsel iki molekül oluşur.)			
Pt(HG) <sub>2</sub>	1.99	1.31	1.35	2.66
	(Düzlemsel moleküller)			
Ni(HDMG) <sub>2</sub>	1.85	1.29	1.36	2.40
	(Birbirleri üzerine istiflenen düzlemsel moleküller.)			
Pd(HDMG) <sub>2</sub>	1.96	1.31	1.35	2.59
	(Ni(HDMG) <sub>2</sub> ile izomorf)			
Pt(HDMG) <sub>2</sub>	1.34	1.32	1.28	3.30
	(Ni(HDMG) <sub>2</sub> ile izomorf)			
Ni(HDMG) <sub>2</sub> (α-yapısı)	1.86	1.30	1.35	2.45
	(Düzlemsel:α-yapısı kristalografik olarak azda olsa farklıdır.)			
Cu[(HDMG) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.35	1.29	1.36	2.66
	(Bu dimerler merkezi olarak simetrikler; Dimerler Cu atomunun ikinci ünitedeki O atomu tarafından çekilmesi sonucu oluşurlar; Cu çevresi distorsiyona uğramış kare piramittir. Her bir metile ait hidrojen her bakırın çevresindeki altıncı pozisyonu 2.93 Å° luk konumla işgal eder.)			



Tablo 2.5.1' in devamı

M(HVDO) <sub>2</sub> deki bağ uzunlukları				
	M-N	C=N	N-O	O---O
[Co(HDMG) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub>	1.96	1.22	1.35	2.65
(Trans oktahedral kationun aksiyal konumlarında amonyaklar vardır; Co(HDMG) <sub>2</sub> nin bir kısmı yaklaşık olarak düzlemseldir.)				
Co(HDMG) <sub>2</sub> (py)(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> C(O)OCH <sub>3</sub> dir.)	1.88	1.29	1.37	2.50
(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> nın metilen karbonu py ile trans pozisyonunda olacak şekilde Co'a bağlıdır; Co-C ve Co-C (aksial) bağının her ikisinde 2.04 Å uzunluktadır.)				
Rh(HDMG) <sub>2</sub> (Cl)(PPh <sub>3</sub> )	1.99	1.30	1.34	2.67
(Trans pozisyonlarındaki Cl ve PPh <sub>3</sub> ile oktahedraldir. Rh(HDMG) <sub>2</sub> tam olarak düzlemsel değildir; Rh-Cl uzaklığı 2.38 Å dur.)				
[Ph(HDMG) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.99	1.30	1.33	2.62
(Dimerizasyon Rh-Rh basit bağı üzerinden vukubulur ve bağ uzunluğu 2.93 Å dur; Herbir Rodyum(II) atomu yaklaşık olarak oktahedraldir. P-Rh-Rh-P zinciri ise pratik olarak doğrusaldır. Yaklaşık düzlemsel Rh(HDMG) <sub>2</sub> birimleri ise bu yapıyı bozmaktadır.)				
Fe(HNIOX) <sub>2</sub> (IM) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (IM. imidazolü göstermektedir.)	1.94	1.31	1.37	2.67
(Merkezi simetrik trans-oktahedraldir; Su molekülleri metale bağlıdır.)				

$\text{Fe}(\text{HDMG})_2(\text{IM})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

1.91 1.32 1.39 2.59

(Merkezi simetrik trans-oktahedraldir; Şelat halkası ve imidazol halkası düzlemseldir; O—H••O köprüsü asimetrik-tir; H atomu oksijen atomlarından birinden 1 Å° diğerlerinden 1.5 Å° uzakta bulunur; O—H••O bağ açısı 159° dir; aksial Fe—N bağ uzunluğu 1.99 Å° dur.)

---

Kısaltmaları yazılan ligandlar aşağıdaki gibidir;

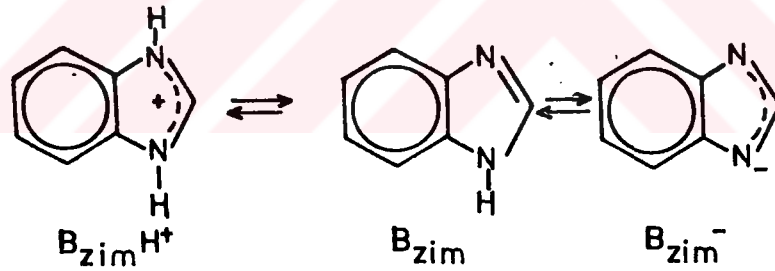
H<sub>2</sub>G:glioksim, H<sub>2</sub>DMG:dimetilglioksim, H<sub>2</sub>MEG:metilglioksim, H<sub>2</sub>DP:

difenilglioksim, H<sub>2</sub>NIOX:siklohegzandiondioksim, H<sub>2</sub>VDO:herhangi bir vic-dioksim, Ph: Fenil.

### BÖLÜM 3. BENZİMİDAZOL ve TÜREVLERİ

Bir histidin parçası olarak imidazol halkası ve 5,6-dimetil benzimidazol türevinin ligant olduğu geçiş metal kompleksleri, demir içeren Hem sistemleri , vitamin B<sub>12</sub>' nin türevleri ve metalo pridinler vs. biyolojik açıdan önemi olan moleküllerdir.

Şekil 3.1' de de belirtildiği gibi imidazol ve benzimidazol 3 nolu N atomunun proton bağlama kabiliyetine bağlı olarak orta derecede organik bazlık, 1 nolu N atomunun proton verebilme kabiliyetine bağlı olarak da en az baz kadar iyi zayıf asid özelliğine sahip moleküllerdir. Nötrale yakın çözeltilerde protonsuz imidazol halkası, 3 nolu azot atomunun ortaklaşmaya katılmamış elektron çifti sayesinde ligant olarak davranır(Şekil 3.1). Burada imidazol halkasının içerdiği N atomları



Şekil 3.1

düzlemsel halkanın birer üyesi olup üçlü hibritleşme yapmışlardır. Ancak hibrit orbitallerinin birinde taşınan ve ortaklaşmaya katılmayan elektron çifti halkanın  $\pi$  elektron sistemi ile etkileşmiş ve bu sisteme delokalize olmuştur. Zaten Freeman ve Szymanski ligand olarak imidazol halkasını içeren kristal yapılarda dört-koordinasyonlu N atomunun olmayışını, imidazol halkasının aromatikliğine bağlamışlardır.

Altılı-koordinasyon bileşikleri yapmaya eğilimli imidazol' ün dörtlü-koordinasyon bileşikleri de uzun çalışmalar neticesinde sentezlenmiştir. Bu farklılığa sebep olan iki noktaya

işaret edilebilir. Bunlardan biri, benzimidazol halkasının  $\pi$ -akseptör karakteri pridinden daha düşüktür. Ayrıca metalin benzimidazol halkalarına ilavesiyle oluşan yük, halojen gibi negatif yüklü iyonların birinci koordinasyon küresine girmesine engel olabilmektedir. İşte bu yüzden bütün koordinasyon merkezleri, nötral imidazol merkezleri ile doldurulmuştur(29).

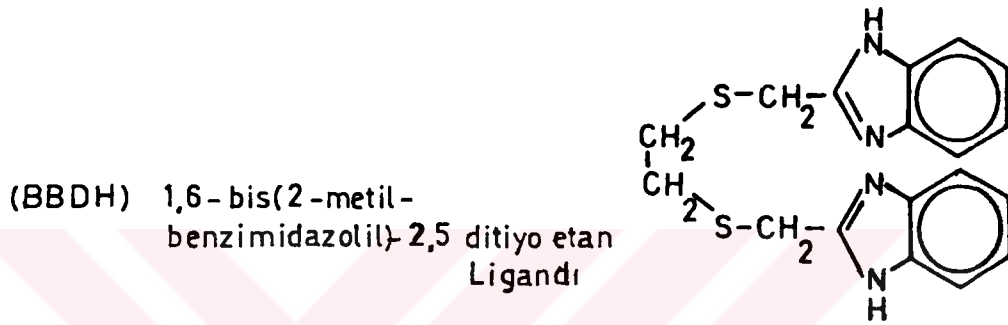
Benzimidazol molekülüne ait benzen halkasının 4 ve 5 pozisyonlarından bağlı, olması heterosiklik molekül(imidazol halkası)' ün elektrik yapısını bozmamaktadır. Benzimidazolün baziklik değeri  $pK_a=5.6$  , imidazolün  $pK_a=7$  değerinden daha düşüktür. Cu(II) ve Cu(I)' in sulu çözeltilerdeki oluşum sabitleri ölçülmüştür. Her iki durumdada benzimidazol için birinci oluşum sabitlerinin logaritması daha düşüktür [Benzimidazol-Cu(II): 3.5, imidazol-Cu(II): 4.5, benzimidazol-Cu(I): 4.5-imidazol Cu(I): 5.8]. Benzimidazol' ün diğer kararlılık değerleri organik çözücülerle alikalıdır(30).

### 3.1 Benzimidazol Kompleksleri

Son yıllarda tiyoeter ve benzimidazol gruplarını içeren ligandların sentezi yapılmıştır. Ayrıca değişik geçiş metal iyonlarıyla oluşturulan kompleksler üzerinde de oldukça çok çalışmalar vardır. Özellikle bu metal bileşiklerinin yapıları ve kararlılıkları ile biyolojik aktiviteleri arasındaki korelasyon ilişkisi üzerinde çalışılmıştır. Bu ligandlar  $N_2S_2$  yapısındaki tetradentat ligandlardır ve tiyoeter grupları biyolojik açıdan benzimidazol grupları kadar önemli bir konumdadırlar.

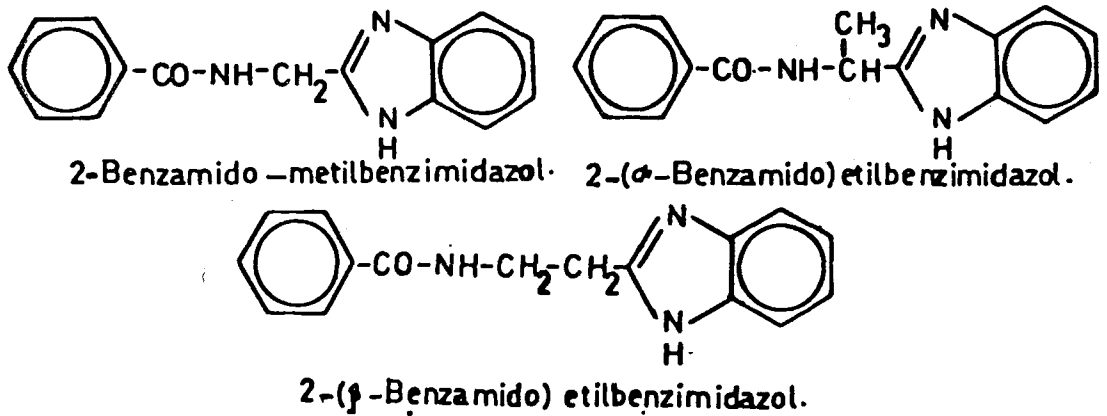
Yapılan bir çalışmada, biyolojik açıdan etkili donör atomları içeren ligandların ve Cu(II) komplekslerinin yapısı incelenmiş; özellikle büyük yer işgal eden ligandların koordinasyon geometrisi üzerindeki etkileri irdelenmiştir. Sözü edilen çalışmada, 1,6-bis(2-metilbenzimidazolil)-2,5-ditioetan (BBDH) (Şekil 3.1.1.) gibi iki tane donör imidazol azotu içeren bu tet-

radentat ligandlar, benzimidazol halkasının büyüklüğünden ötürü sterik olarak engellenirler. Bu sayede Cu enzimlerinin ligandı olarak bilinen imidazol (örneğin: Plastosyanin, Diizometansuperoksit) halkası tıpkı biyolojik yapılardaki gibi sıkı bağlanırken tetradentatın S atomları Cu' a zayıfça bağlanırlar(Aynen Ftalosiyanin ve Azurin enzimlerinde olduğu gibi) (31).



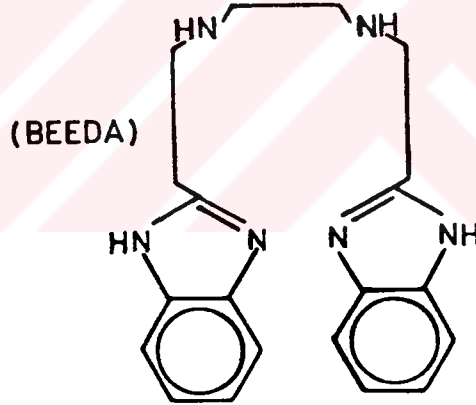
Şekil 3.1.1.

Bazı benzimidazol türevlerinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile kompleksleşme etkileri incelenmiş,  $[M(RH)_2Cl_2]$  tipinde kompleksler hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.  $[RH=2\text{-benzamidometil-benzimidazol, } 2\text{-}(\alpha\text{-benzamido})\text{-etilbenzimidazol ve } 2\text{-}(\beta\text{-benzamido})\text{-etilbenzimidazol}$  (Şekil 3.1.2)]. Bu komplekslerin gram<sup>+</sup> ve gram<sup>-</sup> mikroorganizmalarına karşı ligand ve metal iyonundan daha fazla aktif oldukları ortaya konulmuştur. Özellikle Co(II) kompleksleri, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinden daha aktiftir(32).



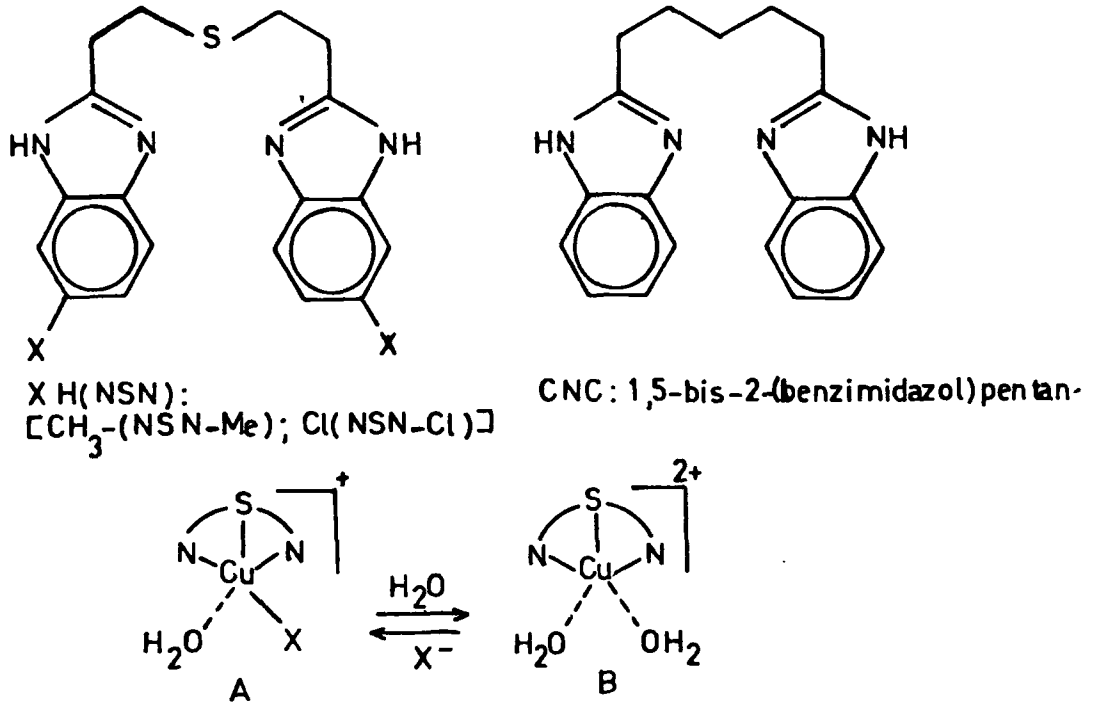
Şekil 3.1.2

Cu(I) ve Cu(II) imidazol koordinasyon bileşikleri arasındaki farklılıklar açıklanmıştır. İmidazol grubu ve diğer iki tane donör atom içeren en eski şelat IMEDA (N,N'-bis(4-(5)-imidazolilmetil)etilendiamin) dir. Daha sonra 4-IMDIEN (1,9-bis(4-imidazolil)-2,5,8-triazanon) ve 4-IMPPT (1,11-bis(4-benzimidazolil)-2,6,10-triazaundekan) bileşikleri sentezlenmiş ve bunların kompleks formasyonları incelenmiştir. Buna benzer bir çalışmada Wilson ve arkadaşları tarafından sentezlenen IMEP (2,6-bis(1-(2-imidazol-4-yil etildiamino) -etil)pridin)'nin  $Cu^I(IMEP)^+$  kompleksinin sentetik  $Cu^I$ -Oksijen taşıyıcı olduğu belirlenmiştir. Bunu takiben N,N'-bis(2-benzimidazoliletıl)etilendiamin'in (BEEDA) ve Cu komplekslerinin sentezi ve yapısal aydınlatılmaları yapılmıştır(33).



Şekil 3.1.3

Başka bir çalışmada bis-(di-tiyo-benzimidazol) türevleri ve Cu(II) kompleksleriyle fareler üzerinde yapılan incelemelerde anti-inflamatuar (ateş düşürücü) etki gösterdikleri ortaya çıkarılmıştır. Yine bu çalışmada bu tür bileşiklerin gastrointestinal sistem üzerindeki yan etkileri araştırılmıştır. Farelere oral olarak uygulanan numunenin, farelerin gastrointestinal sisteminde herhangi bir lezyona sebep olduğu belirlenmemiştir(34).



Şekil 3.1.4

Benzimidazol halkası içeren geçiş metal iyon kompleksleri üzerindeki yapısal ve preparatif çalışmaların sayısı oldukça azdır. Bir metale bağlanan maksimum benzimidazol halkası sayısı 4 dür. Bu sınırlama aslında siterik etkilerden dolayı ortaya çıkmaktadır. Anlatılanlara paralel olarak, iki ve dört tane benzimidazol halkası içeren Co(II) kompleksleri izole edilmiştir.  $\text{Co}(\text{BzIm}^-)_2$  bileşimindeki bir maddenin izolasyonu, imidazol halkasında olduğu gibi benzimidazol halkası için de belirleyici bir etkidir. Bunun yanında benzimidazol konjuge baz olarak bağlandığında, polimer oluşturmak üzere destek ligant rolü oynayabilir. Nikel halojenürler ve benzimidazol  $\text{Ni}(\text{BzIm})_4\text{X}_2$ , yapısındaki katı komplekslerin bir serisini oluştururlar. Bu kompleksler çözelti halinde kararsızdırlar ve iki benzimidazol molekülünü kaybederler. Çözülmüş altılı formasyonları içeren klorür ve bromürlerin arasındaki spektral ve magnetik özellikler bakımından farklılıklar ortaya konulmuştur. Fakat bu yapılar arasındaki yapı farklılığını tam olarak ortaya koyacak olan bir açıklama henüz yoktur.  $\text{Ni}(\text{BzIm})_4\text{Cl}_2$ ' nin üç farklı formundan birinin yapısının aydınlatılması X-ışını Kristalografisi ile başarılmıştır.

Yapıda, 4 tane benzimidazol molekülü, 2 tane Ni atomunun bir klor köprüsü ile bağlandığı binükleer yapıdaki oktahedral odakları işgal etmektedir. Klor köprüsüne göre trans durumundaki koordinasyon pozisyonları, bir klor iyonu tarafından sağlanır. Burada benzimidazol halkaları, koordinatif azotların minimum sterik çekimi ile ortaya çıkan düzlemden dışarı doğru yönelirler. Genelde Ni komplekslerinin yapısında,  $\pi$ -akseptör nötral ligantın sterik özellikleri ve özdeş koordine anyonlar hassas rol oynarlar. Benzimidazol-Ni komplekslerinin yapısal şekillerindeki bu farklılıklar, manyetik ve spektral çalışmalarla ortaya çıkarılmıştır. Yine bu komplekslerde benzimidazollerle yer değiştirme reaksiyonlarının vuku bulunduğu gözlenmiştir.

Bakır, bilinen yaygın anyonların eşliğinde  $\text{Cu}(\text{BzIm})_4\text{X}_2$  bileşiminde kompleksler oluşturur. Ayrıca  $\text{Cu}(\text{BzIm}^-)_2$  çözünebilirliği olan bir iyon olarak bilinir. Yapısı tam olarak bilinmemektedir. Ancak tahminen, bir oktahedral yapının merkezinde Cu(II) iyonunu içerdiği söylenebilir.

Büyük oranda distorsiyona uğramış oktahedral yapıdaki Cu(II) kompleksine örnek olarak,  $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_3$  olmak üzere  $\text{Cu}(\text{BzIm})_4\text{X}_2$  verilebilir. Pd(II), bis- ve tetrakis- benzimidazol komplekslerinin bir serisi  $\text{Pd}(\text{BzIm}^-)_2$  örneği kadar iyi bir biçimde sentezlenmiştir. Ayrıca Zn' nun da benzimidazolle tetrahedral kompleksler verdiği gözlenmiştir ve, ki bu kompleksler  $\text{Zn}(\text{BzIm})_4\text{X}_2$  yapısındadır. Ayrıca bunlara ilave olarak benzimidazol molekülünü oluşturan karbon ve azotlar Ru(II) ve Ru(I) komplekslerini oluşturan penta- amin serisi içinde gözlenmiştir(29).



## BÖLÜM-4. DENEYSEL KISIM

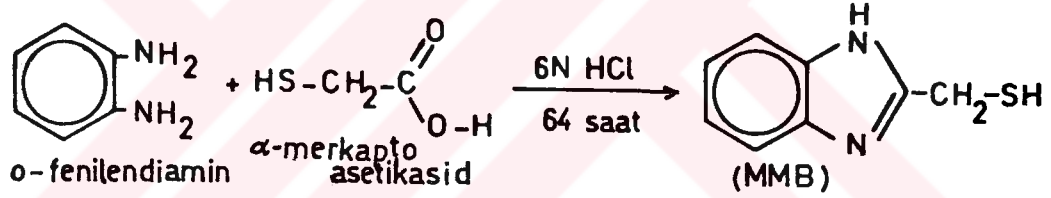
### 4.1. Kullanılan Aletler

- 1- Infrared (IR) spektrofotometresi: Perkin-Elmer 1600 FT-IR, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvarı- Trabzon.
- 2- Ultraviole-Visible (UV-VIS) spektrofotometresi: GBC 911, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvarı- Trabzon.
- 3- Nükleer Magnetik Rezonans (Proton-NMR ) spektrofotometresi: Bruker AC-80-MHz FT-NMR, O.D.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü- Ankara.
- 4- Nükleer Magnetik Rezonans (<sup>13</sup>C-NMR ) spektrofotometresi: Bruker 200-MHz FT-NMR, TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü-Gebze.
- 5- Hillgar Watts A.A.H 1550 cihazı: TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü-Gebze.
- 6- Elementel Analiz Cihazı:  
Perkin-Elmer 240 C Elementel Analyzer, TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü- Gebze.  
Hewlett Packard / 85 CHN Analyzer, O.D.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elementel Analiz Laboratuvarı- Ankara.

## 4.2 Sentezler

### 4.2.1 2-Merkapto Metil Benzimidazol Sentezi (MMB)(35).

o-Fenilen diamin (5.407 g 0.05 mol) ve  $\alpha$ -merkaptto asetik asid (4.602 g 0.05 mol) 64 saat riflaks edilir. Hayvan kömürü ilavesinden sonra reaksiyon karışımının riflaksına 2 saat daha devam edilir ve bir gece kendi haline bırakılır. Daha sonra süzülerek hayvan kömüründen kurtarılan reaksiyon karışımı, 0°C ye kadar soğutulmak suretiyle  $\text{NH}_3$  ilavesi ile nötralleştirilir. Nötralleşme sonunda beyaz bir çökelek oluşur. Ele geçen çökelek su-etanol karışımından kristallendirilir. Ürün 6.14 g (% 74) ve e.n.(bozunma): 162°C dir.

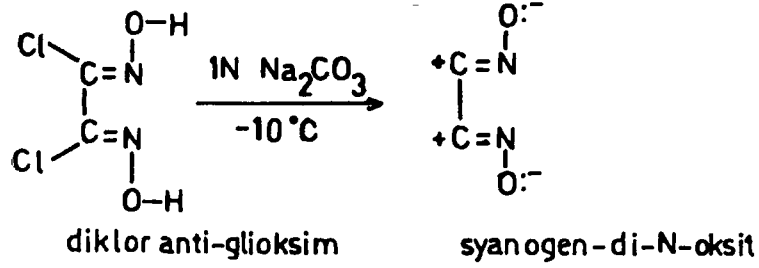


Şekil 4.2.1.1

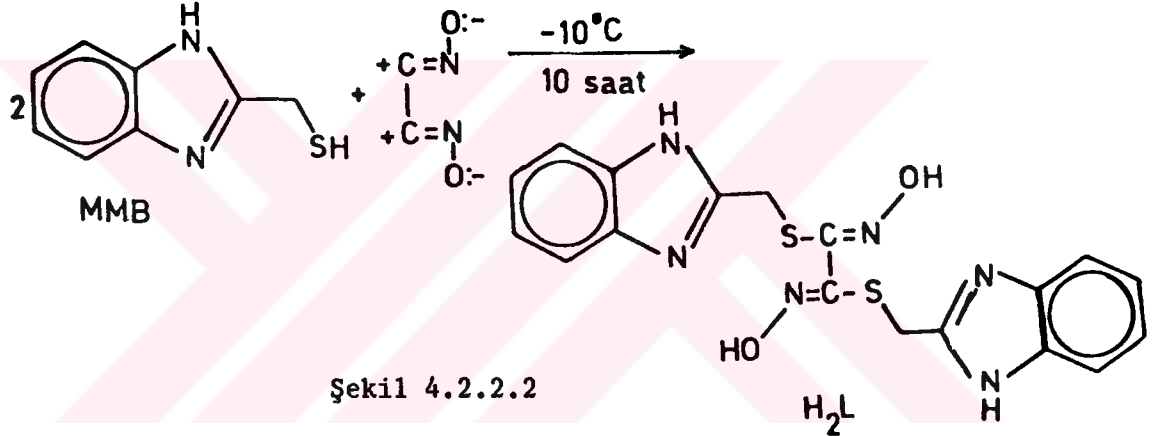
### 4.2.2 Ligandın Sentezi (s,s'-bis(2-benzimidazolilmetil)di-tiyoglioksim)(H<sub>2</sub>L)

2-Merkapto metil benzimidazol(3.28 g, 20 mmol) 4:1 oranında (60 ml) diklorometan-etanol karışımında çözülür ve -10°C' ye soğutulur. Bu çözeltiye (E,E)diklorglioksim (Literatüre göre hazırlanmıştır(36))'in (1.57g, 10 mmol) -10°C de 1N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (20 ml) ile reaksiyonundan ele geçen syanogen-di-N-oksit'in diklorometandaki (60 ml) çözeltisi yine bu sıcaklıkta ilave edilir(Şekil 4.2.2.1). İşleme -10°C'de 10 saat devamlı karıştırmak suretiyle devam edilir. Reaksiyon sonunda ele geçen beyaz renkli çökelti süzülerek alınır. Süzüntü evaporatörde hacmi 20 ml kalıncaya dek

deriştirilir ve çökelmenin olması için buzdolabına konulur. Ele geçen çökelekler birleştirilir, dietileterle yıkanır, kurutulur. Ürün etanol üzerinden kristallendirilir. Verim: 1.95 g (%47.3), e.n.: 214°C dir (Şekil 4.2.2.2).



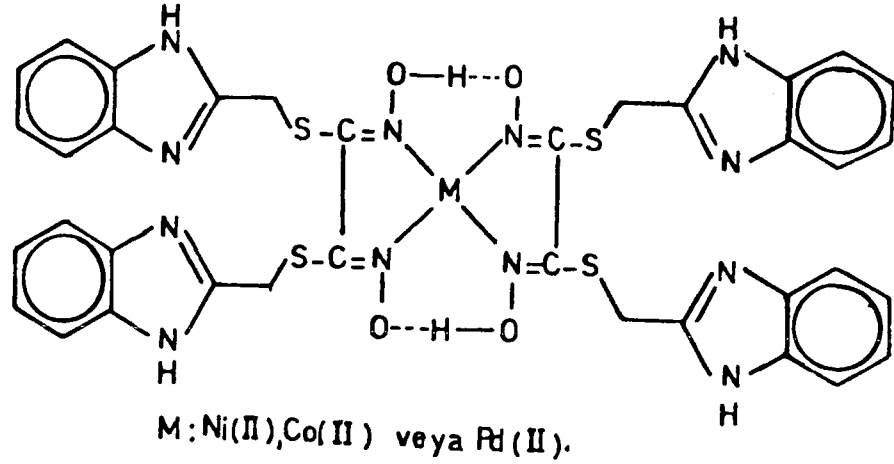
Şekil 4.2.2.1



UV-VIS(DMF): $\lambda$ 268nm ( $\epsilon$ =11903), 276nm ( $\epsilon$ =14032), 236nm ( $\epsilon$ =12419), 352nm ( $\epsilon$ =10484), 436nm ( $\epsilon$ =226), 472nm ( $\epsilon$ =258).  $^{13}\text{C}$  NMR[DMSO- $d_6$ ]: $\delta$  149.91(C-12), 137.25(C-8, C-9), 144.45(C-2), 122.55(C-5, C-6), 114.47(C-7, C-4) ppm, 27.45(C-10) ppm.

#### 4.2.3 [Ni(HL)<sub>2</sub>] Kompleksinin Sentezi

0.25 mmol metal tuzunun etanoldeki çözeltisi [NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (59.5 mg)] H<sub>2</sub>L' in (0.206 g, 0.5 mmol) 60°C de etanoldeki (60 ml) çözeltisine ilave edilir. Kompleksin oluşumu durumunda pH'ın düşüşü ile rengin kırmızıkahveye dönüşümü izlenir. Bundan sonra reaksiyon karışımı çökmenin tamamlanması için 2 saat su-banyosu üzerinde ısıtılır. Çökelek süzülerek ayrılır. Su, etanol ve dietileter ile yıkanır. Vakumda kurutulur(Şekil 4.2.3.1). [Ni (HL)<sub>2</sub>] verim: 0.141 g (%64.1), e.n.: 245°C,



Şekil 4.2.3.1

UV-VIS(DMF):  $\lambda$ 268nm ( $\epsilon$ =13767), 267nm ( $\epsilon$ =12935), 281nm ( $\epsilon$ =12103), 317nm ( $\epsilon$ =5749).

#### 4.2.4 [Co(HL)<sub>2</sub>] Kompleksinin Sentezi

0.25 mmol (59.5 mg) CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O' ün etanoldeki (60 ml) çözeltisi 60°C' de H<sub>2</sub>L (0.206 mg, 0.5 mmol)' in etanoldeki (25 ml) çözeltisine azot atmosferi altında ilave edilir. Daha sonra KOH çözeltisi (0.1M, etanolü) pH=4.5 oluncaya kadar çözeltiye damlatılır ve kahve renkli Co(HL)<sub>2</sub> çökeleği oluşur. Reaksiyon karışımı çökme tamamlanıncaya kadar yaklaşık 2 saat su-banyosuna konulur. Çökme tamamlandıktan sonra çökelek süzülerek alınır. Su, etanol ve dietileterle yıkanıp vakumda kurutulur(Şekil 4.2.3.1). Verim: 0.184 g (%83.4), e.n.: 231°C. UV-VIS(DMF):  $\lambda$ 275nm ( $\epsilon$ =20333), 277nm ( $\epsilon$ =20969), 280nm ( $\epsilon$ =21287), 316nm ( $\epsilon$ =10454), 318nm ( $\epsilon$ =10303), 396nm ( $\epsilon$ =3333), 434nm ( $\epsilon$ =1590), 438nm ( $\epsilon$ =1636), 473nm ( $\epsilon$ =424).

#### 4.2.5 [Pd(HL)<sub>2</sub>] Kompleksinin Sentezi

PdCl<sub>2</sub> (44.2 mg, 0.25 mmol) ve NaCl (29.25 mg, 0.5 mmol)' ün bir karışımı etanol (40 ml) içinde 70°C' de PdCl<sub>2</sub> tamamen

çözününceye kadar karıştırılır. Bu esnada oluşan  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  çözeltisi üzerine  $\text{H}_2\text{L}$  (0.206 g 0.5 mmol)' in etanoldeki (25 ml) çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma  $\text{pH}\approx 4.50$  oluncaya kadar 0.1M KOH (alkolü) çözeltisi ilave edilir. pH bu değere geldiğinde çökme başlar. Çökme tamamlanincaya kadar ( yaklaşık 2 saat ) su-banyosunda tutulan karışım, önce oda sıcaklığına kadar soğutulur, daha sonra süzülür. Ele geçen çökelek önce suyla takiben etanol ve dietileterle yıkanır. Vakumda kurutulur(Şekil 4.2.3.1). Verim: 0.092 g (%39.65), e.n.:270°C.

UV-VIS(DMF): 269nm ( $\epsilon=12202$ ), 275nm ( $\epsilon=11855$ ), 276nm ( $\epsilon=10797$ ), 282nm ( $\epsilon=9362$ ), 291nm ( $\epsilon=7942$ ), 315nm ( $\epsilon=6376$ ), 317nm ( $\epsilon=6231$ ), 395nm ( $\epsilon=1086$ ), 434nm ( $\epsilon=290$ ), 437nm ( $\epsilon=362$ ), 472nm ( $\epsilon=217$ ).

#### 4.2.6 $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{L}')\text{Cl}]$ Kompleksinin Sentezi

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ' ün (60 mg, 0.25 mmol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi,  $\text{H}_2\text{L}'$  nin (0.206 g, 0.5 mmol) sıcak alkollü (25 ml) çözeltisine ilave edilir. Yeni ligant  $\text{L}'$  nin ( 0.103 mmol) pridin (8.13 mg), 2,6-dimetilpridin (11.03 mg), 2-merkaptopridin(11.45 mg), 2-karboksi pridin(12.68 mg), pridin-2-karboksi aldehit(13.03 mg), trifenilfosfin(27.02 mg) veya trifenilarsin (31.54 mg)] etanoldeki (25 ml) çözeltisi devamlı karıştırmak suretiyle reaksiyon ortamına ilave edilir. Daha sonra karışımdan iki saat kuvvetlice hava geçirilir. Bu işlemden sonra ele geçen reaksiyon karışımı, hacmi 15 ml kalıncaya kadar deriştirilir ve bir gece buzdolabında soğutulur. Kırmızı-kahve renginden koyu kahverengine varan renklere kompleksler elde edilir. Ele geçen kompleksler süzülerek çözeltisinden kurtarılır. Sırasıyla su, soğuk etanol, soğuk eter ile yıkanır ve vakumda kurutulur (Şekil 4.2.6.1).

$[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})\text{Cl}]$ : Verim: 0.164 g(%66.33), e.n.: 251°C, UV-VIS(DMF):  $\lambda$  266nm( $\epsilon=6292$ ), 276nm( $\epsilon=5689$ ), 317nm( $\epsilon=1539$ ), 437nm( $\epsilon=134$ ).

**[Co(HL)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)Cl]**: Verim: 0.139 g (%54.50), e.n.:280°C, UV-VIS(DMF): λ 268nm (ε=12005), 276nm (ε=13139), 317nm (ε=5541), 436nm (ε=1121), 472nm (ε=792).

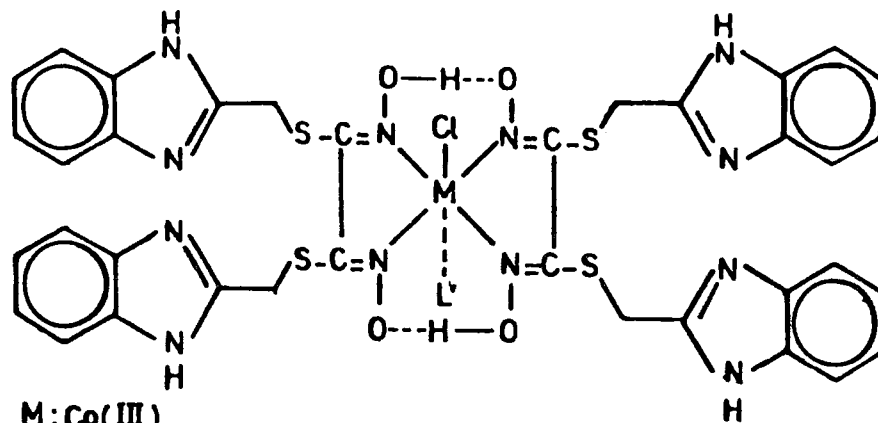
**[Co(HL)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NS)Cl]**: Verim: 0.110 g (%42.85), e.n.: 254°C, UV-VIS(DMF): λ 269nm(ε=11971), 276nm(ε=12970), 317nm(ε=5318), 437nm(ε=2205), 471nm(ε=1427).

**[Co(HL)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)Cl]**: Verim: 0.172 g (%66.40), e.n.:222°C, UV-VIS(DMF): λ 269nm (ε=48020), 277nm (ε=52228), 317nm(ε=4554), 437nm (ε=1238), 472nm (ε=1485).

**[Co(HL)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO)Cl]**: Verim:0.152 g (%67.45), e.n.:237°C, UV-VIS(DMF): λ 267nm(ε=9375), 275nm (ε=8568), 318nm (ε=3606), 397nm (ε=2083), 436nm (ε=1888), 471nm (ε=1537).

**[Co(HL)<sub>2</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>As)Cl]**: Verim:0.102 g (%33.4), e.n.:242°C, UV-VIS(DMF): λ 267nm(ε=8551), 276nm(ε=9041), 317nm(ε=3703), 398nm(ε=1307), 439nm(ε=915), 471nm(ε=544).

**[Co(HL)<sub>2</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>P)Cl]**: Verim: 0.136 g (%46.19), e.n.:238°C, UV-VIS(DMF): λ 268nm(ε=8734), 276nm(ε=9209), 317nm(ε=3842), 435nm(ε=712), 471nm(ε=339).



M: Co(III)

L': pridin, 2,6-dimetilpridin, 2-merkaptopridin, 2-karboksipridin, 2-aldopridin, trifenilfosfin, trifenilarsin.

Şekil 4.2.6.1

## BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE TARTIŞMA

s,s'-bis(2-benzimidazolilmetil)ditiyoglioksim (H<sub>2</sub>L) 2-merkaptometilbenzimidazol ile dikloranti-glioksimin diklorometandaki süspansiyonunun 1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile reaksiyonunun dan elde edilen syanogen-di-N-oksidin -10°C 10 saat süren reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. H<sub>2</sub>L' nin yapısı <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR, IR ve UV-VIS spektral değerlerin kombinasyonu ile açıklanmıştır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda H<sub>2</sub>L'nin döteryomla değişebilen oksim grubuna ait -OH grubu protonları δ=12.33 ppm'de kimyasal kayma değerleri gösterir. H<sub>2</sub>L' nin oluşumundan sonra -SH grubu protonlarına ait singlet kaybolur. -OH' a ait singletin varlığı ise H<sub>2</sub>L' nin simetrik s-trans yapısında olduğunu ortaya koyar. δ=7.55-7.45 ve δ=7.27-7.16 ppm' deki iki tane guarted de aromatik protonlar görülmekte, metilen ve NH grubuna ait protonların sinyalleri sırasıyla δ=4.44 ve δ=7.95 ppm' de ortaya çıkmaktadır. H<sub>2</sub>L yapısına ait daha detaylı bilgiler <sup>13</sup>C-NMR'ından elde edilebilir. Oksim grubuna ait karbonların rezonansları literatürlerde de belirtildiği gibi düşük alanda , δ=149.91 ppm' de, görülmektedir. <sup>13</sup>C-NMR' nın içerdiği δ=27.45 ppm' deki değer, metilen grubu karbon atomlarına ait kimyasal kayma değeridir. Aromatik karbonlara ait sinyaller ise sırasıyla C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> için δ=122.55 ppm'de, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> ve bunlara komşu N atomlarına bağlı olan C atomları için δ=114.74 ppm ve δ=137.25 ppm, de gözlenmektedir. Benzimidazol sisteminin sadece C<sub>2</sub> (δ=144.45 ppm ) atomunda kuvvetli perdeleme etkisi gözlenir. İmidazol halkasınının 1 ve 3 pozisyonlarındaki H atomuna ait hızlı tautomeri dengesi, 8-9, 4-7 ve 5-6 pozisyonlarını denkle hale getirir.

H<sub>2</sub>L, 'nin IR spektrumunda, (O-H) rezonansı 3185 cm<sup>-1</sup> de geniş bir band olarak gözlenir, 3400 cm<sup>-1</sup>, 1645 cm<sup>-1</sup> ve 985 cm<sup>-1</sup> (N-H),

$\nu(\text{C}=\text{N})$  ve  $\nu(\text{N}-\text{O})'$  ya ait vibrasyon değerleridir. Bu değerler daha önce literatüre geçmiş olan ve vic-dioksimleri belirleyen değerlerle uyum içerisindedir.

$\text{H}_2\text{L}'$  nin  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Pd}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  ve  $\text{Co}(\text{III})$  tuzları ile vermiş olduğu reaksiyon sonunda elementel analiz sonuçlarına göre metal : ligant oranı 1 : 2 olan ürünler oluşur (Ek.Tablo 1). Yukarıdaki tuzlar takdirinde iyonun yeteri miktarı kullanıldığında sadece mononükleer kompleksler elde edilir. vic-Dioksim gruplarının  $\text{N},\text{N}'$ -şelatlaşması sırasında proton kaybetmesi sebebiyle, kompleks oluşumu anında çözeltinin pH' sının düşüşü gözlenir.

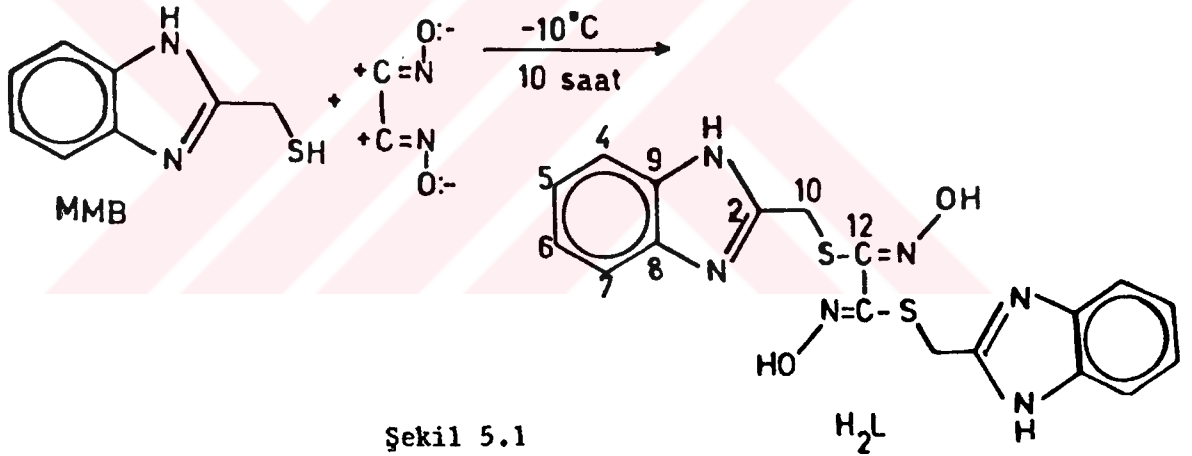
$[\text{Ni}(\text{HL})_2]$  ve  $[\text{Pd}(\text{HL})_2]$  komplekslerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda intramoleküler  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  köprüsüne ait döteryum ile değişebilir protonların rezonansları  $\delta=16.95$  ppm ve  $\delta=17.15$  ppm de ortaya çıkar. Beklenildiği gibi  $d^8$  konfigürasyonuna sahip kare-düzlem yapıllı  $\text{Ni}(\text{II})$  ve  $\text{Pd}(\text{II})$  kompleksleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna göre diamagnetiktirler. Bu komplekslerin ve  $[\text{Co}(\text{HL})_2]$  kompleksinin IR spektrumundaki  $1640-1630\text{ cm}^{-1}$  değerleri,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilimine ait değerlerdir. Bu değerler serbest ligandın değerlerinden daha düşüktür ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ). Ayrıca serbest ligandın  $3185\text{ cm}^{-1}$  deki  $\nu(\text{O}-\text{H})$  bantı kaybolur. Bu etkiler  $\text{HL}^-$  ligandının  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Pd}(\text{II})$  ve  $\text{Co}(\text{II})$  iyonları ile çoğu vic-dioksimlerde olduğu gibi  $\text{N},\text{N}'$ -ko-ordine olarak bağlandığını açıklar.  $1725-1690\text{ cm}^{-1}$  deki zayıf bandm, intramoleküler hidrojen bağlarının bending vibrasyonlarını göstermektedir.  $\text{H}_2\text{L}'$  nin aromatik, alifatik C-H ve N-H gerilme vibrasyonları birbirlerine çok yakındırlar. Bunlar sırasıyla  $3045-3025\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930-2885\text{ cm}^{-1}$  ve  $3440-3415\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkarlar. Ek olarak N-O gerilimleri dioksimlerin komplekslerine benzer şekilde  $980-950\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirler.

$[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{L}')\text{Cl}]$  kompleksleri dimetilglioksim ve dimesitilglioksim komplekslerine benzer şekilde hazırlanmıştır (37). Bu oktahedral komplekslerde L' ligandları metale aksiyal konumda



koordinatif olarak bağılırlar(Şekil 5.1). Bu kompleksler genel organik çözücülerde vic-dioksim türlerinden daha iyi çözünürlükler.

Bu oktahedral Co(III) komplekslerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında intramoleküler  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  hidrojen köprüsüne ait döteryum ile değişebilir protonlar pridin türevleri için  $\delta = 17.40-17.05$  ppm 'de singletler olarak gözlenirler. Pridin, pridin türevleri, trifenilfosfin ve trifenilarsin' e ait kimyasal kayma değerleri de gözlenmiştir. Bu kompleksler için IR spektrumlarındaki zayıf bandlar intramoleküler hidrojen bağlarına işaret ederler ve  $1725-1695\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkarlar. Pridin ve türevlerine ait  $\text{C=N}$  vibrasyonları  $1580-1560\text{cm}^{-1}$ 'de kombine bandlar olarak gözükürler.  $\text{L}' = \text{trifenilfosfin}$  olduğunda  $\nu(\text{Co-P})$   $525\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkar(9).



Şekil 5.1



**EKLER**

**Tablo 1. Elementel Analiz Tablosu (%)**

Bileşik	Bulunan				Hesaplanan					
	C	H	N	Cl	M	C	H	N	Cl	M
$C_{18}H_{16}N_6O_2S_2$	52.3	3.8	20.2			52.4	3.9	20.4		
$C_{36}H_{30}N_{12}O_4S_4Ni$	48.8	3.2	18.8		6.4	49.1	3.4	19.1		6.7
$C_{36}H_{30}N_{12}O_4S_4Pd$	46.3	3.1	17.8		11.2	46.5	3.3	18.1		11.4
$C_{36}H_{30}N_{12}O_4S_4Co$	48.7	3.2	18.9		6.4	49.1	3.4	19.1		6.7
$C_{41}H_{35}N_{13}O_4S_4CoCl$	49.2	3.3	18.1	3.4	5.6	49.4	3.5	18.3	3.6	5.9
$C_{43}H_{39}N_{13}O_4S_4CoCl$	50.1	3.6	17.5	4.2	5.5	50.4	3.8	17.8	4.5	5.8
$C_{41}H_{35}N_{13}O_4S_5CoCl$	47.6	3.2	17.5	3.2	5.5	47.9	3.4	17.7	3.5	5.7
$C_{42}H_{35}N_{13}O_6S_4CoCl$	48.3	3.2	17.3	3.2	5.4	48.5	3.4	17.5	3.4	5.7
$C_{42}H_{35}N_{13}O_5S_4CoCl$	49.1	3.2	17.6	3.3	5.5	49.2	3.5	17.8	3.5	5.8
$C_{54}H_{45}N_{12}O_4S_4CoPCl$	54.8	3.6	14.1	2.8	4.7	55.0	3.9	14.3	3.0	5.0
$C_{54}H_{45}N_{12}O_4S_4CoAsCl$	52.8	3.5	13.5	2.6	4.5	53.0	3.7	13.7	2.9	4.8

Tablo 2. IR Spektrumları (KBr ile) ( $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik	(N-H)	(C-H) <sub>Arom.</sub>	(C-H) <sub>Alip.</sub>	H-O••H	(C=N)	(C=C)	(N-O)	Karak.
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$	3442	3030	2940	----	1645	1595	985	3185(O-H)
$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Ni}$	3440	3045	2885	1705	1640	1600	980	----
$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Pd}$	3434	3046	2930	1710	1630	1600	975	----
$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Co}$	3415	3025	2915	1715	1635	1596	950	----
$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_{13}\text{O}_4\text{S}_4\text{CoCl}$	3435	3029	2893	1698	1662	1602	955	----
$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_{13}\text{O}_4\text{S}_4\text{CoCl}$	3420	3028	2915	1725	1642	1590	970	----
$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_{13}\text{O}_4\text{S}_5\text{CoCl}$	3415	3023	2928	1716	1632	1601	940	----
$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_{13}\text{O}_6\text{S}_4\text{CoCl}$	3422	3040	2928	1700	1652	1590	978	----
$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_{13}\text{O}_5\text{S}_4\text{CoCl}$	3455	3040	2915	1696	1646	1593	972	----
$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{CoPCl}$	3419	3032	2918	1695	1669	1602	980	525(Co-P)
$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{CoAsCl}$	3433	3034	2911	1717	1646	1598	972	----

Tablo 3.  $^1\text{H}$  NMR Spektrumları (ppm)

	O—H $\bullet\bullet$ O	N—H	Arom. (C—H)	Alif. (C—H)	Karakteristik
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$	-----	7.95s	7.55-7.45q 7.27-7.16q	4.44s	12.33s (O—H)
$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Ni}$	16.95s	8.42s	7.35-7.05m	4.40s	-----
$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Pd}$	17.15s	8.20s	7.42-7.10m	4.38s	-----
$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_{13}\text{O}_4\text{S}_4\text{CoCl}$	17.40s	7.72s	8.50-7.85m 7.28-6.82m	4.30s	-----
$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_{13}\text{O}_4\text{S}_4\text{CoCl}$	17.30s	7.96s	7.55-7.38m 7.30-6.85m	4.40s	2.44s (C—H)
$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_{13}\text{O}_4\text{S}_5\text{CoCl}$	17.08s	8.25s	8.00-6.90m	4.35s	3.80s (S—H)
$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_{13}\text{O}_6\text{S}_4\text{CoCl}$	17.05s	7.75s	8.65-7.90m 7.45-6.85m	4.33s	8.75s (COOH)
$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_{13}\text{O}_5\text{S}_4\text{CoCl}$	17.13s	7.92s	8.57-8.00m 7.40-7.05m	4.40s	10.05s (CHO)
$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{CoPCl}$	17.35s	7.62s	7.40-6.90m	4.25s	-----
$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{CoAsCl}$	17.28s	7.72s	7.40-6.95m	4.28s	-----

Not: Bütün spektrumlar DMSO- $d_6$  içinde alınmıştır.

## KAYNAKLAR

- 1 Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş Matbaası, İstanbul, 1972.
- 2 Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü. Fen. Fak. Yayınları 1966.
- 3 Smith, P.A.S., The Chemistry of Open Chain Nitrogen Compounds, Benzaimin, W.A., New York, Vol II, 1966.
- 4 Panzio, G. e Baldrocco, F., Ricerche Sulle Diossime, Gazzetto Chimica italiana, 60, (1930) 415-429.
- 5 Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., Syntheses of NN'-Bis(4'-benzo[15 Crown-5])Diaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum (II), and Uranyl(II), J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1983) 2537-2541.
- 6 Grudman, C., Mini, Y., Deam, S.M and Frommeld, H.D., Dicyan-di-N-oxyd, Liebigs Ann. Chem., 687, (1965) 191-194.
- 7 Sarısaban, S., Doktora tezi, İ.T.Ü., İstanbul, 1976.
- 8 Bekaroğlu, Ö., Sarısaban, S., Koray, A.L., Zeigler, L.M., Die Molekul und Kristal Struktur von Bis(diaminoglyoximato) kobalt(II)diaminoglyoxime, Z. Naturforsch., 32b, (1977) 387-392.
- 9 Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 10 Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov, N.A., Fundamentals of Organic Chemistry, Mir Publisher, Moscow, 1974.
- 11 Freeman, P.J., Less Familiar Reactions of Oximes, Chemical Reviews, Vol73, 4, (1979) 283-299.
- 12 Gök, Y., Doktora tezi, K.T.Ü., Trabzon, 1982.
- 13 Pedersen, B.S., Larsen, E., anti-amphi and cis-trans Isomerism in Some Bis(dioximato)nickel(II) Complexes, Acta Chem. Scand., 27, (1973) 3291-3298.

- 14 Gök, Y. and Serin, S., Synthesis and Complex Formation of The Structural Isomers 2,3-Bis(hydroxyimino)-2,3-Dihydro-4H-1,4-benzothiazine, Synth. React Inorg. Met-Org. Chem., 19, (1989) 681-689.
- 15 Demirbaş, A., Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Trabzon, 1988.
- 16 Unterhalt, B., Oxime, Methodicum Chemicum, 1933, 413-440
- 17 Nakamura, A., Konishi, A. and Otsuha, S., Chiral Metal Complexes Part 5 Cobalt(II) and Some Other Transition Metal Complexes of Chiral vic-dioximate Ligands Derived from D-campher and L- $\beta$ -piene, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1978) 488-495.
- 18 Serin, S., Dokoratezi, K.T.Ü., Trabzon, 1980.
- 19 Gül, A., Okur, A., Bekaroğlu, Ö., Syntheses of 2,3-bis(hydroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro[15-Crown-5][g]quinoxalin and its Complexes with Sodium(I), Uranyl(VI), Nickel(II), and Palladium(II), J. Chem. Research, (1986) 486-489.
- 20 Schrauzer, G.N. and Lee, L.P., Cobaloximes(II) and VitaminB<sub>12</sub> as Oxygen Carriers. Evidence for Monomeric and Dimeric Peroxides and Superoxides, J. Amer. Chem. Soc., 92, (1969) 1551-1557.
- 21 Bekaroğlu, Ö., The Reaction Between B<sub>12</sub> Model Compound "Cobaloxime" and Anem Compound 3,3-Methyl-boromethyl-acetylacetone, Chim. Anorg., (1969) 113-117.
- 22 Fiegel, F., Chemistry of Specific Selective on Sensitive Reactions Academic Press, New York, 1949.
- 23 Gök, Y. and Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Some New  $\alpha$ -Dioximes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 11, (1981) 621-631.
- 24 Sarısaban, S. and Bekaroğlu, Ö., The Preparation and Thermal Decomposition of Two Di-aminoglyoxime Complexes, Termochimica Acta, 25, (1978) 349-356.
- 25 Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Fen Fakültesi Yayını, İstanbul, 1972.

- 26 Gök, Y. and Demirbaş, A., The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo [e,k]-2,3-Bis-(Hydroxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9-Tetrahydrocyclododecine, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 19, (1989) 681-689.
- 27 Chakravorty, A, Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coord. Chem. Rev., 13, (1974) 1-46.
- 28 Bank, C., Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahydrocyclododecine, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13(8), (1983) 1047-1058.
- 29 Sundberg, R.J. and Martin R.B., Interaction of Histidine and Other Imidazole Derivatives with Transition Metal Ions in Chemical and Biological Systems, Chemical Reviews, Vol 74, 1974.
- 30 Sillen, H. and Martell, F., Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publication Nos.,25, The Chemical Society London, (1965) 487-489.
- 31 Birker, D.J., Helder, M.W.L., Henkel, G., Krebs, B., Reedijk, J., Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(I) and Copper(II) Complexes with 1,6Bis(2-Benzimidazolyl)-2,5-dithiahexane (BBDH)-X-Ray Structure of Trigonal-Bipyramidal [Cu(BBDH)Cl]Cl.2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Inorg. Chem., 21, (1982) 357.
- 32 Nandi, M.M., Rumaray, S., Mishra A.K., Studies on Potential Antibacterial and Chelating Agents : Part II. Synthesis and Biological Activity of Co(II), Ni(II) and Cu(II), Complexes with Some Benzamidobenzimidazoles, J. Ind. Chem., 26A, (1987) 345.
- 33 Juen, S., Zhang, Y., Synthesis and Structural Characterization of The Copper(II) Complex with N,N'-bis-(1-benzimidazolyl) ethylene-diamine, Inorg. Chim. Acta. (1989) 162-169.
- 34 Millanino, R., Cancari, E., Conferti, A., Synthesis and anti-Inflammatory Effects of Some Bis(2-benzimidazolyl)thiaethers and their Copper(II) Chelates, Orally administered to Rats, J. Med. Chem., 23, (1988) 217-228.



- 35 Milner, E.S., Synder, S. and Joullie, M., Synthesis of Benzimidazol-2-ylalkanethiols and Some Derivatives, J. Chem. Soc., (1964) 4151-4153.
- 36 Goldsby, K.A. and Busch, D.H., Effective New Cobalt(II)Dioxygen Carriers Derived from Dimethylglyoxime by The Replacement of The Linking Protons with  $\text{BF}_3^+$ , Inorg. Chem., 29, (1980) 4537-4543.
- 37 Schrauzer, N.G., Weber, H.J. and Timothy, M.B., Cobalt-Carbon Bond Cleavage in Substituted Alkylcobalamins and Alkyl-cobaloximes Evidence for d-orbital Participation and Olefin  $\pi$  Complexes of Cobalt(I) Nucleophiles, J. Amer. Chem. Soc., (1970) 1178-1182.

## ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Trabzon'da doğdu. İlkokulu Kanuni Sultan Süleyman ilkokulunda, ortaokulu Trabzon Cumhuriyet Ortaokulunda, liseyi Akçaabat Lisesinde tamamladı. 1983 de Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1988 yılında Kimyager ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl üniversitenin Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 1990 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi oldu. Halen bu görevi sürdürmektedir.

**Y. C.**  
**Yükseköğretim Kurulu**  
**Dokümantasyon Merkezi**