

YENİ OKSİM-METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU İLE
MİKROBİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa DEMİR
Yüksek Lisans
Kimya Anabilim Dalı
Mayıs-2008

YENİ OKSİM-METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU İLE
MİKROBİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa DEMİR

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

Mayıs-2008

KABUL VE ONAY SAYFASI

Mustafa DEMİR'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Yeni Oksim-Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu İle Mikrobiyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

/ / 2008

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN

Üye : Doç. Dr. Zeki KARTAL

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun ... / ... / 2008 gün ve ... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**YENİ OKSİM-METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
İLE
MİKROBİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Mustafa DEMİR

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2008

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

ÖZET

Vic-dioksimler, geçiş metalleri ile verdikleri kararlı kompleksler nedeniyle şelat teşkil edici olarak kullanılması büyük önem taşımaktadır. Birçok dioksimler ve onların geçiş metal kompleksleri incelenmiştir. Bu komplekslerin çok kararlılığı ve kendine has elektron özellikleri, onların hidrojen bağıyla kararlılaştırılmış düzlemsel yapılarıyla ilişkilendirilirler. *Vic*-dioksim ligandlarıyla komplekslerinin yüksek kararlılığı geniş ölçüde çeşitli amaçlar için kullanılır.

Oksim bileşikleri, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır.

Bu çalışmada, *anti*-kloroglioksim, literatürde belirtildiği şekilde, elde edilmiş ve 2-aminometilpridin ile reaksiyonundan elde edilen bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) asetat tuzları ile kompleksleri sentezlenmiştir. ¹H-NMR, IR, elementel analiz teknikleri ve manyetik süsseptibilite analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin bazı mikro biyolojik aktiviteleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Glioksim, Metal Kompleksleri, Oksim, *p*-toluidin, *Vic*-Dioksim.

INVESTIGATING MICROBIOLOGICAL ACTIVITIES WITH SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW OXIME METAL COMPLEXES

Mustafa DEMİR

Chemistry, M. S. Thesis, 2008

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Cengiz YENİKAYA

SUMMARY

Vic-dioximes have great importance since they are used as chelate because of the stable complexes with transition metals. Numerous dioximes and their transition metal complexes have been investigated. The exceptional stability and unique electronic properties of these complexes can be attributed to their planar structure which is stabilized by hydrogen bonding. The high stability of the complexes with *vic*-dioxime ligands has been used extensively for various purposes.

Oxim compounds, Trough they show superior impacts in the photochemical and biologic reactions as well as have characteristics such as holding oxygen and biologically fissioning by itself, have been widely known and its usage area have been expanding depending on developing technology.

In this study, *anti*-chloroglyoxime was synthesized, which is reported in literature, and ligand constituted 2-aminometilpridin were synthesized and its complexes with Co(II), Ni(II), and Cu(II) acetate salts and its complexes were obtained. The ligand and complexes were investigated by ¹H-NMR, IR, elemental analysis and magnetic susceptibility. Besides some micro biological activities of complexes were investigated.

Key Words: Glyoxime, Metal Complexes, Oxime, 2-Aminometylpridine, *Vic*-Dioxime.

TEŐEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanması ve yürütölmesi süresinde beni yönlendiren, benden desteğini ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoőgörülerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA' ya teőekkürü bir borę bilirim.

Tez çalıőmalarım sırasında bana bu çalışma olanağını sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOęAN'a, çalıőmam sırasında yakın ilgi ve alakalarını gördüğüm, Kimya Bölümünün değerli hocalarına teőekkür ederim.

Analizlerin yapılması sırasında büyük emeği geçen D. P. Ü. Fizik Bölümü Öğretim Elemanı Sayın Doç. Dr. Zeki KARTAL'a ve Arő. Gör. Halil İLKİMEN'e teőekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca yanımda olup beni her zaman destekleyen aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

Mustafa DEMİR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. OKSİMLER.....	3
2. 1 Oksimlerin Adlandırılması.....	7
2. 2 Oksimlerin Genel Özellikleri.....	9
2. 3 Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	10
2. 4 Oksimlerin Geometrik İzomerleri.....	11
2. 5 Oksimlerin Eldesi.....	12
2. 5. 1 Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan.....	12
2. 5. 2 Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan.....	13
2. 5. 3 Nitrolama yöntemiyle.....	13
2. 5. 4 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden.....	13
2. 5. 5 Disiyan-di-N-oksit katılması.....	14
2. 6 Oksimlerin Reaksiyonları.....	15
2. 6. 1 Isı ve ışık etkisi ile reaksiyonları.....	15
2. 6. 2 Asitlerle reaksiyonu.....	15
2. 6. 3 Sübstitüsyon reaksiyonları.....	16
2. 6. 4 Nükleofillerle reaksiyonları.....	17
2. 6. 5 Grignard reaktifleriyle reaksiyonu.....	18
2. 6. 6 Hidroliz reaksiyonları.....	18
2. 6. 7 İndirgenme reaksiyonları.....	19
2. 6. 8 Çevrilme reaksiyonları.....	21
2. 6. 9 Ketimin oluşumu.....	23
2. 6. 10 Diazonyum kenetlenme reaksiyonu.....	24
2. 6. 11 Oksimlerin halojenlerle reaksiyonları.....	24

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2. 7 Çeşitli Oksim Ligandları.....	25
2. 7. 1 Monooksimler.....	25
2. 7. 1. 1 Karbonil oksimler.....	25
2. 7. 1. 2 Nitrozofenonlar(Guininonmonoooksimler).....	26
2. 7. 1. 3 İminoksimler.....	27
2. 7. 1. 4 Pridinoksimler.....	27
2. 7. 1. 5 Hidroksioksimler.....	28
2. 7. 2. Dioksimler.....	28
2. 7. 2. 1 Halkasal dioksimler.....	29
2. 7. 2. 2 Halkasal olmayan dioksimler.....	29
2. 8 Oksimlerin Kompleksleri.....	29
2. 9 Önceden Sentezlenen Kompleksler.....	33
2. 10 Oksimlerin Kullanım Yerleri.....	44
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	45
3. 1 Materyal.....	45
3. 1. 1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	45
3. 1. 2 Analizlerde kullanılan cihazlar.....	45
3. 1. 3 Antimikrobiyal aktivite testlerinde kullanılan mikroorganizmalar.....	45
3. 1. 3. 1 Besiyerler.....	46
3. 1. 3. 2 Çözeltiler.....	47
3. 2. Yöntem.....	47
3. 2. 1 Ligantın Sentezi.....	47
3. 2. 1. 1 Amphi-kloroglioksim Sentezi.....	47
3. 2. 1. 2 Anti-kloroglioksim Sentezi.....	49
3. 2. 1. 3 (1Z,2E)-N-hidroksil-(2-hidroksiimino)-N'-(pridin-2-ilmetil) propanimidamid sentezi (H ₂ L)	50
3. 2. 2 Komplekslerin Sentezi.....	51
3. 2. 2.1 Co-(H ₂ L) Kompleksinin Sentezi.....	51
3. 2. 2. 2 Ni-(H ₂ L) Kompleksinin Sentezi.....	52
3. 2. 2. 3 Cu-(H ₂ L) Kompleksinin Sentezi.....	53
3. 2. 3 Antimikrobiyal Aktivitenin Belirlenmesi.....	54
3. 2. 3. 1 Agar difüzyon yöntemi ile antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi.....	54

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4. SONUÇLAR.....	55
5. TARTIŞMA.....	61
6. ÖNERİLER.....	66
7. KAYNAKLAR.....	67
8. EKLER.....	77
8. 1 H ₂ L Liganın IR Spektrumu.....	77
8. 2 H ₂ L Liganın ¹ H-NMR Spektrumu.....	78
8. 3 H ₂ L Liganın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	79
8. 4 Co-H ₂ L Kompleksinin IR Spektrumu.....	80
8. 5 Ni-H ₂ L Kompleksinin IR Spektrumu.....	81
8. 6 Cu- H ₂ L Kompleksinin IR Spektrumu.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. 1 n-bütildoksim.....	7
2. 1. 2 <i>Syn</i> -benzaldoksim veya <i>Anti</i> -benzaldoksim	7
2. 1. 3 <i>Syn</i> -p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim.....	8
2. 1. 4 <i>Vic</i> -dioksimlerin İzomerleri.....	8
2. 2. 1 Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu.....	9
2. 4. 1 Oksimlerin Denge Hali.....	11
2. 4. 2 Benzildioksimin Stereoizomerleri.....	12
2. 5. 1 Aldehit Ve Ketonların Hidroksilamin İle Reaksiyonları.....	13
2. 5. 2 Ketiminlerden Oksim Eldesi.....	13
2. 5. 3 Nitrolama Yöntemiyle Oksim Eldesi	13
2. 5. 4 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi	14
2. 5. 5 Siyanojen-di-N-oksit İle Oksim Eldesi	14
2. 6. 1 Oksimlerin Isı Etkisiyle Ayrışması.....	15
2. 6. 2 Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonları	15
2. 6. 3 Oksimlerin Hidroklorür Tuzlarının Isıtılmaları Reaksiyonu.....	16
2. 6. 4 Oksimlerden Oksim Eterlerin Oluşum Reaksiyonu.....	16
2. 6. 5 Açıl Türevlerinin Oluşum Reaksiyonu.....	17
2. 6. 6 Semmler-Volf Aromatizasyonu.....	17
2. 6. 7 Aldoksimlerle Fenil Hidrazin Reaksiyonu.....	18
2. 6. 8 Oksimlerin Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu.....	18
2. 6. 9 Hidroliz Reaksiyonu.....	19
2. 6. 10 İndirgenme Reaksiyonları.....	19
2. 6. 11 Aromatik Oksimlerin İndirgenme Reaksiyonu.....	20
2. 6. 12 Hidroksilamin Oluşum Reaksiyonu.....	21
2. 6. 13 Ketoksimlerin İndirgenme Reaksiyonu.....	21
2. 6. 14 Beckmann Çevrilmesi.....	22
2. 6. 15 Beckmann Çevrilmesinin Mekanizması.....	22
2. 6. 16 2. Derece Beckmann Çevrilmesi.....	23
2. 6. 17 Neber Çevrilmesi.....	23
2. 6. 18 Ketimin Oluşumu Reaksiyonu.....	23
2. 6. 19 Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu.....	24

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 6. 20 Oksimlerin Halojenler İle Reaksiyonu.....	25
2. 7. 1. 1 Karbonil Oksimler.....	25
2. 7. 1. 2 Karbonil Oksimlerin Kompleks İzomerleri.....	26
2. 7. 1. 3 Nitrozofenonların Cu(II) kompleksi.....	26
2. 7. 1. 4 Nitrozofenonların Ni(II) kompleksi.....	26
2. 7. 1. 5 İminoksim Ligandı.....	27
2. 7. 1. 6 İminoksim Kompleksi.....	27
2. 7. 1. 7 Pridinoksimler Kompleksi.....	27
2. 7. 1. 8 Hidroksioksim Komleksi.....	28
2. 7. 2. 1 Nikeldimetilglioksimi Kompleksleri.....	28
2. 7. 2. 2 Halkasal Dioksim Ligandları.....	29
2. 8. 1 Monooksim Komplekslerinde Bağ Tipleri.....	30
2. 8. 2 Oksimlerin Yapısı.....	30
2. 8. 3 Vic-Dioksim-Metal Komplekslerinin Genel Gösterimi.....	31
2. 8. 4 Vic-Dioksimlerin İç Kompleks Tuzları.....	32
2. 8. 5 Oksalendiüreamiddioksimin Amonyaklı Nikel (II) Kompleksi.....	32
2. 8. 6 Diaminoglioksim Cu(II) Kompleksi.....	32
2. 9. 1 Gül Ve Bekaroğlu Tarafından Sentezlenen Kompleksin Yapısı.....	33
2. 9. 2 Irez ve Bekaroğlu Tarafından Sentezlenen Cd(II) Yompleksinin Yapısı.....	34
2. 9. 3 Gök ve Serin Tarafından Sentezlenen Kompleksin Yapısı.....	34
2. 9. 4 Özcan ve Arkadaşları Tarafından Sentezlenen Ligandların Yapısı.....	35
2. 9. 5 Özcan ve Arkadaşları Tarafından Sentezlenen Komplekslerin Yapısı.....	36
2. 9. 6 Yenikaya ve Arkadaşları Tarafından Sentezlenen Ligand Ve Kompleksleri....	37
2. 9. 7 Kurtoğlu Ve Serin Tarafından Sentezlenen Trinükleer Kompleksin Yapısı....	38
2. 9. 8 Kurtoğlu Ve Serin Tarafından Sentezlenen Polimerik Nikel(II) Kompleksinin Yapısı.....	38
2. 9. 9 L ¹ H ₂ ligandının Cu(II) kompleksi.....	39
2. 9. 10 L ² H ₂ ligandının Cu(II) kompleksi.....	39
2. 9. 11 Bis(Ferrosenilamino)glioksim Nikel (II) Kompleksi.....	40
2. 9. 12 Bilgin Ve Gök Tarafından Sentezlenen (H ₂ L) Ligandı Ve Co(III) Kompleksi.	40
2. 9. 13 Yenikaya ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve kompleksleri.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
3. 2. 1	Amphi-Kloroglioksim Sentezi.....	48
3. 2. 2	<i>Anti</i> -Kloroglioksim Sentezi.....	49
3. 2. 3	H ₂ L Ligandının Sentezi.....	50
3. 2. 4	Co-H ₂ L Kompleksinin Sentezi.....	51
3. 2. 5	Ni-H ₂ L Kompleksinin Sentezi.....	52
3. 2. 6	Cu-H ₂ L Kompleksinin Sentezi.....	53
5. 1	H ₂ L Ligandının Yapısı.....	64
5. 2	Kobalt-Ligand Kompleksinin Yapısı.....	64
5. 3	Nikel-Ligand Kompleksinin Yapısı.....	64
5. 4	Bakır-Ligand Kompleksinin Yapısı.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
3. 1	Antimikrobiyal Aktivite Testlerinde Kullanılan Test Organizmaları.....	46
4. 1	Sentezlenen Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	55
4. 2	Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Bandları (cm^{-1})	56
4. 3	Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları.....	57
4. 4	Sentezlenen H_2L Ligandının $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ Ve DMSO-D_6 İçerisindeki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumunun Kimyasal Kayma Değerleri $\delta(\text{ppm})$	58
4. 5	Sentezlenen H_2L Ligandının DMSO-D_6 İçerisindeki $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumunun Kimyasal Kayma Değerleri $\delta(\text{ppm})$	59
4. 6	Sentezlenen Komplekslerin Manyetik Süseptibilite Değerleri	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
°C	Derece Santigrad
Å	Angstrom
M	Molarite
G	Gram
μ	Dalga sayısı
λ	Dalga boyu
Pm	Pikometre
Nm	Nanometre
Hz	Hertz
S	Singlet
NH ₂ OH.HCl	Hidroksilamonyum klorür
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
HCl	Hidroklorik Asit
Co(Ac) ₂	Kobalt asetat
Ni(Ac) ₂	Nikel asetat
Cu(Ac) ₂	Bakır asetat
Zn(Ac) ₂	Çinko asetat
DMSO	Dimetil sülfoksit
CHCl ₃	Kloroform
DMSO-d ₆	Dötero-Dimetil sülfoksit
CDCl ₃ -d ₁	Dötero-Kloroform
DMG	Dimetilglioksim
δ-	Sigma
Α	Alfa
β-	Beta
Δ	Kimyasal kayma

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
H ₂ L	Ligand
UV	Ultraviyole
IR	İnfrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton-Nükleer Magnetik Rezonans
¹³ C-NMR	Karbon-Nükleer Magnetik Rezonans
MS	Manyetik Süseptibilite
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
BM	Bohr Magnetonu
e. n.	Erime noktası

1. GİRİŞ

Organik ve inorganik bileşiklerin birleşmesi ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, elektron verici ile bağ teşkil etmesi sonucu oluşan yeni maddelerin yapılarının aydınlatılması, bu bilim dalının araştırma kapsamına girer.

Kimya bilim dalında kinetik stereokimyasal çalışmalar, reaksiyon mekanizmalarının detaylı şekilde araştırılmasında en iyi metotlar olarak saptanmış olsa da kesin bilgilere bu yollarla ulaşmak mümkün olmamaktadır. Bu mekanizmalar deneysel olarak ele geçen bulgular yardımıyla tasarlanan teorileri açıklayıcı niteliktedir. Diğer teoriler gibi, mekanizmalar da yeni kavramlar ortaya çıkarmış ve bilimin çeşitli dallarında nedeni bulunamamış birtakım olaylara ışık tutmuştur. Yine de reaksiyon mekanizmalarına olan yaklaşımlar, kimyadaki sistematiği anlamak için önemli adımlardan biridir. İşte bu durumda hızla gelişen ve koordinasyon kimyası adını alan bu yeni dal devreye girerek birçok soruya cevap sağlamıştır [1].

Anorganik Kimya'nın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin önemli bir nedeni, deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlamasını mümkün kılan teorilerin ortaya çıkması ve çok geniş kullanım alanlarıdır.

Koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemli olup, geniş bir araştırma sahasına sahiptir.

Koordinasyon kimyasına ait ilk bileşik ($\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$) 1798 yılında Tassaert tarafından sentezlenmesine rağmen, önerilen yapı formülleri uzun yıllar tartışılmıştır. Daha sonraki yıllarda Blomstrand ve Jørgensen'in çalışmaları, 1877 yılında ise Arrhenius'un teorileri koordinasyon bileşikleri konusunda yararlı teoriler geliştirmiştir. Ancak bu konuda temel sayılabilecek çalışmalar 1895 yılında Alfred Werner tarafından başlatılmış olup, yapı konusundaki birçok soruya cevap bulunabilmiştir [2, 3].

Werner'in çalışmaları, onun koordinasyon kimyasının babası olarak anılmasını sağlamış ve "Werner Teorisi" olarak bilinmektedir. Werner'in 20 yıllık çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel Ödülü kazanan ilk Anorganik kimyacı ünvanını kazandırmıştır. 1916 yılında G.N. Lewis tarafından geliştirilen bağ teorileri, 1927 yılında N.V. Sidgwick tarafından koordinasyon kimyasına adapte edilmiştir. 1939'lu yıllarda geliştirilen instrumental ve fiziko kimyasal metotlarla, L. Pauling tarafından geliştirilen Valans Bağ Teorisi bu alanda yavaşlayan

çalışmaları harekete geçirmiş ve günümüzdeki modern çalışmaların temelini oluşturmuştur [2, 4].

Donör gruplara sahip ligandların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesinin bilim ve teknikteki önemi, artarak devam etmektedir.[3] Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur [5].

Koordinasyon bileşiklerinin endüstride önemli kullanım yerleri vardır. Katalizörlerin endüstrideki önemi çok iyi bilinmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya katkısı oldukça fazladır. Endüstride uygulanan birçok katalizör esas itibariyle koordinasyon bileşiğidir. Örneğin Zeigler-Natta katalizörü alüminyum ve titan komplekslerinden oluşur ve düşük baskı etilen polimerizasyonu bu katalizör ile gerçekleşmektedir. Bazı kompleksler pigment olarak etkilidir ve önemli kullanım alanları bulunmaktadır.

Özellikle günümüzde endüstrinin birçok dalında, biyolojik sistemlerde, ilaç, tekstil ve elektronik sanayiinde çok çeşitli yollardan sentezlenmiş olan koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır.

Bir kompleks veya şelat bileşiğinin oluşumu, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna ve koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile, moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna dayanmaktadır. Bu nedenle koordinasyon bileşikleri organik ile inorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkar ve klasik kimyasal teoriler bu bağ karakterlerini aydınlatmada zorlanır [6].

Periyodik sistemin yaklaşık olarak bütün metalleri kompleks ve şelat oluşturabilirler. Çok sayıda kompleks ve şelat oluşturucu metal bilinmekle beraber, metalle bağ oluşturan donör atomları yalnız 5. ve 6. grupların daha ziyade metal olmayan azot, oksijen ve kükürt elementleridir [7].

2. OKSİMLER

Oksimler, oksijen ve imin kelimelerinin türetilmesiyle meydana gelmiş olan bir gruptur. Oksim grubu OH grupları nedeniyle zayıf asidik, C=N grupları nedeniyle ise zayıf bazik karaktere sahip amfoter maddelerdir. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Bu amfoter özellikteki maddeler mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözünürler. Genellikle oksimler renksiz, erime sıcaklıklarında bozulan maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır ve oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozulmalar sonucu ana karbonil bileşiği ve azotlu organik maddeler meydana gelebilir. Ayrıca kuvvetli ısıtılarda da bozunmaya uğrar. Örneğin benzofenon oksim, ısı ile bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.

Vic-dioksimler, yumuşak asidik hidroksi grupları ve hafif bazik azometin (imin) gruplarının varlığından dolayı amfoterik ligandlar olup, merkezlerinde Co (II), Co (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) gibi geçiş metalleri olan atomlar kare düzlem, kare piramit ve oktahedral geometrik yapıdaki bileşikler meydana getirirler [8]. Molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiş olan bu bileşiklerin yarı iletken özelliklerinden faydalanılabilir [9]. Son zamanlarda manyetik etkileşimleri incelemek amacıyla, iki hidrojen köprüsüyle süstitue olmuş metal komplekslerin çok çekirdekli bileşikler elde edilmiştir [10].

Vic-dioksimler ve bunların türevlerinin meydana getirdiği ligandlar çok önemli bir sınıf olup, geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bazı oksimlerden organik, analitik, inorganik, biyokimya ve endüstri kimyasında değişik amaçlar için genişçe yararlanılmaktadır [11, 12]. Geçiş metalleri ile oksimlerin meydana getirmiş olduğu bileşikler ilk olarak Tschugaev tarafından 1907 yılında hazırlanmış olup, günümüze kadar bir çok bileşik yapılmıştır [13].

Dioksim ligandları ile geçiş metal komplekslerinin kimyası iyi çalışılmakta ve birçok incelemenin de konusu olmaktadır [12, 14]. Visinal dioksimler örneğin; B₁₂ vitamininin indirgenme bio işlevini gören bir model bileşik olarak epeyce ilgi çekmektedir [15, 16]. MN₄ şeklinde bir çekirdek yapıda olan koordinasyon bileşiklerinin öneminden dolayı *vic*-dioksim kompleksleri fazlaca incelenmektedir. Diamino glioksimlerin kristal yapıları 1889 yılında bilinmesine rağmen ancak 1963 yılında tanımlanabilmiştir [17]. Geçiş metalleriyle kombine olan polimerik maddelere ilginin arttığı apaçıktır. Polimerik metal kompleksleri ilginç ve

önemli karakteristik özellikler gösterir. Özellikle kataliz, yarı-iletkenler, ısıya dayanıklı maddeler ve gaz ayırıcıları alanlarında çok çalışılmaktadır [18].

Vic-dioksimlerle günümüze kadar simetrik iki substitüentli ve tek substitüentli glioksimler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle tek substitüentli glioksimler üzerinde bir çok çalışma başarıyla gerçekleştirilmiştir [12, 19]. *Vic*-dioksimlerin bu yer değiştirme şekli bileşiklerin ve onların komplekslerinin çözünürlüğünü, yapısını ve kararlılığını etkiler.

Birçok visinal dioksim; anti-kloroglioksim, anti-klorofenilglioksim ve anti-dikloroglioksim ile bunlara karşılık gelen aminlerin reaksiyonu ile N,N veya N,O yerlerinden koordine olarak sentezlenebilir [19, 20].

Oksimler genellikle heterosikliklerin bir türü için çok yönlü bileşikler olarak bilinirler [21]. Pek çok halkalı yapıları içeren oksimlere literatürde çokça rastlanılır [22].

Oksim ligandlarının değişik geometrileri ve substituentlerindeki düzen nedeniyle bu ligandlar üzerinde genişçe çalışılmaktadır. Ayrıca oksimler analitiksel belirteç görevi ile birlikte, kimyasal işlemlerde katalizör olarak da kullanılır. Bununla birlikte dioksim ligandları geçiş metal ve başka iyonlar için başarılı bir sıralayıcı madde özelliğine de sahiptir [23].

Vic-dioksim metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının ilk çalışma alanı olup, geçmiş yüzyıl boyunca geniş bir şekilde üzerinde araştırmalar yapılmıştır [24]. O zamandan günümüze birçok makrosiklik ve BF_2^+ -köprü oksimler sentezlenmiştir [25]. Son zamanlarda metal içeren oksim komplekslerinin tıpta kullanılmasıyla birlikte, Tc(V) ve Cu(II)'nin oksimlerle oluşturduğu kompleksler yaygın olarak beyinsel ve iç kalp zarını görüntüleyen madde olarak kullanılmaya başlamıştır [26, 27].

Metalik türlerin uzaklaştırılması, ayrılması ve konsantrasyonu için kullanılan çok yönlü yöntemlerin en önemlilerden biri çözücü ekstraksiyon sürecidir. Bu amaç için birçok oksim türevleri sentezlenmekte ve onların ekstraksiyon özellikleri çözücü ekstraksiyonu ile incelenmektedir.

Paping ve arkadaşları; kafurkinon [28], nopinonkinon dioksimler [29], halkalı trioksimler, 2,1,3-benzo okzadiazol oksimler [30] ve uzun zincirli alifatik dioksimleri [31], kullanarak sulu çözeltilerden Ni(II) ve Cu(II)'nin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Bu bilim adamları, alifatik dioksimler yerine kafurkinon ve nopinonkinon dioksimleri kullandıkları zaman daha yüksek ekstraksiyon hızlarından dolayı, bunların ekstraksiyon için daha uygun olduğunu bulmuşlardır. Fakat, nikelin bakır üzerindeki seçiciliği kaybolmuştur. Ayrıca, Paping

ve arkadaşları Ni(II) ve Cu(II)'nin ekstraksiyonu için trioksimlerin kullanımı, dioksimlerle kıyaslandığında herhangi bir ilerleme göstermemiş olduğunu ifade etmişlerdir.

d^8 -geçiş metal kompleksleri ile dioksimlerin meydana getirdiği kompleksler kare düzlem konfigürasyonuna sahiptir ve düz zincirlerin oluşumu sırasında komşu moleküller arasında güçlü bir metal-metal etkileşimi olur [14, 32]. Bunların bir boyutlu delokalize elektron davranışına sahip olması metal-zincir yapısı tarafından güçlü bir şekilde idare edildiği için zincir bileşeninin değişikliği ürünün eşsiz elektronik özelliklerine büyük katkı yapar [33].

Kobalt oksimler üzerinde kapsamlı çalışmalar 1960'lı yıllarda Co(DMGH)₂'nin corrin halka sisteminin doğal olarak oluşumu için sübstituent olarak kullanılmasıyla başlar. Fe(DMGH)₂ komplekslerinin birkaç çalışması nispeten 1960'lı yıllarda yapıldı [34, 35]. Schrauzer, BF₃ ile Ni(DMGH)₂'nin reaksiyonunda köprü oksimlerin borlanması sonucu Ni(DMGBF₂)₂ meydana geldiğini belirtmiştir [36]. Co(II) ve Co(III)'nin diaminogliksim ile oluşturduğu maddelerin single kristal yapı analizleri, bazı yeni ve alışılmamış özellikler göstermişlerdir [37]. Dialkil veya diarilgliksimler ve ditiyogliksimlerin Co(II) kompleksleri, oktahedral Co(III) bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilebilir. Fakat bu kompleksler diaminogliksim türevleri ile meydana gelmişse, bu indirgenme esnasında bozulurlar [38].

Bazı reaksiyonlarda fenilgliksim veya metilgliksim gibi asimetric dioksimler başlangıç ligandı olarak kullanıldığı zaman *fac*- ve *mer*- izomerlerin bir karışımı elde edilebilir. Bununla birlikte birkaç reaksiyonda sadece bunlardan biri ayrılabilir [39].

Oksimler ve onların metal kompleksleri potansiyel uygulamalarda, reaktiflik örneklerinde ve onların zengin fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, tıpta [40, 41] biyorganik sistemlerde [42], katalizde [43, 44], elektrokimyasal ve algılayıcı [45] alanında meydana gelen önemli kimyasal işlemlerde büyük ilgiye sahiptir. *Vic*-dioksim ligandları ile oluşturulan komplekslerin kararlılığından dolayı, B₁₂ vitamini için model bulmak ve iz metal analizleri gibi değişik amaçlar için kullanılır. Ayrıca bu tür komplekslerin redoks özelliklerinin de incelenmesi değişik teknolojik uygulamalar için de büyük ilgi çekmektedir.

Oksimlerin başlangıç maddesi olarak bir makrosiklik grupla birlikte kullanılmasıyla ve *vic*-dioksimlerin bu gruplarla birleşmesiyle, geçiş ve alkali metal iyonlarının bu gruplara bağlanması eş zamanlı olarak başarılmıştır [46]. Schiff bazı ve oksim bileşikleri birçok metal iyonu için spektrofotometrik ayıraç olarak kullanılabilir [47, 48].

Polimerik amidoksimler UO₂(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) gibi metal iyonlara karşı yüksek kompleksleşme ilgisi göstermektedirler. MN₄ yapısında olan *vic*-dioksim

bileşiklerinin sentetik kimyası öncelikle incelenmektedir. Bu ligandların bir çoğu esas olarak *vic*-dioksim grupların yoluyla koordine olurlar.

1,3-Dioxolan polimer gruplarını içeren oksimler yarı-iletken davranış gösterirken, 1,3-Dioxolan gruplarını içeren oksimler de çözücü, katılma maddeleri ve korozyonu geciktirici madde olarak kullanılır. Polimer ve karışık polimer içeren 1,3-dioxolan gruplar ayrıca herbisit ve parfüm sanayinde de kullanılır.

Gök; dört aza veya diaza-ditiyo gruplarını içeren bazı ligandlar sentezlemiş ve bunların üç çekirdekli komplekslerinin formunu göstermiştir. Gök ve diğer bilim adamları ayrıca dioksim gruplarına bağlı aza bileşiklerine daha az benzeyen bileşikler sentezlemişlerdir [49]. *Vic*-dioksimlerle geçiş metallere meydana getirdiği komplekslerin olağanüstü kararlılıkları ve eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yapının düzlemsel olmasına katkı yapar ve bu da hidrojen bağları tarafından kararlı kılınmıştır [50].

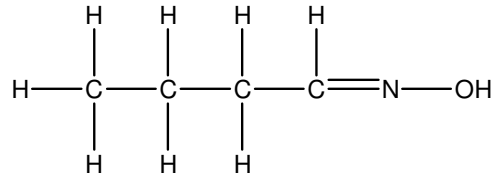
Lees ve arkadaşları, Ni(II) ile mono oksimler olarak koordine olan kinolin-2-aldoksim ve izo-kinolin-3-aldoksimin sentezini ve kompleksleşme karakteristiğini açıklamışlardır. Onlar Infrared (IR) ve yansıma spektra yoluyla bu bileşikleri incelemişlerdir [51]. Mohan ve arkadaşları, bazı başka Ni(II) tuzları ile mono oksim kompleksleri üzerinde çalışmalar yapmışlar ve bu kompleksleri karakterize etmişler [52]. Bouet, üç yeni β -furfuraldoksimler ve bunların Cd(II) ile olan kompleksleri hazırlamış ve bunları da IR ve NMR cihazları ile incelemiştir [53].

Riggle ve arkadaşları, 1-(2-pridinil) etanone oksim ile Ni(II) kompleksinin sentezini ve X-ışınlarının yapıları üzerinde inceleme yapmış ve ayrıca bu komplekslerin Pt(II) kompleksleriyle kıyaslamaları üzerinde çalışmışlardır [54]. Lopez-Garzon ve arkadaşları, Z-2-benziltiyo-4-hidroksiiminometil-1-p-metoksifenilimidazol metal komplekslerinin yapıları ve sentezi üzerinde çalışmışlardır [55].

Dioksim ligandları, bir oksim protununun ayrılması yoluyla nötral dioksimler ya da mono anyonik dioksimler metal iyonlara koordine olarak meydana gelirler. Dioksim ligandlarının koordinasyon kimyası, genellikle 3d orbitallerine sahip metal iyonlar üzerinde çalışırken, Rutenyum'un dioksim kimyası üzerinde pek fazla çalışılmamıştır [56].

2. 1. Oksimlerin Adlandırılması

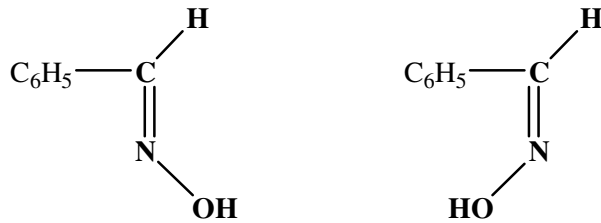
"Oksim" ismi, oksi-imin isminin kısaltılmasıyla elde edilir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna "oksim" kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim, n-bütüldoksim (Şekil 2.1.1) vb.



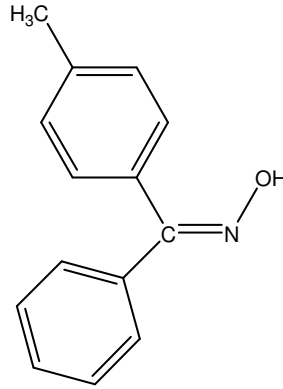
Şekil 2.1.1 n-bütüldoksim

Oksimler, aldehit veya keton gruplarındaki oksijenin yer değiştirmesi ile aldehit veya ketonlardan oluşur. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Organik kimyada geometrik izomeri termlerinde kullanılan *cis* ve *trans* terimleri mono oksimlerde *syn* ve *anti* olarak verilmektedir.

Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu konfigurasyon *anti* formundadır. Şekil 2.1.2.'de *syn*- *anti*-benzaldoksim gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan süstituentlerin yerine göre seçilir. Şekil 2.1.3.'de *syn*-p-tolilfenil ketoksim veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksimi belirtmektedir.

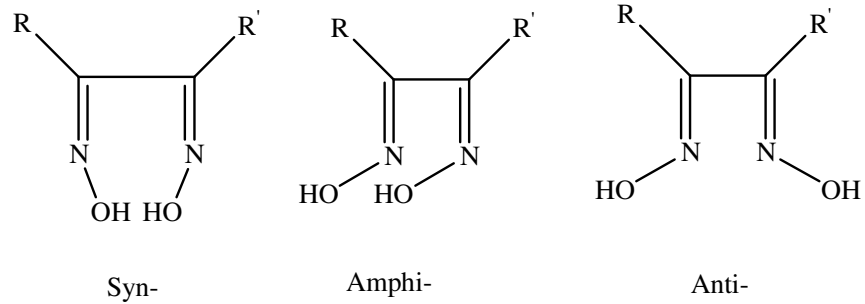


Şekil 2.1.2 *Syn*-benzaldoksim veya *Anti*-benzaldoksim



Şekil 2.1.3 Syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim

α -dioksimlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.1.4).



Şekil 2.1.4 Vic-dioksimlerin izomerleri

Genellikle oksim konfigürasyonlarında *anti*-formu, *amphi*-formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görülür. Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. *Amphi* ve *syn* formları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben *anti*-formuna dönüşebilmektedirler [6].

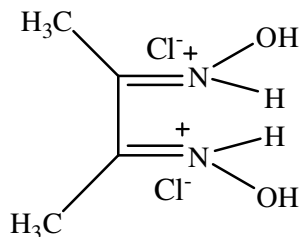
Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı form olan *anti*-formu izole edilebilmiştir [57]. *Anti*-formlarda erime noktaları, *amphi*- ve *syn*- formlarına göre daha yüksektir. Örneğin; benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde *anti*-benzildioksim için 273 °C, *syn*-benzildioksim için 206 °C ve *amphi*-benzildioksim için 166 °C olarak bulunmuştur. Karbon atomuna asimetrik grupların bağlanması ile oluşan geometrik

izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine de neden olur. Örneğin; *anti*-formlar, *amphi*-formlara göre daha asidiktir.

2. 2 Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, suda az çözünen ve erime sıcaklıklarında bozunan maddelerdir. Oksimler içerisinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucudur.

Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözümler ve H₂O ile çökerler. α -Dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. Glioksimde pKa = 10,7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler. Amid oksimlerde, molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir [58]. Oksimler, çift bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterirler. Hidroksil grubu amin grubundan 10 kat daha az baziktir. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözümler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 2.2.1'de DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" gösterilmektedir.



Şekil 2.2.1 Dimetilglioksimin hidroklorür tuzu

Oksimlerin IR spektrumlarında; 3600-3400 cm⁻¹'de O-H gerilimi, 1600-1665 cm⁻¹'de C=N gerilme absorpsiyonu, 940-885 cm⁻¹'de N-O gerilme absorpsiyon bandları görülür [58, 59].

Vic-dioksimlerde O-H gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme titreşimleri, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur [60, 61]. Kloroglioksim, dikloroglioksimler [62] ve *p*-tolilkloroglioksim [12] ve metal kompleksleri, yüzyıla yaklaşan bir süredir ilgi odağı olmuştur. Gerek bazı komplekslerin biyolojik sistemlerle olan ilişkisi, gerekse *anti*-dioksimlerin analitik amaçla kullanılabilirliği ilginin canlı kalışının sebepleridir [63].

Dimetilglioksimin B₁₂ vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabilceği anlaşıldıktan sonra *vic*-dioksimlere olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu oksimin Co(III)

kompleksi ilk defa 1907 yılında Tschugaev tarafından izole edilmiş, daha sonra yapılan çalışmalarda oktahedral yapıdaki bu komplekslerin dimetilglioksim molekülündeki dört azot ile birlikte eksenel doğrultuda bir ligand (piridin, trifenil, fosfin vs.) ve bir halojen ile koordinasyon bağı oluşturduğu anlaşılmıştır [64, 65].

Farklı donör grupların monoksim, *vic*-dioksim, amino glioksim, *p*-tolilglioksim ve fenil glioksimler üzerindeki etkileri incelemek amacıyla değişik ligandlar sentezlenmiş ve bunların metal kompleksleri izole edilmiştir [66, 67].

2.3 Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirlerine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon (kırınım) çalışmaları ile birçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. Ayrıca oksimlerin yapılarını aydınlatmada IR ve ¹H-NMR spektrumları da geniş ölçüde yardımcı olurlar.

Aldoksimler ve ketoksimler için IR spektroskopisindeki karakteristik bandlar 3300-3130 cm⁻¹ de ν (O-H), 1660-1600 cm⁻¹ de ν (C=N), 1000-930 cm⁻¹ de ν (N-O) titreşimlerine aittir. Seyreltik çözelti halinde IR spektrumu alındığında oksimin (O-H) grubuna ait gerilme titreşimleri (O-H) grubunun serbest olması sebebiyle 3600-3500 cm⁻¹ aralığında gözlenir. *Vic*-dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür (Şekil 2.1.4). Örneğin; *anti*-dioksimlerde (OH) grupları birbirlerine zıt doğrultularda yönelmişlerdir ve *amphi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunmaktadır [68].

Doymuş, konjuge olmayan oksimlerde ν (C=N) bandı 1685-1650 cm⁻¹ de görülürse de *vic*-dioksimlerde söz konusu band 1600 cm⁻¹ yakınlarına kadar kayabilir. *Anti*-glioksimlerde ν (C=N) titreşiminin 1620 cm⁻¹ civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıya sahip olmalarından ileri gelmektedir.

Vic-dioksimlerde ν (N-O) bandı 970-925 cm⁻¹ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir [69]. N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimlerde 952 cm⁻¹, *anti*-klorglioksimlerde 978 cm⁻¹, *anti*-diklorglioksimlerde 1000 cm⁻¹ dir [68].

¹H-NMR spektrumlarında oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı substitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen (O-H) kimyasal kaymaları 11.0-10.0 ppm arasında değerler olarak ölçülmüştür.

Vic-dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında $^1\text{H-NMR}$ spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde (O-H·M) oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak substitue olmamış *vic*-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir.

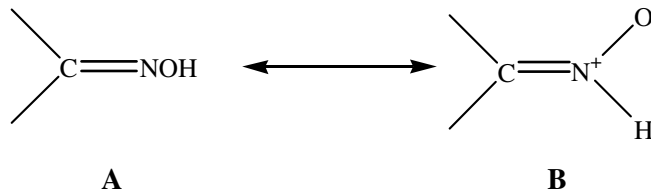
Gliksimler alkol, su gibi çözücülerde UV spektrumunda 230 nm civarında tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH'ına bağlıdır. Eğer pH=7 den büyükse 230 nm'deki molar absorptivite azalır ve 280 nm'de yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde gliksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır. Ayrıca *amphi*-klorogliksim asitle muamele edilirse *anti*-formuna dönüşmektedir [70].

Oksimlerin *s-cis* formları genellikle aynı dalga boyunda *s-trans* formuna göre daha az intensite gösterirler [71]. Yalnızca metil gliksimler, gliksimlere nazaran daha düşük dalga boylarında absorpsiyon yaparlar.

Alkil substitue gliksimler 0,1 N NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında dayanıklıdır, fakat bu durum zamana bağlı olarak değişir. *Anti*-klorogliksim durumunda bu değişiklik küçük bir değişiklikle kendini gösterir. Fakat *amphi* izomer halinde tüm spektrum hemen hemen bütünüyle değişir. 2,5 saat sonunda *anti*-klorogliksim spektrumuyla aynı hale gelir. 0,1 N NaOH çözeltisindeki *anti*-klorogliksim zamana bağlı olarak yavaşça azalan bir spektrum verir [72].

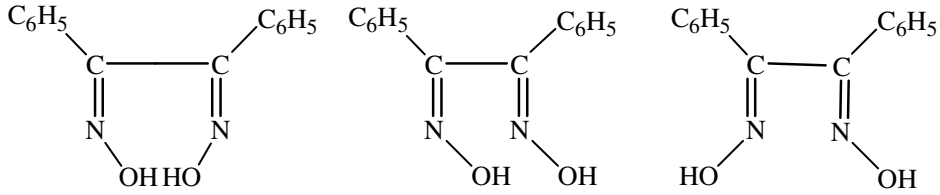
2. 4 Oksimlerin Geometrik İzomerleri

Oksimler, Şekil 2.4.1'de görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



Şekil 2.4.1 Oksimlerin denge hali

O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray ışını kırınımı çalışması Şekil B'nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzil dioksimin stereoizomeri için bu özellik Şekil 2.4.2.'de gösterilmiştir.



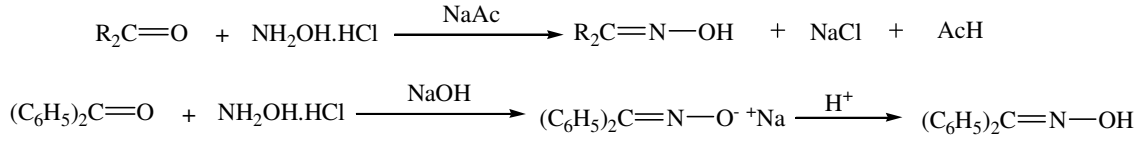
Şekil 2.4.2 Benzildioksimin stereoizomerleri

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monoksım, furilmonoksım, furildioksım ve bunların izomerlerinin DMG içindeki dimetilmonoksımın ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında İTK (ince tabaka kromatografisi) başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Böylece 2,2-dipridiloksımilerin'in çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır. Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürde rastlanan en önemli husus, farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir. *Syn*- ve *amphi*-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*-izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar.

2. 5 Oksimlerin Eldesi

2. 5. 1 Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan

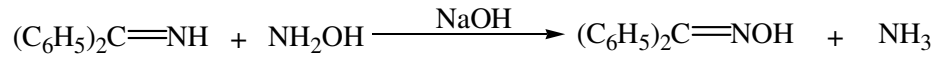
Eskiden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 2.5.1'de gösterilmektedir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır.



Şekil 2.5.1 Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları

2. 5. 2 Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

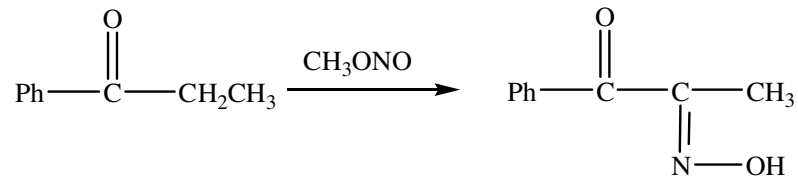
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Şekil 2.5.2.) [73].



Şekil 2.5.2 Ketiminlerden oksim eldesi

2. 5. 3 Nitrolama yöntemiyle

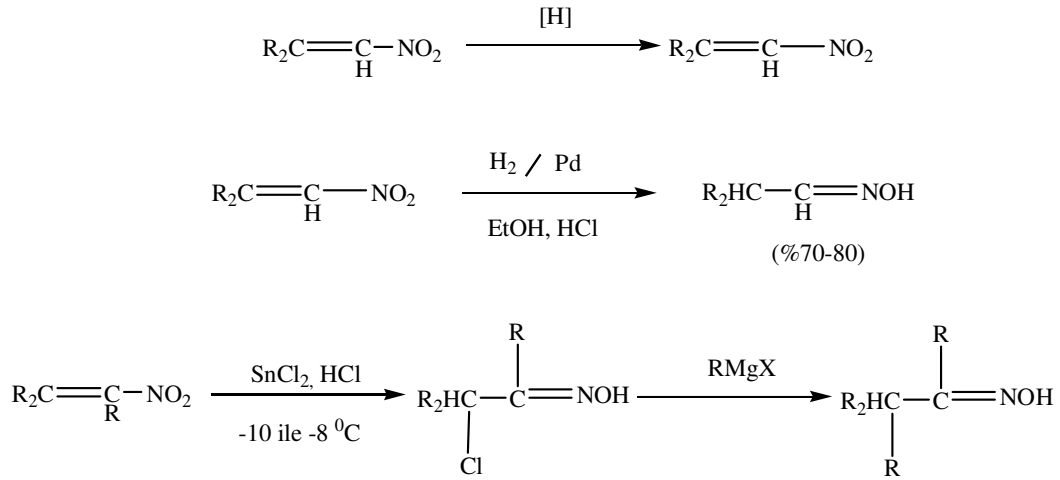
Şekil 2.5.3.'te gösterilen bu yolla ketonlardan α -ketoksim'lerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 2.5.3 Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi

2. 5. 4 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden

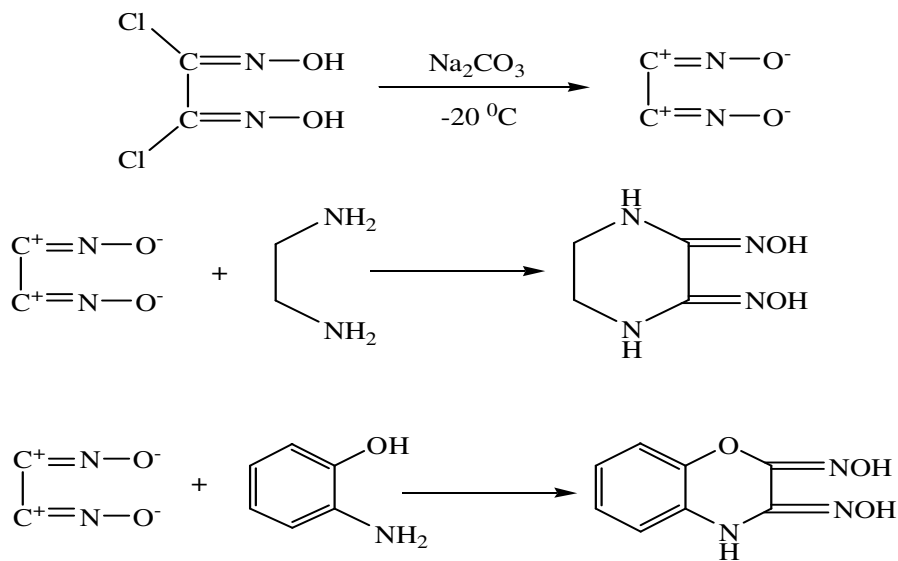
İndirgenme işleminde kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 2.5.4.'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5.4 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

2. 5. 5 Disiyani-di-N-oksit katılmasıyla

Bu yöntem, dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yöntemdir. Her ne kadar siyanojen-di-N-oksit ile ilk olarak 1911 yılında çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Grundman ve arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere siyanojen-di-N-oksit katılmasından sübtitüe amin oksimler elde edilmiştir [74]. Siyanojen-di-N-oksit'in etilendiamin ve o-aminofenol arasındaki reaksiyon Şekil 2.5.5.'te gösterilmektedir.



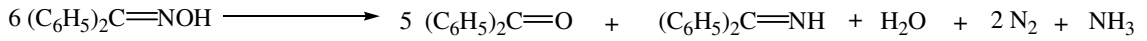
Şekil 2.5.5 Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi

Bu reaksiyonlar diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C'nin altında 1 N Na₂CO₃ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin -10 °C'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir.

2. 6 Oksimlerin Reaksiyonları

2. 6. 1 Isı ve ışık etkisi ile reaksiyonları

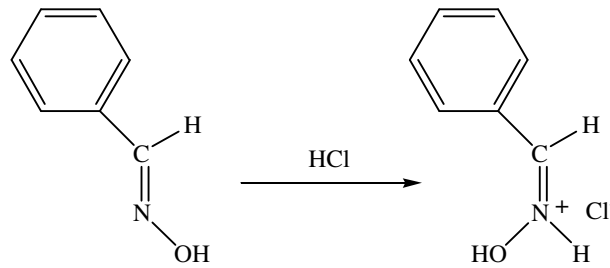
Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıkta bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelir (Şekil 2.6.1). Şiddetli ısıtma sonucu benzofenonoksim, benzofenon ve imine ayrışırlar [75, 76].



Şekil 2.6.1 Oksimlerin ısı etkisiyle ayrışması

2. 6. 2 Asitlerle reaksiyonu

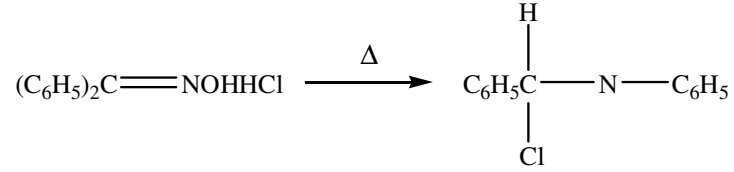
Oksimler, kuvvetli mineral asitler ile tuzlarını oluştururlar. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Oksimlerin izomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. Aldoksimlerin *syn*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürleri oluşur (Şekil 2.6.2) [77, 78].



Şekil 2.6.2 Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonları

Oksimlerin HCl ile oluşturdukları hidroklorür tuzları ısıtıldıklarında Beckman çevrilmesine uğrarlar (Bkz. 2.6.8). Başlangıçta reaksiyon oldukça yavaş ilerlerken sonra kendiliğinden hızlanarak imidoilklorürleri oluşturur. Bu imidoilklorürler oksim fazlası ile tekrar

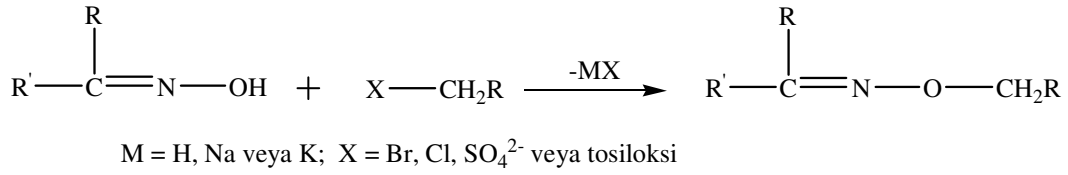
reaksiyona girerek oksim esterlerini oluştur (Şekil 2.6.3). BF_3 , AlCl_3 , gibi Lewis asitleri Beckman çevrilmesini hızlandırır [75].



Şekil 2.6.3 Oksimlerin hidroklorür tuzlarının ısıtılmaları reaksiyonu

2. 6. 3 Sübstitüsyon reaksiyonları

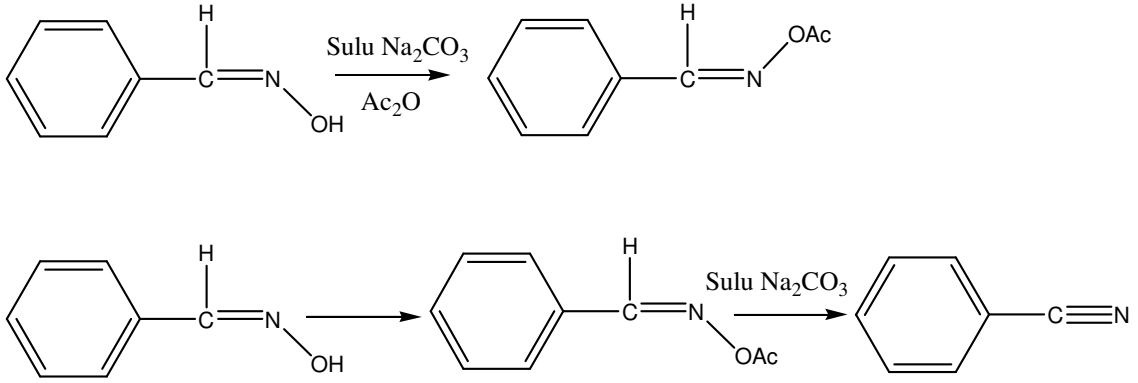
Oksimler polar ve alkali ortamlarda alkil halojenürler, alkil sülfatlar, veya tosilatlarla reaksiyona girerek oksim eterleri meydana getirirler (Şekil 2.6.4) [79, 80-82].



Şekil 2.6.4 Oksimlerden oksim eterlerin oluşum reaksiyonu

Oksimler, açılme reaktifleri ile de reaksiyona girerek açıl türevlerini oluştururlar. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü O-açıl yapısındadır.

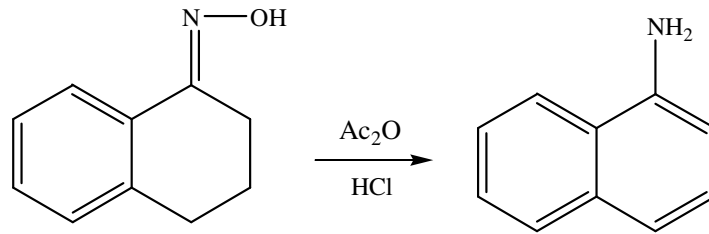
Farklı geometrik izomeriyeye sahip oksimler, farklı izomerik açıl türevlerini verirler. *Syn* izomerinin açıl türevi, zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen, *anti* izomerinin açıl türevi nitril oluşturur (Şekil 2.6.5) [8].



Ac; Açıl Grubu

Şekil 2.6.5 Açıl türevlerinin oluşum reaksiyonu

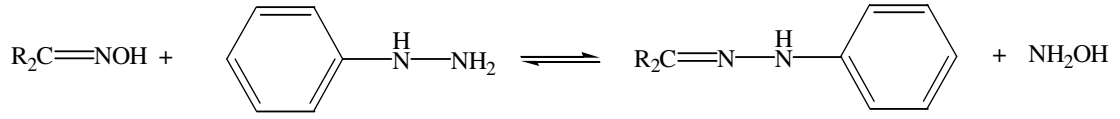
Yine asidik ortamda açilleme reaktifleri ile muamele edilen sikloheksanon oksimler çok kademeli dehidratasyona uğrayarak aromatik aminleri verirler. Bu reaksiyon Semmler-Volf aromatisasyonu olarak bilinmektedir (Şekil 2.6.6).



Şekil 2.6.6 Semmler-Volf aromatisasyonu

2. 6. 4 Nükleofillerle reaksiyonları

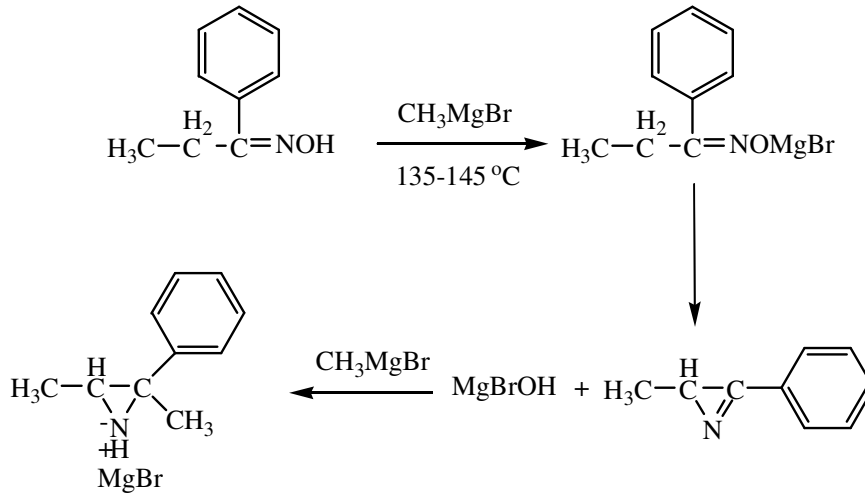
Oksimler çeşitli tipteki nükleofiller ile reaksiyon verirler. Reaksiyonun ilk basamağında oksim grubuna nükleofilik saldırı söz konusudur. Fenil hidrazin gibi reaktifler ile oksimlerin tamamı bir denge reaksiyonuna girerler. Bu reaktiflerin fazlası kullanıldığında denge son bulur [75]. Alifatik monoksimlerin fenilhidrazin ile reaksiyonu Şekil 2.6.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.6.7 Aldoksimlerle fenil hidrazin reaksiyonu

2. 6. 5 Grignard reaktifleriyle reaksiyonu

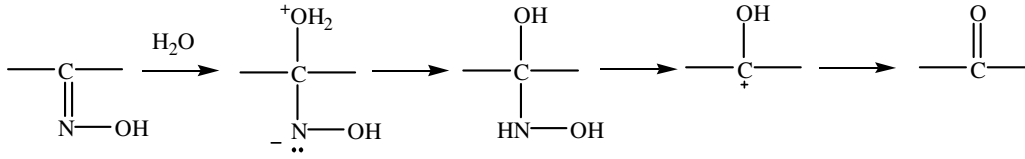
Benzaldoksimler, Grignard reaktifleriyle reaksiyona girerek çevrilme ürünlerini verirler. Bu yöntemle bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevleri elde edilebilmiştir (Şekil 2.6.8) [75].



Şekil 2.6.8 Oksimlerin grignard reaktifleriyle reaksiyonu

2. 6. 6 Hidroliz reaksiyonları

Oksimler çift bağdan hidroliz olarak uygun aldehit veya ketonları verirler. Karbon-azot çifte bağının hidrolizi, su katılımı ile başlar ve bunu azot grubunun eliminasyonu takip eder (Şekil 2.6.9) [79].



Şekil 2.6.9 Hidroliz reaksiyonu

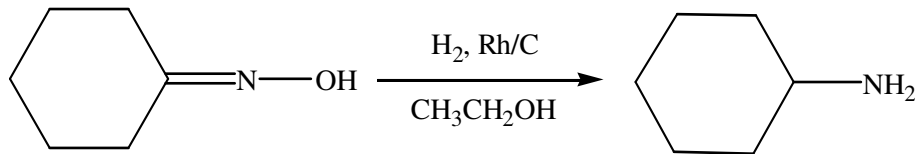
Bu reaksiyonda, reaksiyonun kademelerinin sırası ve hangi kademenin hız belirleyici olduğu, ortamın asidik ya da bazik olması veya diğer şartlara bağlı olarak değişir. Asidik ve bazik katalizörlerin yanı sıra talyum(III) nitrat, asetik asit/titan(III) klorür çözeltisi, sodyum bisülfid çözeltisi, demir pentakarbonil/bortriflorür, izopropilalkol/alüminyum-izopropoksit, kurşun tetraasetat, seryum(IV) iyonları gibi diğer ajanlar da oksimlerin aldehit ve ketonlara hidrolizinde kullanılırlar [79].

Ortama, genellikle açığa çıkan hidroksilaminle birleşebilecek aktif bir aldehit eklenir. Bu amaçla formaldehit sıklıkla kullanılır; levulinik asit de önerilen diğer bir reaktiftir [79, 83].

2. 6. 7 İndirgenme reaksiyonları

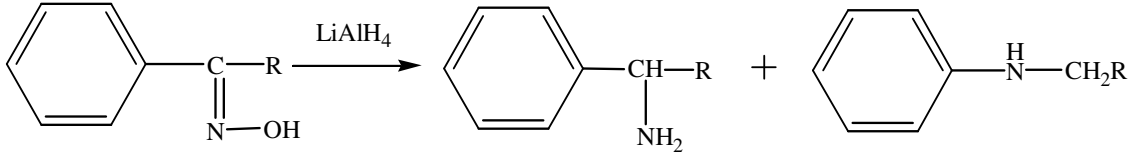
Farmasötik ve fizyolojik önemleri nedeniyle amin grubu taşıyan bileşiklerin stereo spesifik sentezlerine artan ihtiyaç nedeniyle, oksimlerin indirgenme ve özellikle de stereo spesifik indirgenme üzerinde literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır [84].

Bir oksim bileşiğinin indirgenmesi ile bir primer amin oluşur (Şekil 2.6.10). Bu tepkimeler katalitik hidrojenleme ile veya LiAlH₄ kullanılarak yapılabilir. Oksimler, kalay klorür ve kuru HCl, raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H₂, LiAlH₄, gibi indirgenme reaktifleri ile indirgenebilirler.



Şekil 2.6.10 İndirgenme reaksiyonları

Bazı oksimlerin, özellikle de aromatik oksimlerin indirgenmesi sonucu meydana gelen çevrilme reaksiyonu (Bkz. Şekil 2.6.14) nedeniyle primer aminlerin yanı sıra sekonder aminler de oluşur (Şekil 2.6.11) [85].



Şekil 2.6.11 Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonu

Aromatik halkada elektron salan sübstitüentler varsa, oluşan sekonder amin oranının arttığı bildirilmektedir. Ayrıca lityum alüminyum hidrürle beraber alüminyum klorür kullanılması, sekonder amin oluşumunu artırmaktadır [86].

Bir grup araştırmacı, sikloheksanon oksimi, nikel klorür veya molibden trioksidin sodyum borhidrür ile kombinasyonunu kullanarak indirgenmişler; sodyum borohidrür-nikel klorür ile aksiyal, sodyum borhidrür-molibden trioksit ile ekvatoryal pozisyonda bulunan aminler elde etmişlerdir [84].

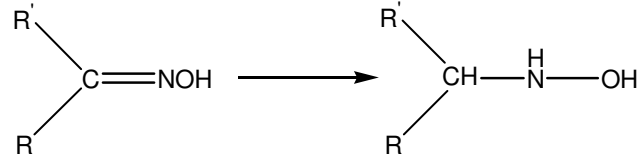
Oksimlerin enantiyoselektif indirgenme, ekme mayası veya çeşitli kiral hidrojenasyon katalizörleri kullanılarak başarıyla yapılabilmektedir [85, 87, 88]. Örneğin; Itsuno ve arkadaşları [88], oksim eterlerin indirgenmesinde boranla birlikte kiral aminoalkollerini kullanarak %99'dan fazla verimle saf enantiyomerleri elde etmişlerdir.

Aromatik oksimler, borohidrür adsorbe ettirilmiş iyon değiştirici reçine-nikel asetat sisteminde, metanol içinde yüksek verimle aminlere indirgenir. Süzme ve çözücünün uçurulması ile saf ürün izole edilebilmesi bu yöntemin avantajlarından [89].

Katalitik hidrojenasyon da oksimlerin indirgenme için kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu amaçla, bakır-karbon, palladyum-karbon [90], raney-nikel [91, 92], magnezyum-amonyum asetat [93] gibi ajanların yanı sıra çinko-asetik asit de indirgenmede kullanılan bir başka reaktiftir [79].

Oksimler genellikle aminlere indirgenmekle birlikte, bir diğer indirgenme ürünleri de hidroksilaminlerdir [79]. İndirgenme, basit bir katılım reaksiyonudur (Şekil 2.6.12).

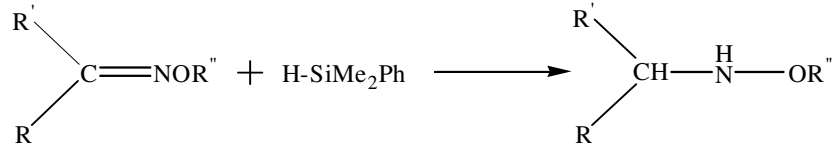
Bu amaçla boran [79, 94, 95] ve sodyumsiyanoborhidrür [96, 97] kullanılabileceği gibi, sodyum borhidrür ve karboksilik asitlerde kullanılabilir. Gribble ve arkadaşları [97], yaptıkları bir çalışmada, sikloheksanon oksimin sodyum borhidrür ve asetik asit ile oda ısısında %63 verimle N-sikloheksilhidroksilamini verdiğini, sodyumsiyanoborhidrür kullanıldığında ise verimin %81'e yükseldiğini bildirmişlerdir.



Şekil 2.6.12 Hidroksilamin oluşum reaksiyonu

Ketoksimler, piridin-boran ile %74-92 verimle hidroksilaminleri verirler. Bu reaktif ile oksim molekülü üzerinde bulunan ester, nitril, nitro, amid, ve halojen gibi diğer fonksiyonel gruplar indirgenmezler [96, 98].

Ketoksimler, hidrosilan/ H^+ [$\text{HSiMe}_2\text{Ph}/\text{CF}_3\text{COOH}$] reaktifiyle indirgenerek hidroksilaminleri verirler, reaksiyon stereo spesifiktir (Şekil 2.6.13) [99].

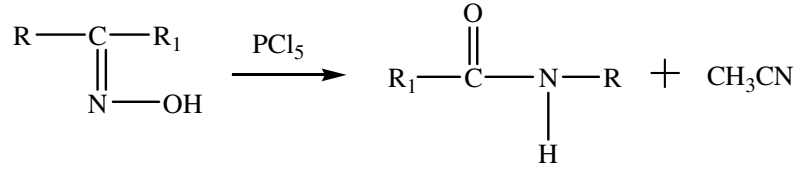


Şekil 2.6.13 Ketoksimlerin indirgenme reaksiyonu

Oksimlerin redüktif deoksimasyonu ketonları verir. Bu amaçla bortriflorür, demirpentakarbonil, krom asetat ve lityum alüminyum hidrür-hekzametilfosforamid gibi reaktifler kullanılır [100]. Lityum alüminyum hidrür ile reaksiyonunda mekanizma tam olarak bilinmemekle beraber, hekzametilfosforamidin lityum katyonuyla kompleks oluşturarak reaksiyonda rol oynadığı düşünülmektedir [101].

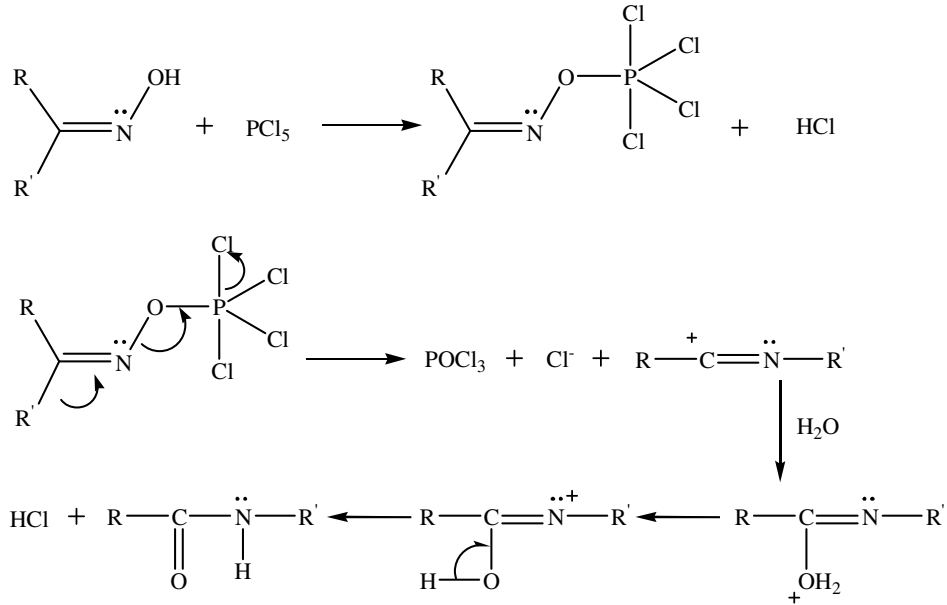
2.6.8 Çevrilme reaksiyonları

Oksimler fosforpentaklorür, derişik sülfürik asit, asetik asit, asetik anhidrit ve polifosforik asit gibi reaktiflerle muamele edildiğinde süstitüe amidlere çevrilir ve reaksiyon "Beckmann Çevrilmesi" olarak isimlendirilir (Şekil 2.6.14) [79, 102].



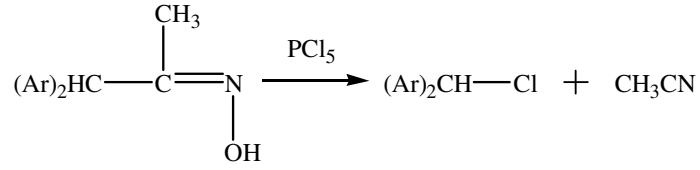
Şekil 2.6.14 Beckmann çevrilmesi

Mekanizmada ilk adım hidroksil grubunun daha iyi ayrılabilir bir gruba çevrilebilmesidir. Fosfor pentaklorür gibi ajanlar hidroksil grubunu ester grubuna çevirerek ayrılmasını sağlarlar (Şekil 2.6.15) [79].



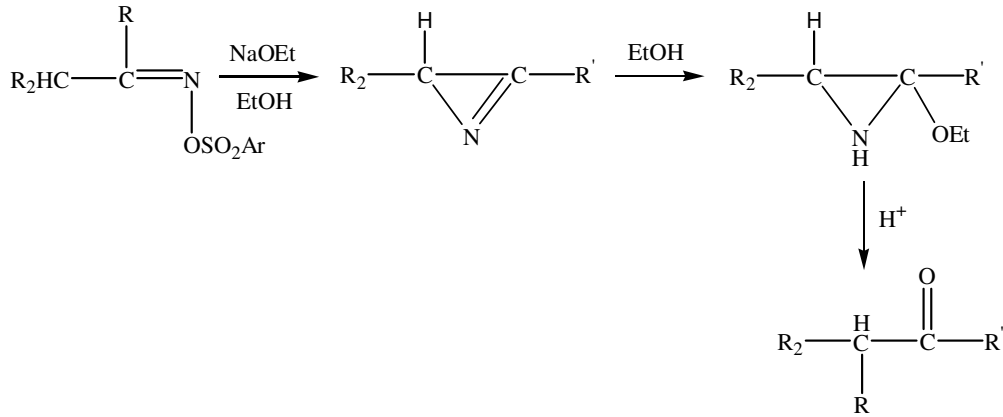
Şekil 2.6.15 Beckmann çevrilmesinin mekanizması

Bazı oksimler, özellikle parçalanmaya uygun yapıya sahip ketoksimler proton veya Lewis asidinin etkisiyle, Beckmann çevrilmesine benzer bir mekanizma ile nitrillere dönüşürler (Şekil 2.6.16) [79]. Bu reaksiyon "anormal" veya "2. derece Beckmann çevrilmesi" olarak isimlendirilir. Mekanizmanın önce bir çevrilme, sonra bir parçalanma olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.6.16 2. Derece Beckmann çevrilmesi

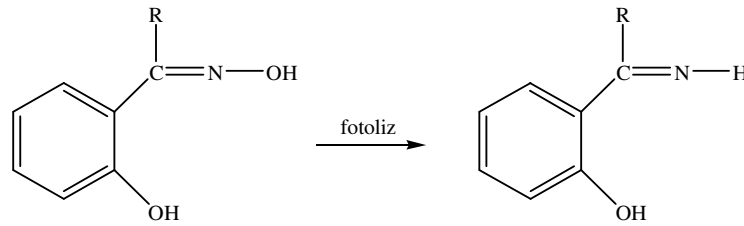
Neber reaksiyonu olarak bilinen bir reaksiyonda *o*-sülfonil oksimler, kuvvetli bir baz ile muamele edildiğinde önce siklodehidratasyon sonucu aziridinleri, daha sonra baz ile muamele edildiğinde hidroliz sonucu α -amino ketonlar veya bunların asetallerini verirler (Şekil 2.6.17) [103].



Şekil 2.6.17 Neber çevrilmesi

2. 6. 9 Ketimin oluşumu

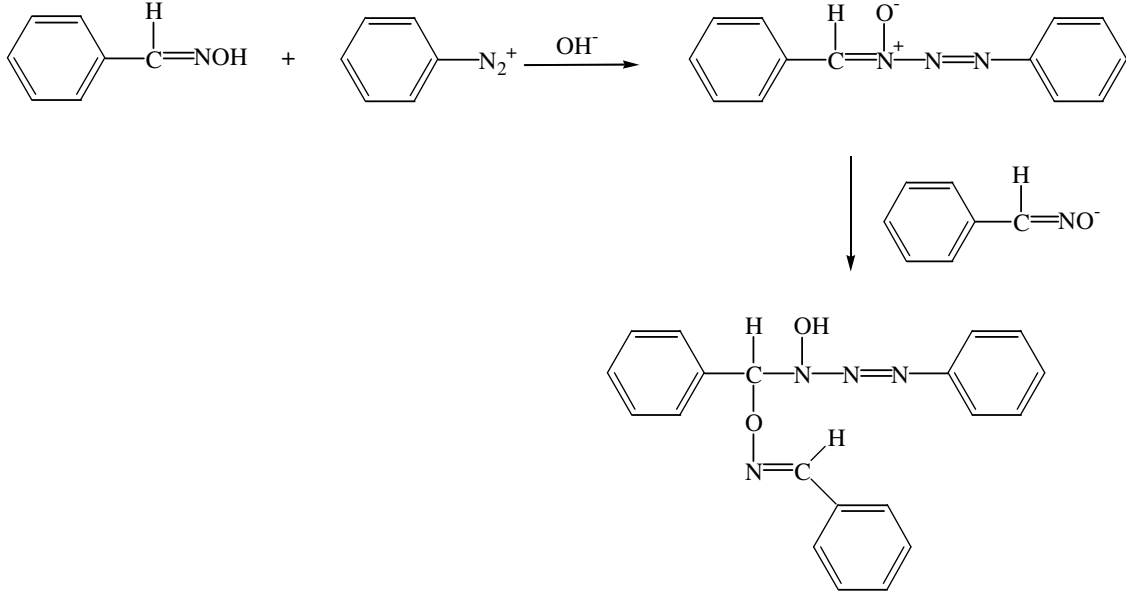
Aromatik ketoksimlerden fotokimyasal yolla ketimin oluşur; oksimlerin açıl türevleri de bu reaksiyonu verirler (Şekil 2.6.18) [104].



Şekil 2.6.18 Ketimin oluşum reaksiyonu

2. 6. 10 Diazonyum kenetlenme reaksiyonu

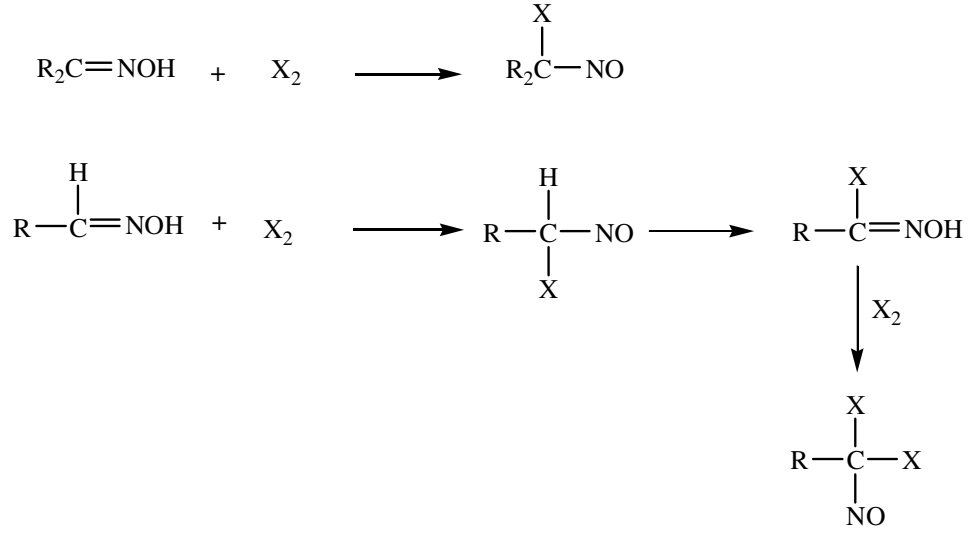
Bazik çözeltilerde kararlı olan diazonyum bileşikleri oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu Şekil 2.6.19'de gösterilmektedir.



Şekil 2.6.19 Diazonyum kenetlenme reaksiyonu

2. 6. 11 Oksimlerin halojenlerle reaksiyonları

Oksimlerin, halojenler ile reaksiyonlarında halojenler direkt olarak oksim karbonuna etki eder. Ketoksimlerin, halojenlerle yaptıkları reaksiyon halonitroso bileşikleri meydana getirirken, aldoksimlerin halojenler ile yaptıkları reaksiyon dihalonitroso bileşiğini oluşturur (Şekil 2.6.20) [83].



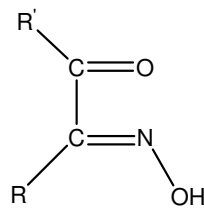
Şekil 2.6.20 Oksimlerin halojenler ile reaksiyonu

2.7 Çeşitli Oksim Ligandları

2.7.1 Monooksimler

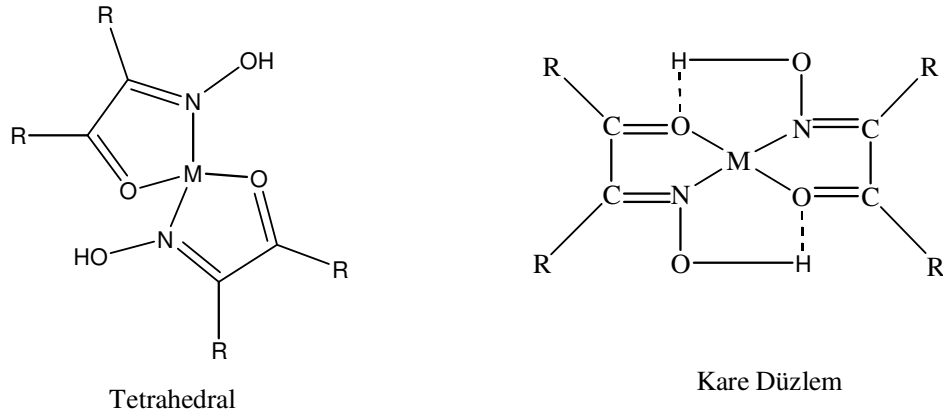
2.7.1.1 Karbonil oksimler

Bu bileşikler komşu karbon üzerinde oksim karbonili bulundururlar (Şekil 2.7.1.1) [105, 106].



Şekil 2.7.1.1 Karbonil oksimler

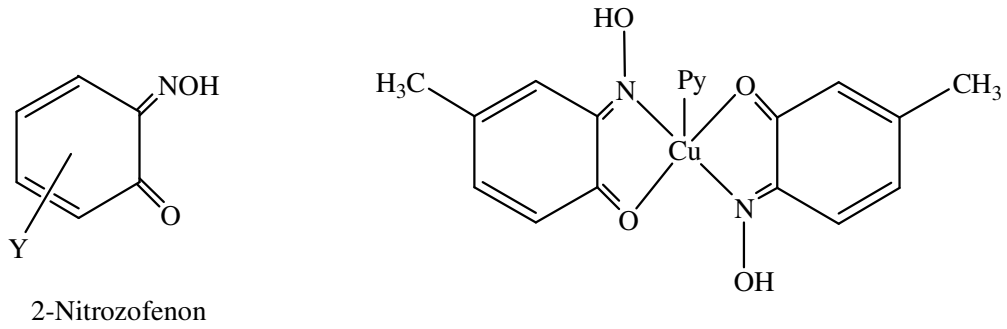
Karbonil oksimler geçiş metalleri ile $(\text{LH})_2\text{M}$ şeklinde kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler genellikle kare düzlem veya tetrahedral yapıdadır (Şekil 2.7.1.2).



Şekil 2.7.1.2 Karbonil oksimlerin kompleks izomerleri

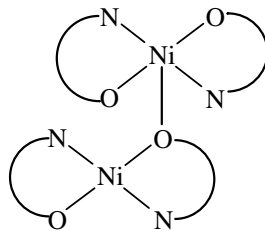
2. 7. 1. 2 Nitrozofenonlar (Guinonmonooksimler)

Halkalı yapıda olan nitrozofenonlar Cu(II) ile tetrahedral yapıda bileşikler oluşturur. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan kompleks kare piramidal yapıdadır (Şekil 2.7.1.3) [105].



Şekil 2.7.1.3 Nitrozofenonların Cu(II) kompleksi

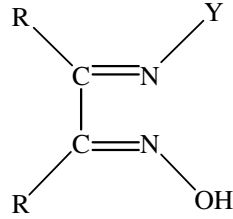
Ni(II) ile dimerik yapıda kompleks oluşturur (Şekil 2.7.1.4) [105].



Şekil 2.7.1.4 Nitrozofenonların Ni(II) kompleksi

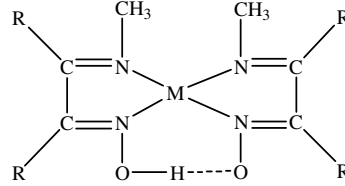
2.7.1.3 İminoksimler

İminoksimler içerdikleri verici (donör) grup sayısına bağlı olarak metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar (Şekil 2.7.1.5). Bağlanma imin üzerindeki Y grubuna göre değişiklik gösterir [105, 107].



Şekil 2.7.1.5 İminoksim ligandı

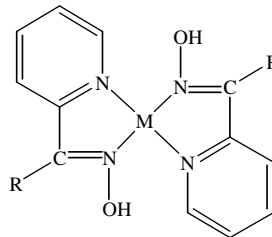
Molekülde $Y = CH_3$ ise ligand iki dişli olarak davranır ve metal atomuna N üzerinden bağlanır (Şekil 2.7.1.6) [105, 108].



Şekil 2.7.1.6 İminoksim kompleksi

2.7.1.4 Pridinoksimler

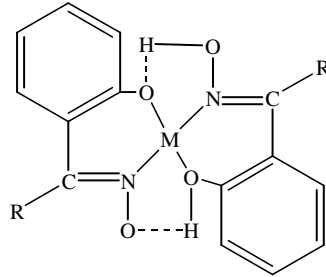
Bu tür ligandlarda metale bağlanma halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Şekil 2.7.1.7) [105].



Şekil 2.7.1.7 Pridinoksimler kompleksi

2. 7. 1. 5 Hidroksioksimler

İki dişli olarak davranan bu oksimler, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Şekil 2.7.1.8) [105].

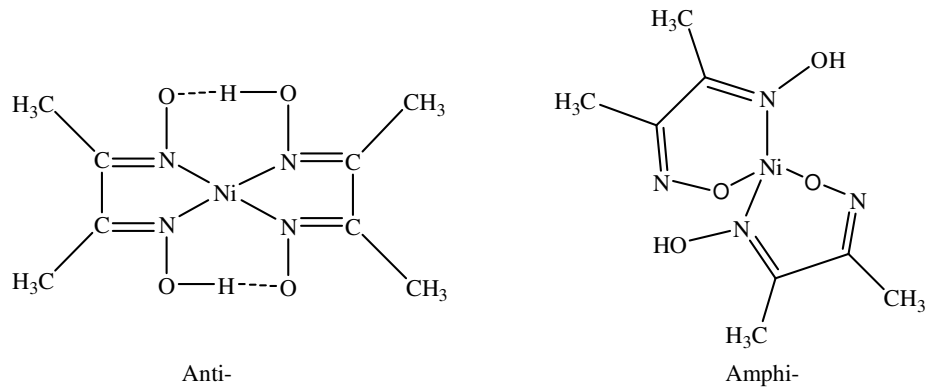


Şekil 2.7.1.8 Hidroksioksim kompleksi

2. 7. 2 Dioksimler

Dioksimler; yapılarında iki tane "-C=NOH" grubu bulduran bileşiklerdir. Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin *anti* veya *amphi* durumunda olmasına göre farklı veya aynı verici atomlar üzerinden gerçekleşebilir.

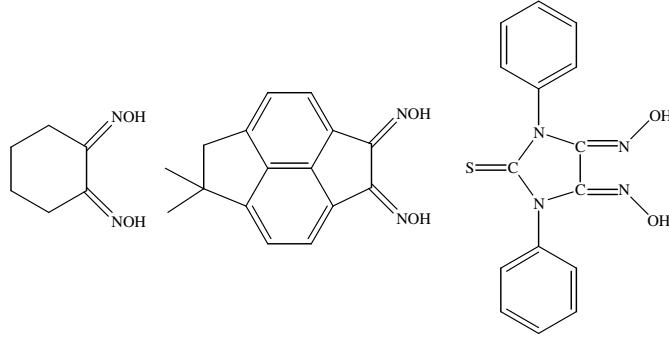
Ligandların *anti* formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri genellikle kırmızı renkli ve kare düzlemdir. *Amphi*-dioksimlerden sentezlenen Ni(II) de metale N ve O atomları üzerinden bağlanır ve sarı-yeşil renkte kompleks oluşturur. Dioksimler üzerine çalışmalar 1905 yılında Tschugaff'ın nikeldimetilglioksimi sentezlemesi ile başlamıştır (Şekil 2.7.2.1) [107, 109].



Şekil 2.7.2.1 Nikeldimetilglioksimi kompleksleri

2. 7. 2. 1 Halkasal dioksimler

Bunlar doğrudan halka üzerinde birbirlerine komşu iki tane oksim grubu bulunduran bileşiklerdir (Şekil 2.7.2.2) [110].



Şekil 2.7.2.2 Halkasal dioksim ligandları

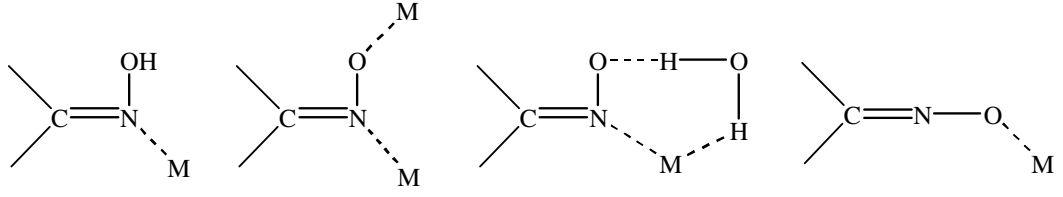
2. 7. 2. 2 Halkasal olmayan dioksimler

Bu bileşikler monokloroglioksim ve dikloroglioksimin NH_2 , SH gibi grupları içeren bileşiklerle etkileşiminden elde edilebilirler. Dikloroglioksimden elde edilen oksim ligandları simetrik yapıya sahiptir. NH_2 , SH gibi grupları içeren bileşikler siyanogen-di-N-oksit ile katılma reaksiyonu vererek simetrik oksimleri oluşturur [109, 111].

2. 8 Oksimlerin Kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve *vic*-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. *Vic*-dioksimler ve çeşitli metallerle vermiş oldukları şelat bileşikleri üzerinde literatürlerde oldukça fazla çalışma görülür. 1905 yılında Tschugaev tarafından nikel dimetil glioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir.

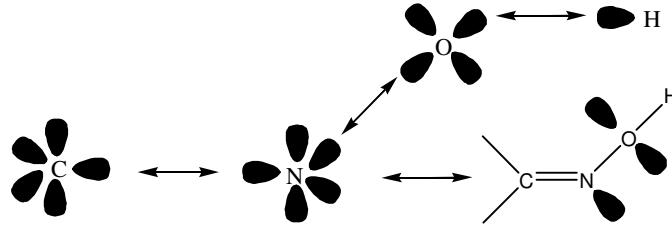
Mono oksimlerde, ligand olarak davranan oksim grubunun azot ya da oksijen üzerinden veya her iki atom üzerinden bağ yapması sonucu değişik dört olasılıkla kompleks oluşturdukları bilinmektedir [112].



Şekil 2.8.1 Monooksım komplekslerinde bağ tipleri

Dioksımlerde ise oksımato grubu ($=N-O^-$), iki metal iyonu arasında azot ve deprotonize oksijen üzerinde köprü oluşturarak bi ve trinükleer kompleksler vermektedir (Şekil 2.8.1.).

Bir çok *vic*-dioksım metal kompleksinin yapısı X-ışını yöntemi ile kesin olarak belirlenmiştir. Bunların pek çoğunda iki dioksım molekülündeki 4N atomu ile koordinasyon yapan metal iyonu aynı düzlemedir ve oluşan iki hidrojen köprüsü sayesinde kompleks daha kararlı hale gelmiştir. Bu yapının ideal olarak D_{2h} simetrisinde olması gerekirse de gerçekte moleküllerde hafif bozulmalar mevcuttur.

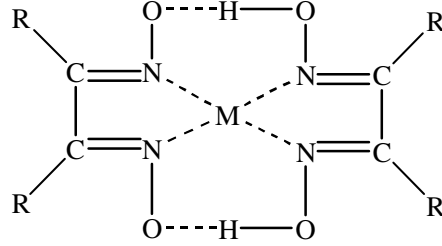


Şekil 2.8.2 Oksımlerin Yapısı

Geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksımlerin yapısı Şekil 2.8.2.'de görüldüğü gibidir, sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir.

Geçiş metalleri bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumunu sağlar. Oksımlerin stereokimyası, oksım komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkidir. Oksimin *anti*, *amphi*, ve *syn* izomerlerinin kompleks bileşikleri, yapısal olarak birbirinden farklıdır. *Anti* oksım kompleksleri, *amphi* ve *syn* oksım komplekslerine göre daha kararlıdır. Özellikle *anti* dioksımlerin Ni(II) kompleksleri kırmızı renklidir. *Amphi* oksım

kompleksleri *anti*'ye nazaran daha az kararlı ve Ni(II) kompleksleri ise sarımsı yeşil renklidir. Genellikle uygun koşullarda *amphi* oksim kompleksleri kolaylıkla *anti* oksim komplekslerine dönüşürler.



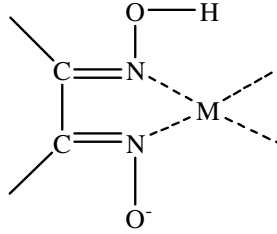
Şekil 2.8.3 Vic-dioksim-Metal Komplekslerinin Genel Gösterimi

Syn konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin geçiş metalleri ile kompleks bileşik vermediği sanılıyordu. Son yıllarda *syn* konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin de kompleks bileşikleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır. Günümüzde birçok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genellikle (Şekil 2.8.3) metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir. Oluşan moleküllerarası polar hidrojen köprüleri, kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller.

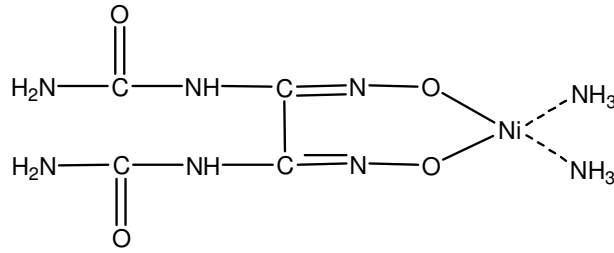
Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık X-ışını difraksiyon analizi ile 2,44 Å olarak bulunmuştur. Bu tür komplekslerin yapısındaki C=N ve N-O bağ uzunlukları sırayla 1,30 Å ve 1,34 Å dolayında sabit olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluklarının kompleks oluşumu sonucunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise değişmediği gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesini, C=N bağına ait frekansın da önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. *Anti*-dioksim komplekslerine H köprüsü oluşumu nedeniyle, ¹H-NMR spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar. Kare düzlemsel *vic*-dioksim komplekslerinde molekül içi hidrojen köprü bağının (O...O) uzunluğu 2,4 Å-2,67 Å arasında değişmektedir. Bu uzaklık 2,5 Å'un altında olduğunda hidrojen atomu, iki oksijen atomu arasında tam ortada bulunmaktadır. Mesafe 2,5 Å'un üzerinde ise hidrojen, oksijen atomlarından birine daha yakın olacak şekilde bulunur. Hidrojen köprü bağının uzunluğu metalik atomik çapına göre değişmektedir. Örneğin; uzaklık Ni < Pd < Pt sırasına göre artmaktadır.

Vic-dioksimler geçiş metalleriyle N ve O atomları üzerinden koordinasyona girdiklerinde koordinasyona katılmayan -OH grubu serbest ligandlarınkine yakın bir kayma gösterir. Bu tür kompleksler genellikle *amphi* dioksimlerde gözlenir.

Vic-dioksimlerin metallerle iç kompleks tuzları oluşumu sırasında Şekil 2.8.4.'te gösterildiği gibi oksim gruplarından biri asidik, diğeri bazik karakter gösterir. Ancak kompleks oluşumu sırasında N-M bağı yerine O-M bağının oluşması durumunda bu kural geçerli değildir. Örneğin; oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel komplekslerinin yapısı bu kurala uymaz (Şekil 2.8.5.).

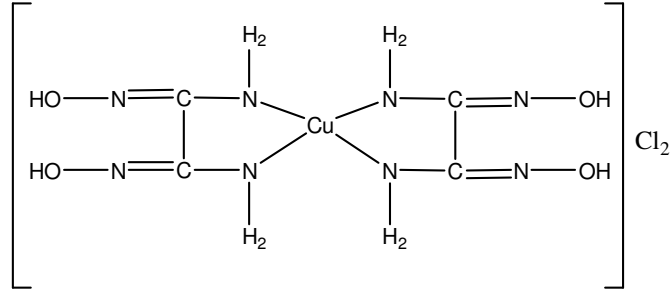


Şekil 2.8.4 *Vic*-dioksimlerin iç kompleks tuzları



Şekil 2.8.5 Oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel (II) kompleksi

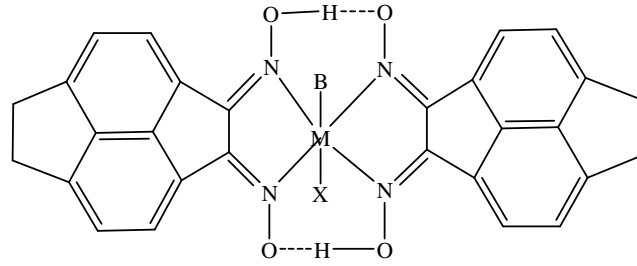
Diaminogliksim ligandında oksim grubunun yanı sıra -NH₂ karakterli atom içermesi, bu bileğin bakırla oksim azotu üzerinden değil, amino azotu üzerinden koordinasyona girmesine sebep olur. Şekil 2.8.6.'da gösterildiği gibi bir tetraamin bakır tuzu olması, bu bileşimin çok kararlı olmasını sağlar.



Şekil 2.8.6 Diaminoglioksim Cu(II) Kompleksi

2.9 Önceden Sentezlenen Kompleksler

Gül ve Bekaroğlu, yaptıkları bir çalışmada asenaftalin ile okzalil klorür bileşiklerini kullanarak alüminyum bromür katalizörlüğünde, Friedel-Crafts açılması ile 5, 6-dihidrosiklopent (f, g) asenaftalin-1, 2-dion bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu α -diketon'un dioksim türevleriyle 5, 6-dihidrosiklopent (f, g) asenaftalin-1, 2-dion dioksim yapısını sentezlemişlerdir (Şekil 2.9.1). Bu ligandın Co(III), Ni(II), Cd(II), Pd(II) ve Pt(II) geçiş metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapılarını elementel analiz, NMR, IR, UV-Vis. değerlerini kullanarak belirlemişlerdir [113].



X= Cl, CN, CH₃, H₂O, C₆H₅N

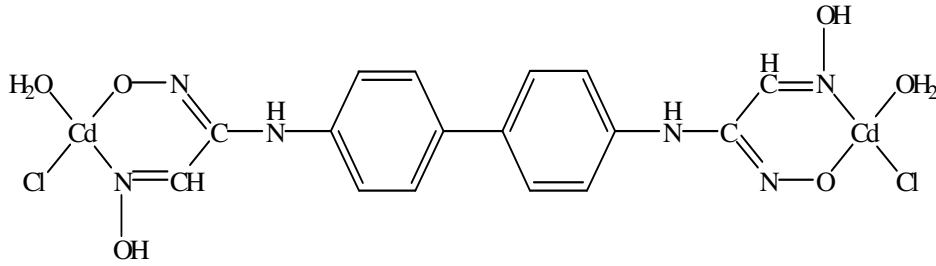
B=C₅H₅N, H₂O, (C₆H₅)₃P

Şekil 2.9.1 Gül ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen kompleksin yapısı

Bank ve Bekaroğlu, etanol içerisinde 1, 2-bis(*o*-aminofenilamino)etan, sodyum bikarbonat ve *anti*-dikloroglioksimden, dibenzo[*e,k*]-2, 3-bis(hidroksimino)-1, 4, 7, 10-tetraaza-2,

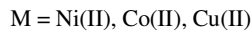
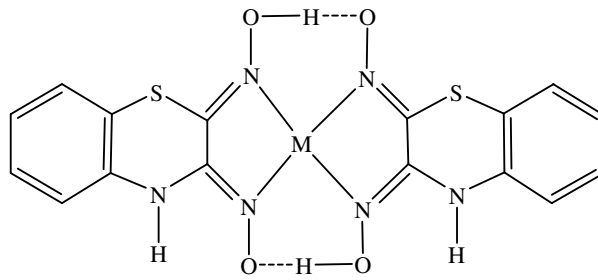
İrez ve Bekaroğlu, çeşitli süstitüe amino ve diaminoglioksim bileşiklerini N-(fenil)aminoglioksim, N-(1-naftil)aminoglioksim, N-(2-naftil)aminoglioksim, 1,1'-bifenil-4-amino-

4'-aminogliksim, 1,1-bifenil-4,4'-bis(aminogliksim), N,N'-bis(1-naftil)diaminogliksim, N,N'-bis(2-naftil)diaminogliksim sentezlendikten sonra Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve UO₂(VI) komplekslerini izole etmişlerdir. Bu yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, ¹H-NMR, IR, UV-Vis. spektral verileri temel alınarak aydınlatılmıştır. Aşağıda sentezlenen oksim bileşiklerinden 1, 1'-bifenil-4, 4'-bis(aminogliksim) bileşiğinin ve Cd(II) ile elde edilen kompleksin yapısı verilmiştir (Şekil 2.9.2) [114].



Şekil 2.9.2 İrez ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen Cd(II) kompleksinin yapısı

Gök ve Serin, *o*-aminotiyofenol ile di-siyan-di-N-oksitin -10°C'de Na₂CO₃'lü ortamda etkileştirilmesi ile 2,3-bis(hidroksimino)-2,3-dihidro-4H-1,4-benzotiazin adlı *vic*-dioksim ligandını sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu ligandın *amphi* izomeri piridin/su karışımında kristallendirilmiştir. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile kare düzlem ve tetrahedral komplekslerini hazırlamışlardır (Şekil 2.9.3) [78].

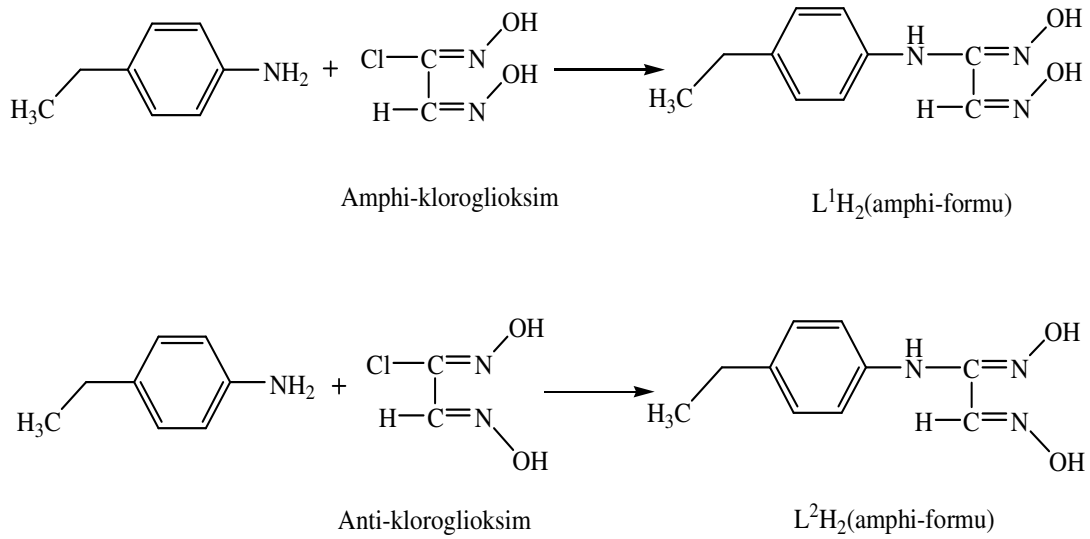


Şekil 2.9.3 Gök ve Serin tarafından sentezlenen kompleksin yapısı

Bu bileşiğin Co(III) ve Ru(II) ile metal ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksleri izole edilerek yapıları tayin etmişlerdir. Co(III) kompleksinin [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ ile heteronükleer

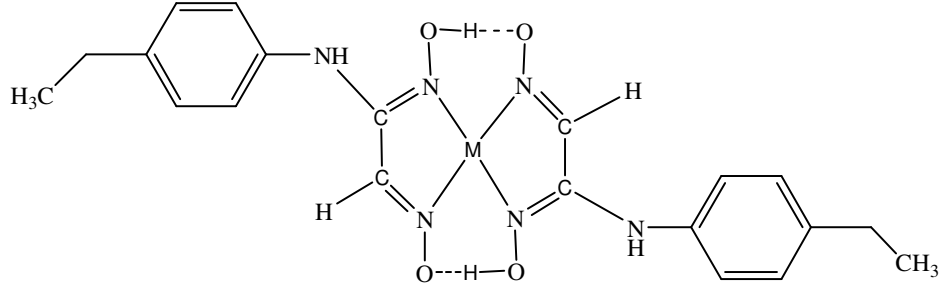
kompleksini hazırlayarak yapısını aydınlatmışlardır. Yapı tayinlerinde, elementel analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR ve kütle spektrumlarından yararlanılmıştır [115].

Özcan ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada *amphi*-klorogliksim ve *anti*-klorogliksimin, 4-etilanilin ile reaksiyonları sonucunda N-(4-etilfenil)amino-*amphi*-gliksim (L^1H_2) ve N-(4-etilfenil)amino-*anti*-gliksim (L^2H_2) ligandlarını sentezlemişlerdir (Şekil 2.9.4).

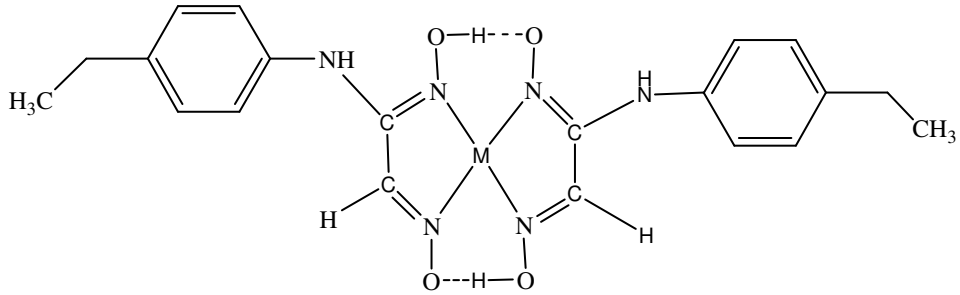


Şekil 2.9.4 Özcan ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların yapısı

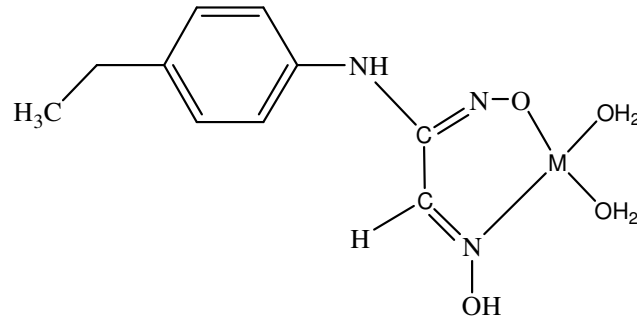
Anti ve *amphi* yapıdaki bu ligandların *trans* formu Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri, *cis* formu Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri ve *amphi* formu Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Ligandların ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, ^1H -NMR ve kütle spektroskopisi sonuçları kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 2.9.5) [116].



trans formu, M = Ni(II), Co(II), Cu(II) veya Zn(II)(H₂O)₂



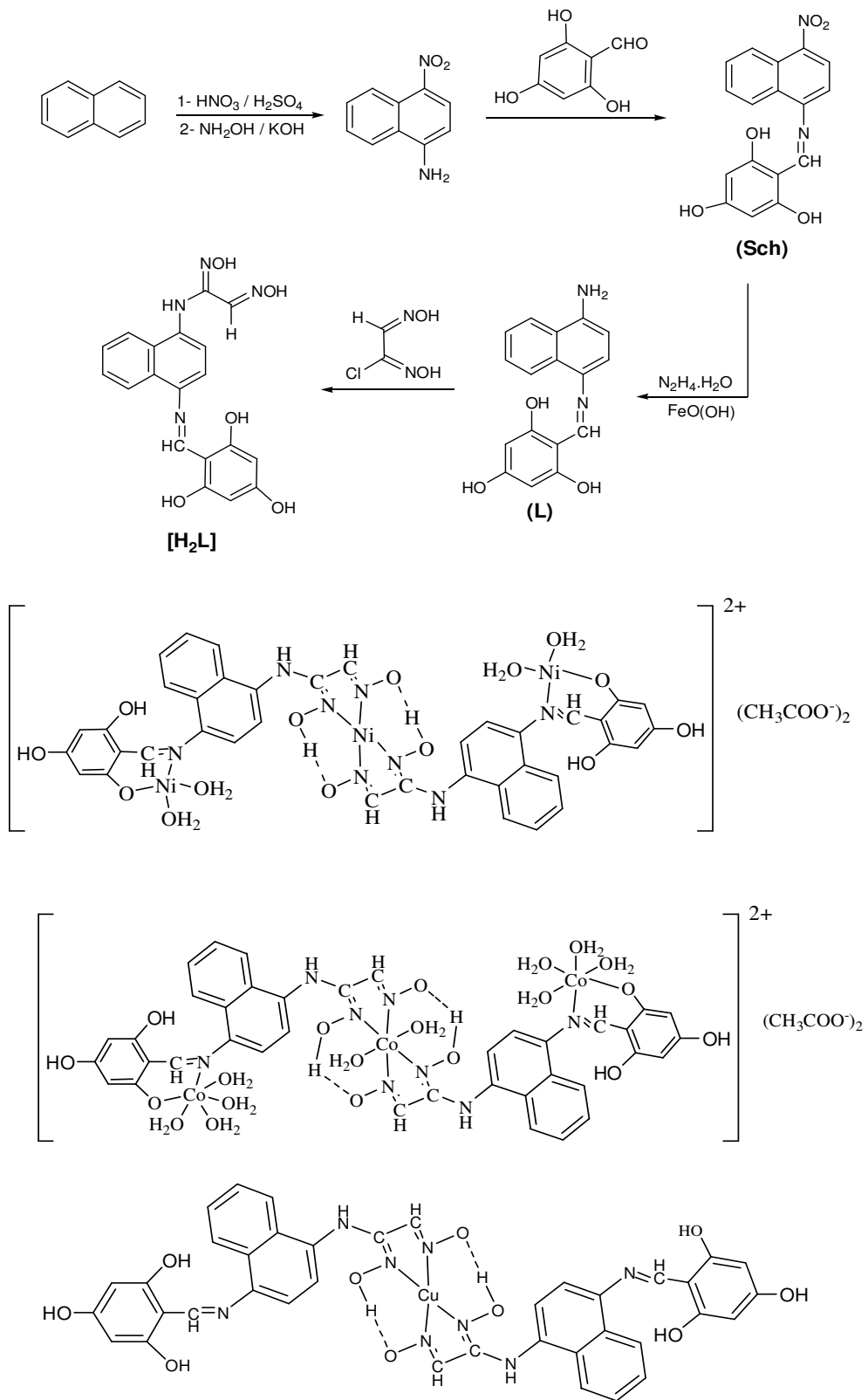
cis formu, M = Ni(II), Co(II), Cu(II) veya Zn(II)(H₂O)₂



amphi formu, M = Ni(II), Co(II), Cu(II) veya Cd(II)

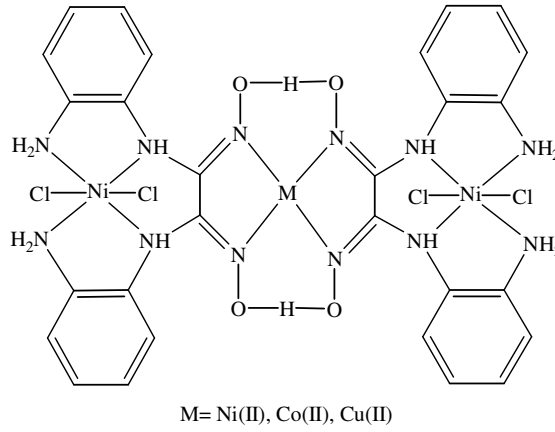
Şekil 2.9.5 Özcan ve arkadaşları tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı

Yenikaya ve arkadaşları naftalinden başlayarak birkaç işlem sonunda salisilaldehit türevleri ile 2-((4-nitronaftalin-1-ilimino)metil)benzene-1,3,5-triol schiff bazını sentezlemişler, daha sonra bunun, *anti*-monoklorogliksim ile reaksiyonundan ligand elde etmişler, ve ligandın Co (II), Ni (II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını IR, manyetik süsseptibilite, NMR ve UV ile aydınlatmışlardır (Şekil 2.9.6) [117].

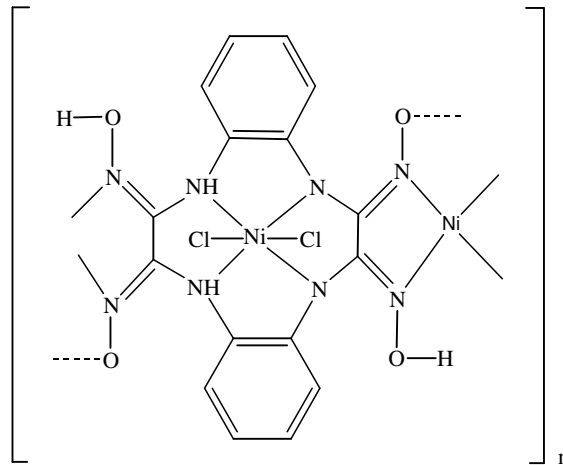


Şekil 2.9.6 Yenikaya ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve kompleksleri

Kurtoğlu ve Serin, dikloro[N,N-bis-(1,2-diaminohenzen)]-nikel(II) ile *anti*-dikloroglioksimin reaksiyonundan di- ve tetraoksim grupları taşıyan dikloro[N,N-bis(2-aminofenil)diaminoglioksim]nikel(II), $[\text{Ni}(\text{LH}_2)\text{Cl}_2]$ ve dikloro-[5,6: 11,12-dibenzo- 2, 3, 8, 9-tetra-(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraazasiklododekan]nikel(II) bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.9.7). $[\text{Ni}(\text{LH}_2)\text{Cl}_2]$ ligandının trinükleer Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini ve $[\text{Ni}(\text{LH}_4)\text{Cl}_2]$ ligandının Ni(II) polinükleer kompleksini hazırlamışlardır (Şekil 2.9.8). Oksim bileşiklerinin yapıları elementel analiz, IR, UV-Visible spektral ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır. İletkenlik ölçüm sonuçları sentezlenen komplekslerin elektrolit olmadığını göstermiştir [118].

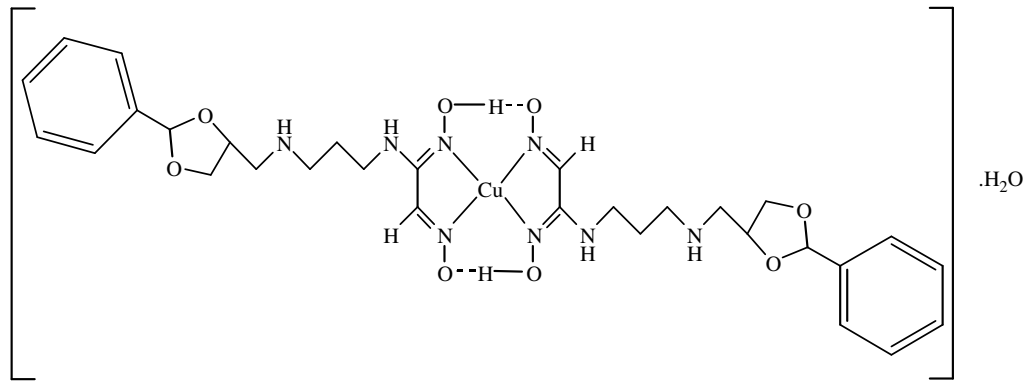


Şekil 2.9.7 Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen trinükleer kompleksin yapısı

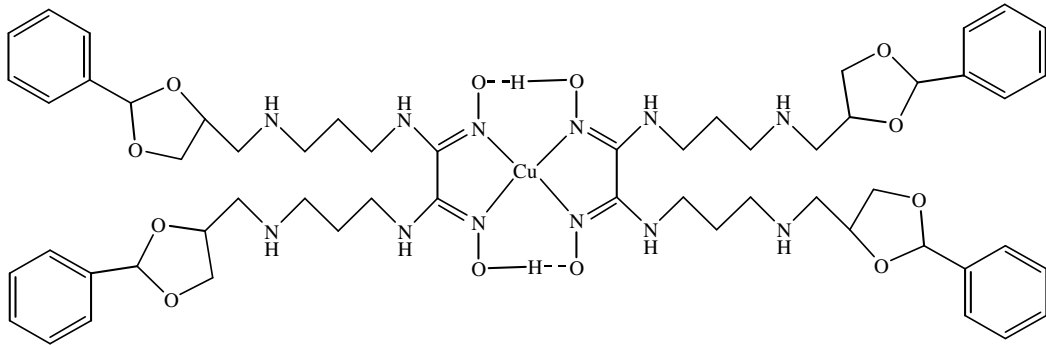


Şekil 2.9.8 Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen polimerik Ni(II) kompleksinin yapısı

Aydoğdu ve arkadaşları, *anti*-klorglioksim kullanarak 1, 2-dihidroksiimino-3, 7-diaza-9, 10-*O*-sikloheksilidindekan (L^1H_2) ligandını ve diklorglioksim kullanarak da 9, 10-bis-(hidroksiimino)-4, 8, 11, 15-tetraazo-1, 2, 17, 18-*O*-dibenzaloktadekan (L^2H_2) ligandını sentezlemişlerdir. Bu ligandlar ile bakır tuzlarının ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve $CuCl_2 \cdot 2H_2O$) etanolde hazırlanmış çözeltileri 2:1 oranında karıştırılarak Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir ve bu komplekslerinin elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.9.9 ve Şekil 2.9.10) [119].



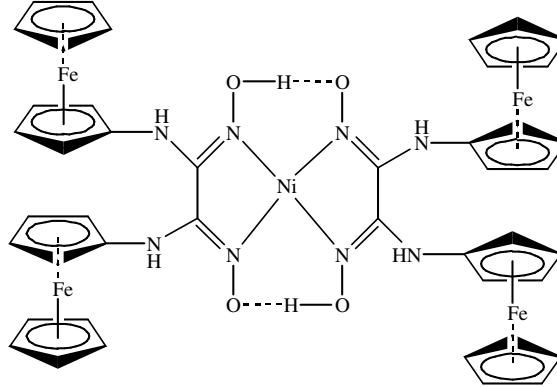
Şekil 2.9.9 L^1H_2 ligandının Cu(II) kompleksi



Şekil 2.9.10 L^2H_2 ligandının Cu(II) kompleksi

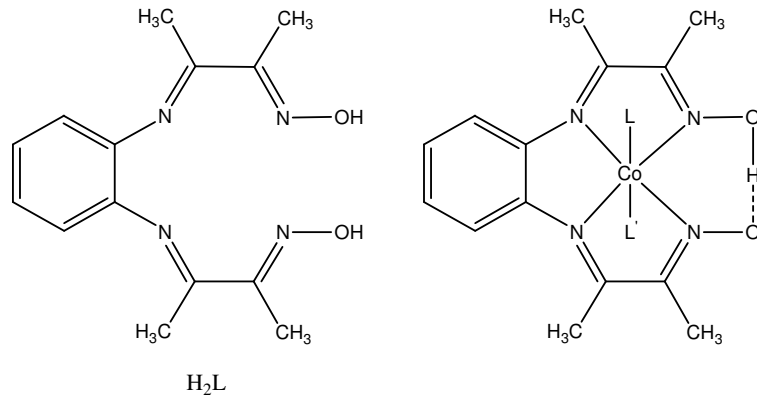
Aydoğdu ve arkadaşları, aynı ligandları kullanarak nikel komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu nikel komplekslerinin de elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir [120].

Ertay ve arkadaşları tarafından *anti*-diklorgliksim ile amino ferrosen reaksiyona sokularak bis(ferrosenilamino)gliksim hazırlanmış ve nikel(II) kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2.9.11) [121].



Şekil 2.9.11 Bis(ferrosenilamino)gliksim Ni(II) kompleksi

Bilgin ve Gök, 4,5-dimetil-2,3-diamino benzen ile diasetil monoooksim'in katılma reaksiyonundan 2,3,3,8-tetra-metil-5,6-benzo-4,7-diazodeka-3,7-dien-2,9-dion dioksım (H_2L) elde etmişlerdir (Şekil 2.9.12). Daha sonra elde edilen bu ligandın çeşitli kobalt (II) ve kobalt (III) tuzları ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Oktahedral kobalt(III) kompleksleri benzil klorür ve piridin ya da benzil klorür ve süstitüe piridin'in reaksiyonundan hazırlanmış benzil grubu içeren ligandlardan oluşturulmuştur. Ligand ve metal kompleksin yapıları, elementel analiz, 1H ve ^{13}C -NMR ve IR ile aydınlatılmıştır [122].

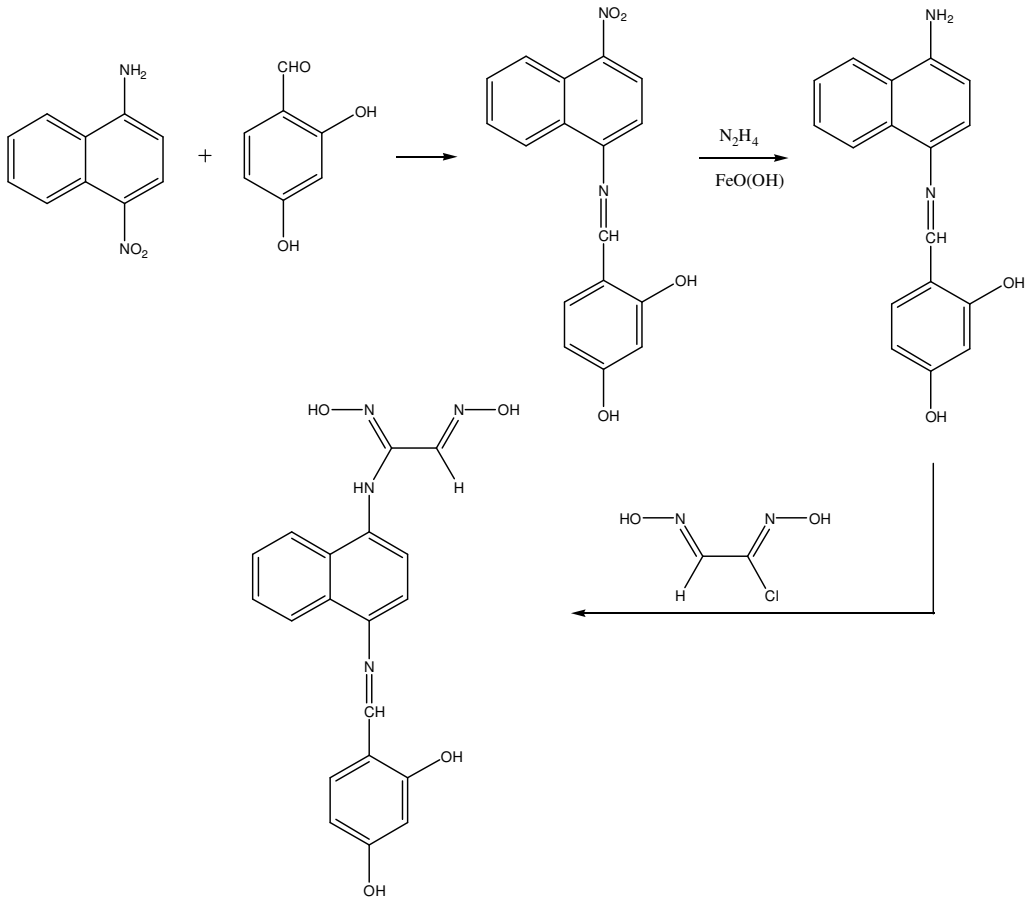


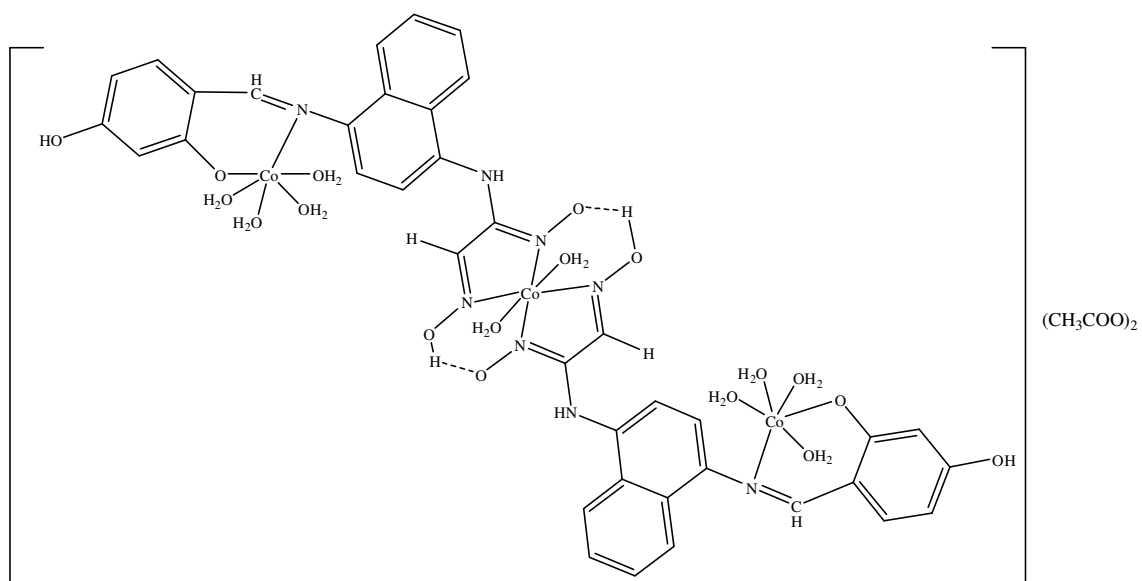
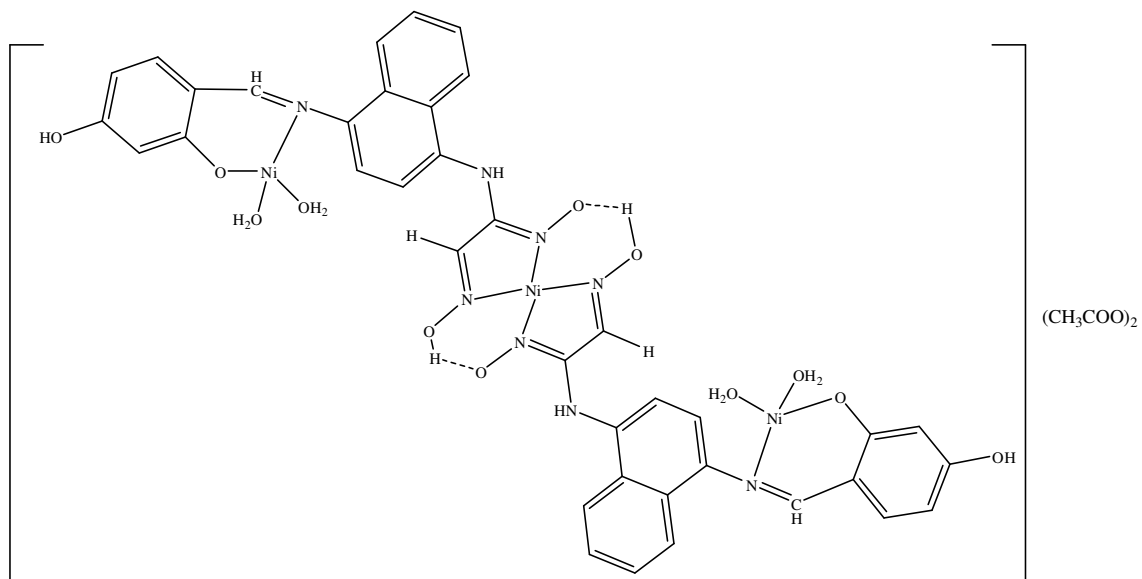
$L = \text{Piridin}, L' = \text{CN}^-, X = \text{Br}^-; L = \text{Piridin}, L' = \text{Benzil}, X = \text{ClO}_4^-;$

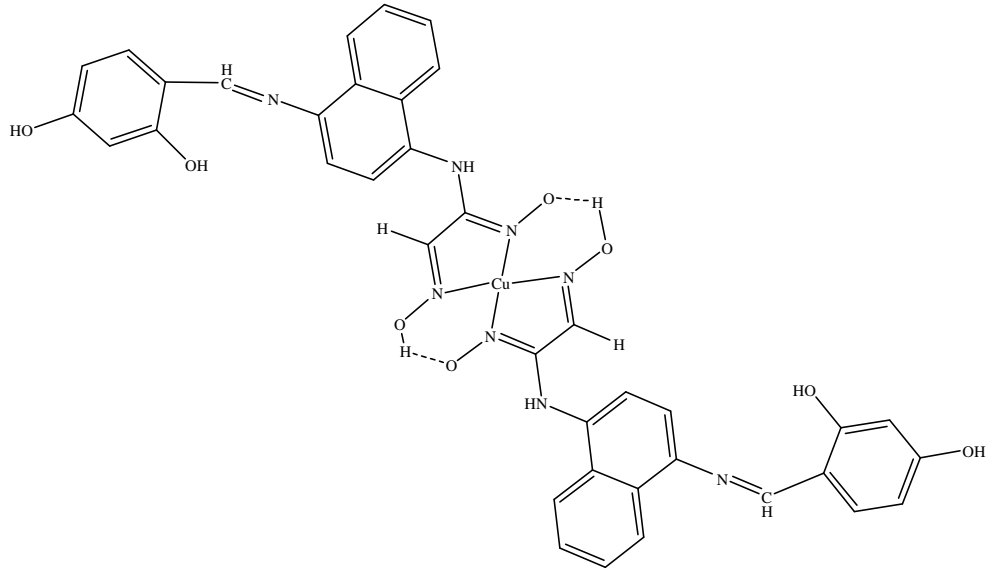
$L = \text{Metilpiridin}, L' = \text{CN}^-, X = \text{Br}^-$

Şekil 2.9.12 Bilgin ve Gök tarafından sentezlenen (H_2L) ligandı ve Co(III) kompleksi

Yenikaya ve arkadaşları naftalinden başlayarak birkaç işlem sonunda salisilaldehit türevleri ile önce schiff bazı sentezlemişler, daha sonra da anti-monoklorgliksim ile reaksiyonundan yeni bir *vic*-dioksim olan, N-(4-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-naftilen-1-il)-N'-hidroksi-2-(hidroksiimino)asetimidamid ligandı elde etmişlerdir. Ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapılarını IR, UV, NMR, MS, elementel analiz ve iletkenlik ile aydınlatmışlardır (Şekil 2.9.13) [123].







Şekil 2.9.13 Yenikaya ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve kompleksleri

2. 10 Oksimlerin Kullanım Yerleri

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayiinde ve birçok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır.

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (örneğin, Sefalos Porinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin *vic*-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın bir çok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksil alkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir [75]. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır [124].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, *anti*-monokloroglioksim ile 2-aminometilpridin reaksiyonundan yeni bir ligand sentezlenmiştir. Elde edilen ligand *anti*-oksim içermesinden dolayı, (Z, E) geometrili bir yapıya sahiptir [125]. Adlandırmada bu geometri ifade edilmektedir. Sentezlediğimiz ligand (1Z,2E)-N-hidroksil-(2-hidroksiimino)-N'-(pridin-2-ilmetil) propanimidamid şeklinde adlandırılacaktır. Bu tez çalışmasında bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) asetat tuzları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandın yapısı, ¹H-NMR, ¹³C- NMR, IR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite teknikleri ile, komplekslerinin yapıları IR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite teknikleri ile aydınlatılmıştır.

3. 1 Materyal

3. 1. 1 Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiştir.

3. 1. 2 Analizlerde kullanılan cihazlar

İnfrared Spektrometresi: BRUKER OPTICS VERTEX 70, IR Cihazı, DPÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, KÜTAHYA

¹H- NMR Spektroskopisi ve ¹³C- NMR Spektroskopisi: BRUKER AVANCE DPX-400 Cihazı, TÜBİTAK

Elementel Analiz: LECO CHNS 932 Elementel Cihazı, TÜBİTAK

Erime Noktası Tayin Cihazı: STUART SCIENTIFIC, Melting Point SMP3, DPÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, KÜTAHYA

3. 1. 3 Antimikrobiyal aktivite testlerinde kullanılan mikroorganizmalar

Antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesinde kullanılan test organizmaları Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Antimikrobiyal Aktivite Testlerinde Kullanılan Test Organizmaları

Tür	Kod	Kaynak
Bakteriler		
<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 25923	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji A.B.D
<i>Escherichia coli</i>	ATCC 25922	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji A.B.D
<i>Bacillus cereus</i>	NRRL 3711	NRRL kültür koleksiyonu
<i>Bacillus subtilis</i>	NRRL B- 209	NRRL kültür koleksiyonu
<i>Micrococcus luteus</i>	NRRL B-1018	NRRL kültür koleksiyonu
<i>Bacillus alvei</i>	NRRL B-383	NRRL kültür koleksiyonu
Funguslar		
<i>Candida albicans</i>	NRRL Y-12983	NRRL kültür koleksiyonu
<i>A. niger</i>		NRRL kültür koleksiyonu

3. 1. 3. 1 Besiyerleri**Besiyeri 2.** Nutrient Broth

Pepton	5.0 g
Et ekstrakt	3.0 g
Saf su	1000 mL

Ticari olarak bulunan besiyeri tartılıp distile suda çözülerek pH: 6,8 ayarlanmış ve otoklavda 121°C'de 15 dakika süre ile steril edilmiştir. Test organizmalarının üretilmesinde kullanılmıştır.

Besiyeri 3. Nutrient Agar (Merck)

Pepton	5.0 g
Et ekstrakt	3.0 g
Agar	15.0 g
Saf su	1000 mL

Ticari olarak bulunan besiyeri tartılarak distile suda çözülmüş ve pH:6,8'e ayarlanmıştır. Otoklavda 1,1 atmosfer basınç altında 121°C'de 15 dakika süre ile steril edilmiştir. Aktivite testinde kullanılmıştır.

3. 1. 3. 2 Çözeltiler

Çözelti 1. Fizyolojik Tuz Çözeltisi

NaCl	8.5 g
Saf su	1000mL

Otoklavda 121°C'de 15 dakika süre ile steril edilmiştir [126].

Çözelti 4. Mc Farland Standardı

BaCl ₂ (%1.175, 0.048 M)	0.5 ml
H ₂ SO ₄ (%1, 0.18 M)	99.5 mL

BaCl₂ ve H₂SO₄ karıştırıldığında elde edilen bulanık çözelti spektrofotometre de 625 nm dalga boyunda okutulmuştur. Bu dalga boyunda absorbans değeri 0.08-0.10 aralığına denk gelmiştir. Bu değer 0,5 Mc Farland standardı olarak kabul edilmiştir. Standardın bulanıklılığı ile bakteri süspansiyonlarının bulanıklılığı çıplak göz ile karşılaştırılarak ayarlanmıştır. 0.5 Mc Farland standardı ml'de 10⁸ bakteri varlığını göstermiştir [127].

3. 2 Yöntem

Bu çalışmada kullanılan (1Z,2E)-N-hidroksil-(2-hidroksiimino)-N'-(pridin-2-ilmetil) propanimidamid ligandı (H₂L) ve metal komplekslerinin nasıl sentezlendiği aşağıda verilmiştir.

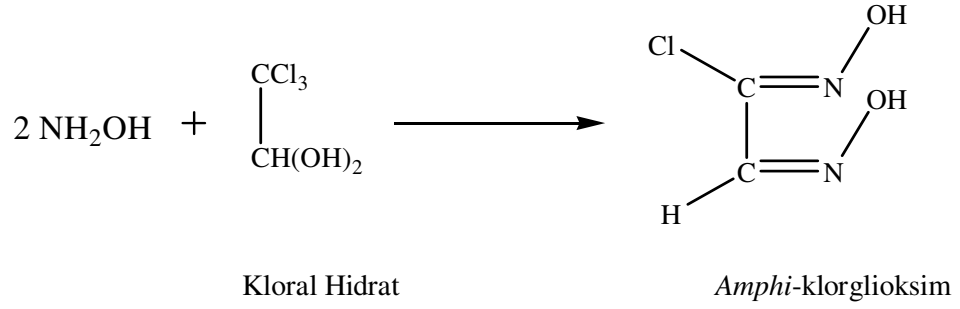
3. 2. 1 Ligandın sentezi

3. 2. 1. 1 Amphi-klorogliksim sentezi

Amphi- ve *anti-*klorogliksim bileşikleri literatürde verildiği gibi aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir [61, 128, 129].

0,9 mol NH₂OH.HCl suda çözüldü ve 0,45 mol Na₂CO₃ ile nötrleştirildi. Bu çözeltilere 0,30 mol kloralhidrat katılarak bir gece kendi haline bırakıldı. Derişik çözeltilerde tabakalar halinde kristaller oluştu. Buz-tuz karışımı ile soğutulan çözeltilere 54 g NaOH'ın 100 mL sudaki çözeltisi, çözelti sıcaklığı -5 °C'yi aşmayacak şekilde damla damla ilave edildi. Soğutulan çözeltilere 32 mL %96'lık H₂SO₄ damla damla ilave edildi ve madde lapa şeklinde çöktü. Oluşan madde, nuçeden soğukken süzülerek kurutuldu, katı olarak kalan maddeden eterle çekildi. Eter

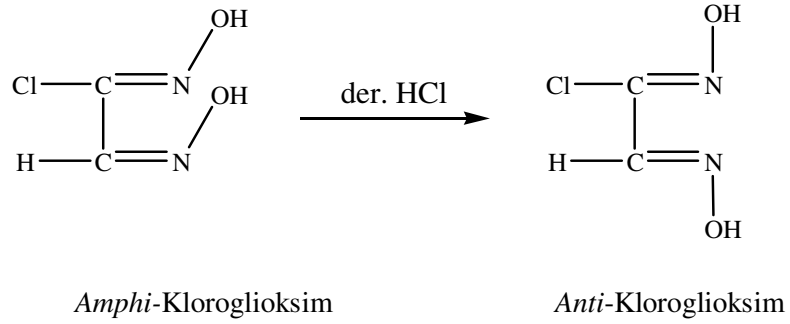
buharlaştırıldığında, iğnecikler halinde, renksiz kristaller oluştu. Elde edilen kristaller sıcak saf su ile yeniden kristallendirildi (e.n. 150°C, verim: % 40).



Şekil 3.2.1 *Amphi*-klorogliksim sentezi

3. 2. 1. 2 Anti-klorogliksim sentezi

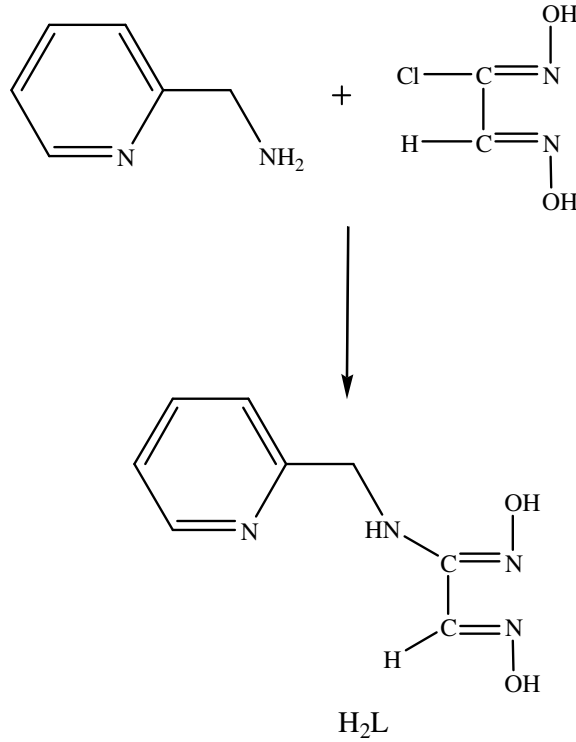
29,40 gram *Amphi*-klorogliksim üzerine 190 mL %36,5'lik der. HCl ilave edilerek ince kristal yapıdaki *amphi*-klorogliksim çözüldü. Çözülme bittiği anda toz halinde beyaz renkli *anti*-klorogliksim çöktü. Daha sonra çökmenin tamamlanması için çözelti soğutuldu. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu (e.n.: 170°C, verim %70).



Şekil 3.2.2 *Anti*-klorogliksim sentezi

3. 2. 1. 3. (1Z,2E)-N-hidroksil-(2-hidroksiimino)-N'-(pidin-2-ilmetil) propanimidamid sentezi (H₂L)

1 mmol *anti*-klorglioksim etanolde balon içerisinde çözüldü. 1 mmol 2-metilamino pidin ayrı bir balonda etanolde çözüldü. İki balon ayrı ayrı tuz-buz banyosunda soğutularak sıcaklık -10 °C'nin altında birbiri ile karıştırıldı. Soğuk halde iken ortamın *pH*'ı 0,1 M NaOH ile 6' ya ayarlandı. Reaksiyon ortamında çökme olmadığı için eterle çekildi. Eter uçurulduktan sonra kalan katı etanolde çözüldü ve su ilave edilerek çöken açık kahverengi katı süzüldü, su-etanol (1:1) ile yıkandı ve kurutulup erime noktasına bakıldı (e. n.: 187 °C verim: % 85).

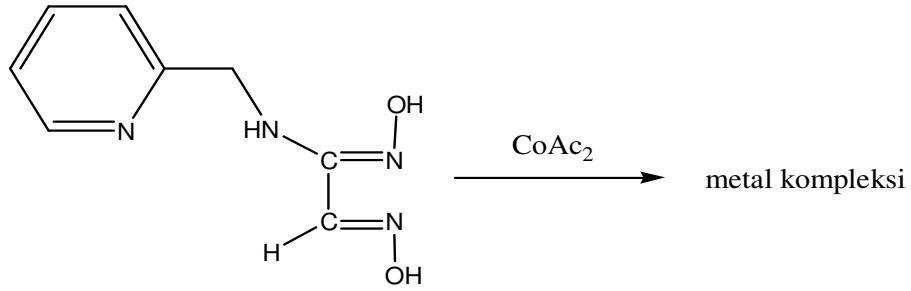


Şekil 3.2.3 H₂L Ligandının sentezi

3. 2. 2 Komplekslerin sentezi

3. 2. 2. 1 Co-(H₂L) kompleksinin sentezi

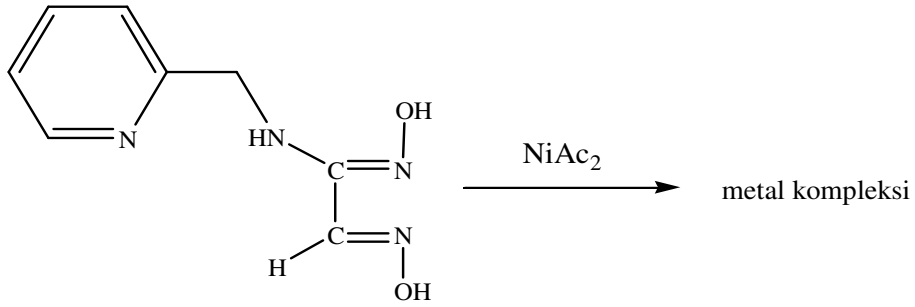
H₂L ligandından 1 mmol alınarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Daha sonra kobalt (II) asetat bileşiğinden 0,5 mmol alınıp hafif ısıda 10 mL etanolde çözüldü. Çözülen metal tuzu damla damla oksim ligandı (kahverengi) üzerine ilave edildi. Metal tuzu ilavesiyle renk koyu kırmızıya döndü. Karışımın pH'ı 4,75 idi. Bir gün sonra pH, 0,1M NaOH ile 6'ya ayarlandı. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra rotary evaporatör ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürün çöktürülmeye çalışıldı. Çökeltme olmadığı için yağmsı maddenin üzerine aseton ilave edilerek ürün çöktürüldü. Süzülen katı kurutulup koyu kahve renkli ürün elde edildi. (e.n.: 315°C, verim % 63).



Şekil 3.2.4 Co-H₂L Ligandının sentezi

3. 2. 2. 2 Ni-(H₂L) kompleksinin sentezi

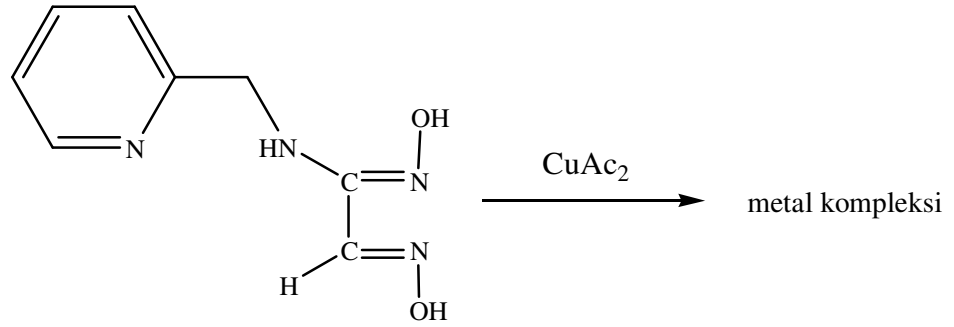
H₂L ligandından 1 mmol alınarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Daha sonra nikel (II) asetat bileşiğinden 0,5 mmol alınıp hafif ısıda 10 mL etanolde çözüldü. Çözülen metal tuzu damla damla oksim ligandı (kahverengi) üzerine ilave edildi. Metal tuzu ilavesiyle renk vişne rengine döndü. Karşımın pH'ı 5,07 idi. Bir gün sonra pH, 0,1M NaOH ile 6'ya ayarlandı. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra rotary evaporatör ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürün çöktürülmeye çalışıldı. Çökeltme olmadığı için yağimsı maddenin üzerine aseton ilave edilerek ürün çöktürüldü. Süzülen katı kurutulup kırmızı renkli ürün elde edildi. (e.n.: 244°C, verim % 85).



Şekil 3.2.5 Ni-H₂L ligandının sentezi

3. 2. 2. 3 Cu-(H₂L) kompleksinin sentezi

H₂L ligandından 1 mmol alınarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Daha sonra bakır (II) asetat bileşiğinden 0,5 mmol alınıp hafif ısıda 10 mL etanolde çözüldü. Çözülen metal tuzu damla damla oksim ligandı (kahverengi) üzerine ilave edildi. Metal tuzu ilavesiyle renk koyu yeşile döndü. Karşımın pH'ı 4,88 idi. Bir gün sonra pH, 0,1M NaOH ile 6'ya ayarlandı. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra rotary evaporatör ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürün çöktürülmeye çalışıldı. Çökeltme olmadığı için yağmsı maddenin üzerine aseton ilave edilerek ürün çöktürüldü. Süzülen katı kurutulup koyu yeşil renkli ürün elde edildi. (e.n.: 380 °C, verim % 60).



Şekil 3.2.6 Cu-H₂L ligandının sentezi

3.2.3 Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi

Bütün maddeler 0,01gr tartılıp 1000 mikrolitre DMSO içerisinde çözünmüştür.

3.2.3.1 Agar difüzyon yöntemi ile antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi

Agar difüzyon yöntemine göre denemede kullanılacak olan bakteri kültürlerini aktifleştirmek için stok kültürlerden alınan bakteri strainleri ayrı ayrı 4-5 ml nutrient broth'da süspansiyon edilerek, 18 saat inkübe edilmiştir. Bu süre sonunda bakteri süspansiyonu ml de 10^8 olacak şekilde steril fizyolojik su ilave edilerek Mc Farland 0.5 bulanıklığına göre test mikroorganizmaları hazırlanmıştır. Bakteriler için 25ml Nutrient Agar besiyeri petri kabına dökülmüş ve agarın yüzeyi 35°C 'de 2-3 saat kurutulmuştur. Test mikroorganizmaları agarın tüm yüzeyine eküvyon yardımı ile sürülmüştür. Petrilerin yüzeyine 6 mm steril diskler (Schleicher & Schuell, 6 mm) yerleştirildikten sonra 10µl etken madde disklerle emdirilmiştir. Plaklar 2 saat buzdolabında bekletilerek etken maddenin ortama difüze olması sağlanmıştır. 37°C 'de 24 saat inkübe edilmiştir [130-132]. Oluşan inhibisyon zonları ölçülmüştür.

Standart maya kültürleri 0.5 Mc farlanda ayarlanmıştır. Daha sonra 10^{-1} oranında seyreltme yapılmıştır. Böylece ml'de 10^7 maya hücresi bulunmuştur. 25ml Nutrient Agar petrilere dağıtıldıktan sonra yüzeyi 37°C 'de 2-3 saat kurutulur. Test kültürleri steril eküvyon yardımı ile plağa homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Petrilerin yüzeyine diskler yerleştirildikten sonra 10 µl metabolit disklerle emdirilmiştir. Plaklar 2 saat buzdolabında bekletilerek etken maddenin ortama difüze olması sağlanmıştır [132]. Plaklar 37°C 'de 24 saat, inkübasyona bırakılmış ve plaklardaki disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonlarının çapları mm olarak ölçülmüştür.

Flamentöz fungus için ise 25ml Nutrient Agar petrilere dağıtıldıktan sonra yüzeyi 35°C 'de 2-3 saat kurutulmuştur. Test olarak kullanılan küf sporlarından bir öze ile petrinin ortasına aşılama yapılmış ve petrilerin yüzeyine diskler yerleştirdikten sonra 10 µl ekstrakt disklerle emdirilmiştir. 27°C 'de 4-5 gün inkübe edilmiştir. Süre sonunda disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonlarının çapları mm olarak ölçülmüştür.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışması sırasında sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri, FT-IR bandları, DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum değerleri, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite sonuçları çizelgeler halinde sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 4.1 Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi	Renk	% Verim	Erime Noktası (°C)
H ₂ L	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194,19	Kahverengi	85	187
Co(L)(H ₂ O) ₃	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₅ Co	305,15	Koyu kahverengi	63	315
Ni(HL) ₂ (H ₂ O) ₄	C ₁₆ H ₂₆ N ₈ O ₈ Ni	517,12	Kırmızı	85	244
Cu ₃ (L) ₂ (H ₂ O) ₄ (CH ₃ COO) ₂	C ₂₀ H ₂₈ N ₈ O ₁₂ Cu ₃	327,04	Koyu Yeşil	60	>350

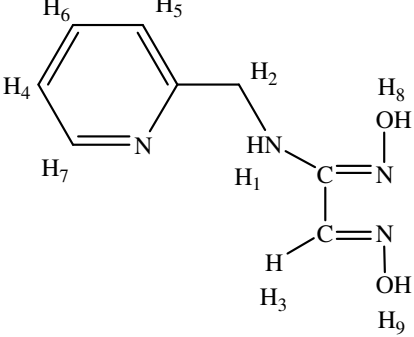
Çizelge 4.2 Sentezlenen bileşiklerin FT-IR bandları (cm⁻¹)

Bileşik	(N-H)	(O-H)	(Ar-H)	(C-H)	(C=N)	(C=C)	(C-N)	(N-O)	(M-N)	(M-O)
H ₂ L	3397	3158	3040	2922-2860	1636	1400-1600	1158	950	-	-
Co(L)(H ₂ O) ₃	3313	3148	3040	2980-2860	1636	1400-1600	1160	973	570	450
Ni(HL) ₂ (H ₂ O) ₄	3200-3500 (y)	3200	3040	2905-2837	1686	1400-1600	1140	988	561	463
Cu ₃ (L) ₂ (H ₂ O) ₄ (CH ₃ COO) ₂	3370	3000-3370 (y)	3040	2980-2860	1650	1400-1600	1152	970	565	477

Çizelge 4.3 Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları

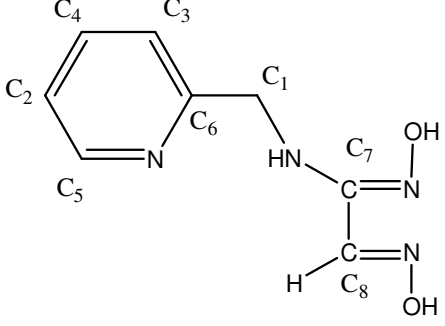
<u>Bileşik</u>	<u>Kapalı Formülü</u>	% Deneysel (% Teorik)			
		C	H	N	M
H ₂ L	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	49,14 (49,48)	5,18 (5,19)	28,42 (28,85)	- -
Co(L)(H ₂ O) ₃	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₅ Co	30,55 (31,49)	3,31 (4,62)	18,58 (18,36)	- 19,31
Ni(HL) ₂ (H ₂ O) ₄	C ₁₆ H ₂₆ N ₈ O ₈ Ni	36,01 (37,16)	3,79 (5,07)	21,66 (21,67)	- 11,35
Cu ₃ (L) ₂ (H ₂ O) ₄ (CH ₃ COO) ₂	C ₂₀ H ₂₈ N ₈ O ₁₂ Cu ₃	30,75 (31,48)	2,95 (3,70)	14,88 (14,68)	- 24,98

Çizelge 4.4 Sentezlenen H₂L ligandının CDCl₃-d₁ ve DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri δ(ppm)

 <p style="text-align: center;">H₂L</p>	<u>δ(ppm)</u> <u>Deneysel/(Teorik)*</u>
H ₁	3,37 (1H, s)/(2,0)
H ₂	4,74 (2H, d)/(4,26)
H ₃	6,38 (2H, d)/(6,8)
H ₄	7,26 (1H, s)/(7,22)
H ₅	7,33 (1H, s)/(7,31)
H ₆	7,77 (1H, s)/(7,74)
H ₇	8,50 (1H, s)/(8,51)
H ₈	11,41 (1H, s)/(11,08)
H ₉	11,84 (1H, s)/(11,26)

* Teorik Veriler Chemoffice Ultra 2005 9.0 paket programı ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5 Sentezlenen H₂L ligandının DMSO-d₆ içerisindeki ¹³C-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri δ(ppm)

 <p style="text-align: center;">H₂L</p>	<p style="text-align: center;">δ(ppm) Deneysel/(Teorik)*</p>
C ₁	48,28/(48,6)
C ₂	121,16/(120,9)
C ₃	122,36/(124,1)
C ₄	136,2/(137,19)
C ₅	144,36/(148,6)
C ₆	148,57/(149)
C ₇	149,09/(156)
C ₈	160,06/(163)

* Teorik Veriler Chemoffice Ultra 2005 9.0 paket programı ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6 Sentezlenen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri

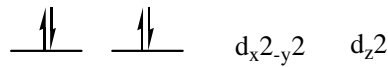
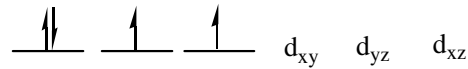
Bileşik	R_0	R	Boş tüp	Dolu tüp	l (cm)	T °C	μ	N
$\text{Co(L)(H}_2\text{O)}_3$	-34	851	0,8243	0,9478	1,5	28	2,7/2,82	2
$\text{Ni(HL)}_2(\text{H}_2\text{O)}_4$	-34	212	0,8243	0,8815	1,5	28	2,6/2,82	2
$\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O)}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-34	1366	0,8243	0,9571	1,5	28	5,18/4,89	4

5. TARTIŞMA

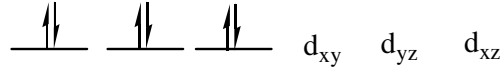
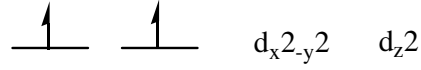
Bu çalışmada, *anti*-klorglioksim ile 2-metilaminopridin bileşiğinin reaksiyona sokulması sonucunda ((1Z, 2E)-N-hidroksil-(2-hidroksiimino)-N'-(2-metilpridin)) propanamidin (H₂L) ligandı ve geçiş metalleri ile elde edilen metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen H₂L ligandı ile geçiş metal komplekslerinin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

H₂L ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin deneysel olarak bulunan elementel analiz ile hesaplanan teorik değerler Çizelge 4.3'de verilmiştir. Deneysel olarak bulunan değerler ile teorik değerlerin uyum içerisinde olması önerilen yapıların doğru olabileceğini göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre metal-ligand kompleks bileşiğinde L/M oranı Co kompleksinde 1:1, nikel kompleksinde 2:1 ve bakır kompleksinde 2:3 olduğu bulunmuştur.

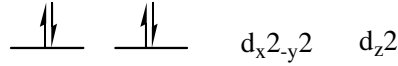
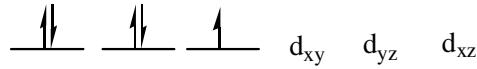
Sentezlenen Co(L)(OH)₂H₂O kompleksinin manyetik süsseptibilitesi deneysel olarak $\mu = 2,7$ BM olarak bulunmuştur. 2 elektron için hesaplanan manyetik süsseptibilite değeri $\mu = 2,82$ BM'dir (Çizelge 4.6). Bunun sonucu metalin ligand ile 2 elektrona eşdeğer paramanyetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda Co(II) değerlikli tetrahedral kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Buda önerilen yapıyı desteklemektedir. Bu dağılım Kristal Alan Teorisi'ne göre aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Sentezlenen Ni(HL)₂(H₂O)₄ kompleksinin manyetik süsseptibilitesi deneysel olarak $\mu = 2,6$ BM olarak bulunmuştur. 2 elektrona için hesaplanan manyetik süsseptibilite değeri $\mu = 2,82$ BM'dir (Çizelge 4.6). Bunun sonucu metalin ligand ile 2 elektrona eşdeğer paramanyetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda Ni(II) değerlikli oktahedral kompleks oluşturur. Bu da önerilen yapıyı desteklemektedir. Bu dağılım Kristal Alan Teorisi'ne göre aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Sentezlenen $\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kompleksinin manyetik süsseptibilitesi deneysel olarak toplam $\mu = 5,18$ BM olarak bulunmuştur. 4 elektron için hesaplanan manyetik süsseptibilite toplam değeri $\mu = 4,89$ BM'dir (Çizelge 4.6). Bunun sonucu metalin ligand ile 1,3 elektrona eşdeğer paramagnetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda Cu(II) değerlikli tetrahedral kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu da önerilen yapıyı desteklemektedir. Bu dağılım Kristal Alan Teorisi'ne göre aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Sentezlenen bileşiklerin IR değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. H_2L ligandının IR spektrumunda, Şekil 5. 1'deki yapıyı destekleyen titreşim bandları mevcuttur. 3397 cm^{-1} tek ve keskin pik N-H ve 3158 cm^{-1} yayvan pik O-H grubunun titreşiminden kaynaklanmaktadır [126, 127]. 3040 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-H gerilmelerinden ve alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1636 cm^{-1} de gözlenen band ise oksimlerin için spesifik olan C=N grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır. 1600 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-C gerilmelerinden ve alifatik C-C gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1158 cm^{-1} de ortaya çıkan pik C-N titreşiminden kaynaklanır. 950 cm^{-1} de ortaya çıkan absorpsiyon bandı ise N-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

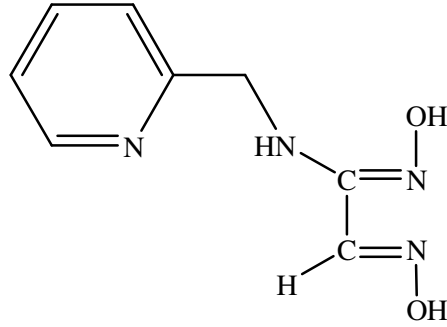
Komplekslerinin IR spektrumunda, Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4'teki yapıyı destekleyen titreşim bandları mevcuttur. $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ deki titreşim bandı N-H grubunun yapıda bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca 3290 cm^{-1} deki geniş band, yapıda bulunan -OH grubunun

titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3040 cm^{-1} ve $2800\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-H gerilmelerinden ve alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1430 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-C gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1650 cm^{-1} 'lerde gözlenen band ise oksimler için spesifik olan C=N grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır. 1150 cm^{-1} 'lerde gözlenen keskin pik C-N grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır. 975 cm^{-1} 'lerde ortaya çıkan absorpsiyon bandı ise N-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 570 cm^{-1} 'lerde gözlenen pik M-N grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır. 460 cm^{-1} 'lerde gözlenen pik M-O grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır [127-129].

H_2L ligandının DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda $3,37\text{ ppm}$ 'de 1H 'lik singletin ortaya çıkması yapıdaki -NH grubundan kaynaklanmaktadır. $7,26, 7,33, 7,77$ ve $8,50\text{ ppm}$ 'de gelen birer hidrojenlik singlet pikler aromatik H pikleridir. $6,38\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan 1H 'lik singlet pik oksim grubu üzerindeki hidrojene aittir. $2,55\text{ ppm}$ 'deki pik çözücü olarak kullanılan $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ pikine aittir. $11,41$ ve $11,84\text{ ppm}$ 'de gelen 1H 'lık iki singlet ise oksim grubunun protonunundan kaynaklanan piklerdir, bu pikler teorik olarak bulunan pikler ile uyum içindedir ve önerilen yapıyı desteklemektedir (Çizelge 4.4).

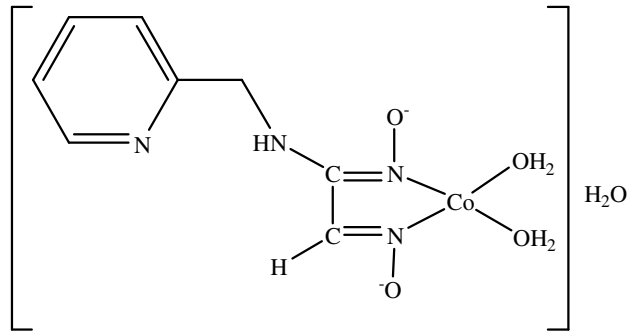
H_2L ligandının DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda ise; yapıda bulunan farklı çevrelere sahip sekiz adet karbona ait piklerin tamamı mevcuttur. $48,28\text{ ppm}$ 'deki pik benzen halkasına bağlı metil grubunun karbonundan kaynaklanmaktadır. Spektrumda $121\text{-}148\text{ ppm}$ aralığında gelen beş adet pikin gözlenmesi ise yapıdaki beş adet farklı kimyasal çevreye sahip aromatik karbondan meydana gelmektedir. $149,09$ ve $160,06\text{ ppm}$ 'de gelen pikler ise yapıdaki oksim grubu karbonlarının varlığını göstermektedir ve bu pikler teorik olarak bulunan pikler ile uyum içindedir (Çizelge 4.5).

H_2L ligandın; IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları ile yapısının Şekil 5.1'deki gibi olduğu sonucuna varılmıştır.

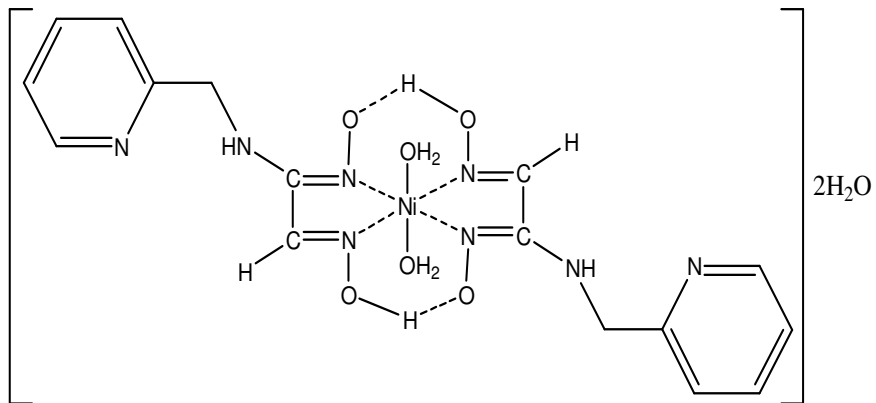


Şekil 5.1 H₂L Ligandının yapısı

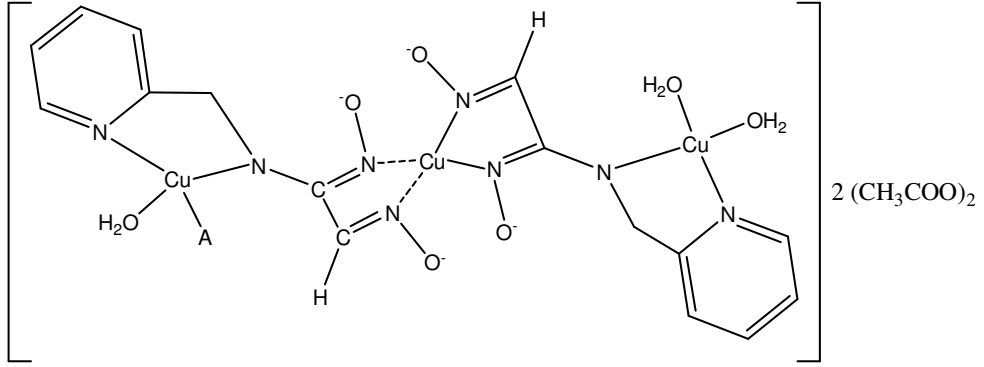
Elementel analiz ve manyetik süseptibilite sonuçlarından kobalt, nikel ve bakır komplekslerinin yapıları Şekil 5. 2, 5. 3 ve 5. 4'teki gibi önerilmiştir.



Şekil 5.2 Kobalt-ligand kompleksinin yapısı



Şekil 5.3 Nikel-ligand kompleksinin yapısı



Şekil 5.4 Bakır-ligand kompleksinin yapısı

Sentezlenen komplekslerin hepsi test edilen mikroorganizmaların en az birine karşı aktivite göstermiştir.

6. ÖNERİLER

Bu tez çalışması için yapılacak önerileri iki bölümde toplayabiliriz.

1. İleriki çalışmalarda Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri üzerine termo gravimetrik analiz, NMR, X-ray çalışmaları ile olası yapıların daha da kesinleştirilmesi mümkün olacaktır.

2. Bu sentezlenen ligand ve komplekslerin kullanım alanları araştırılması yönünde çalışmaların yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Basolo, F. and Pearson, G.P., 1967, Mechanism of inorganic reactions, A study of metal complexes in solution, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1-3 p.
- [2] Murman, R.K., 1965, Inorganic Complex Compounds, Chapman-Hall Ltd. LONDON.
- [3] Bekaroğlu, Ö., 1972, Kordinasyon kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fak.Yayını. 470 s.
- [4] Huheey, J.E., 1978, Inorganic chemistry 2 nd. Ed., Harper International Ed., 877 p.
- [5] Who, 1982, "Metal complexes may be beter anticancer drugs", Chem.and. Eng., News. April 19, 36 p.
- [6] Gök, Y., 1980. Yeni *vic*-dioksim sentezleri, geometrik kornerleri ve bazı metallerle kompleks formasyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi K.Ü, Fen-Edebiyat Fakültesi.
- [7] Serin, S., ve Bekaroglu, Ö., 1980. "1,3 difenil-2-tio-4,5-bishidroksimino 1,2,4,5-tetrahidro imidazol eldesi, geometrik izomerleri ve bazı tranzisyon metalleri ile kompleks formasyonları" Doktora Tezi K.Ü, Fen-Edb. Fakültesi.
- [8] Smith, P.A., 1966, The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, W.A. Benjamin, vol. 2, NEW YORK.
- [9] Gürol, I., Ahsen, V., ve Bekaroglu, Ö., 1992, Synthesis of soluble complexes from a tetradentate dithiaglyoxime ligand., J. Chem. Soc, Palton Trans., 2283-2286 p.
- [10] Luneau, D., Oshio, H., Okawa, H., and Kida, S., 1990, J. Chem. Soc. Palton Trans., 2283 p.
- [11] Tschugaeff, L., 1907. Cobaltidioxime(II) Communication on Complex Compounds, Ber. Dtsch. Chem. Ges, 40, 3498-3504 p.
- [12] Chakravorty, A., 1974. Structure chemistry of transition metals complexes of oximes. Coord. Chem. Rev., 13, 1-46.
- [13] Burakevich, J.V., Lore, A.M., and Volpp, G.P., 1971, Phenylglyoxime: separation, characterization, and structure of three isomers. J. Org. Chem., 36, 1-7 p.
- [14] Thomas, T.W., Underhill, A.E., 1972, Metal-metal interactions in transition-metal complexes containing infinite chains of metal atoms. Chem. Soc. Rev., 1, 99-120 p.
- [15] Hughes, M.N., 1981, Inorganic chemistry of biological precesses, 2nd Ed.; Wiley, NEW YORK.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [16] Dolpin, D., Ed., 1982. B-12, Wiley, Vols. 1 and 2, NEW YORK.
- [17] Ungnade, H.E., W. Kissinger, L., Narath, A., Barham, D.C., 1963. The structure of amidoximes. *J. Org. Chem.*, 28, 134-136 p.
- [18] Bajpai, A.S., Mishra, D.D., Bajpai, U.D.N., 1983. Coordination polymers of monoaryl thioureas. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A19, (6), 813-825 p.
- [19] Hamuryudan, E., ve Bekaroglu, Ö., 1993. Synthesis and characterization of a novel copper(II) phthalocyanine substituted with 16-membered diazadioxo macrocycles. *J. Chem. Res.*, 11, 460-461 p.
- [20] Musluoglu, E., ve Bekaroglu, Ö., 1996. Synthesis and complexation of a new branched vic-dioxime. *J. Coord. Chem.*, 39, 253-264 p.
- [21] Kukushkin, V.Y., Tudela, D. and Pombeiro, A.J.L., 1996, *Coord. Chem. Rev.*, 156, 333 p.
- [22] Adams, J.P. and Robertson, G., 1997. Imines, Enamines and Related Functional Groups, *Contem. Org. Synth.*, 4, 183 p.
- [23] Rezarta, L., Joseph, J. M., Wayne, C. S., and Carol, A.B., 2001. Electrochemical and spectroscopic investigations of oxime complexes of bis(bipyridyl) ruthenium(II), *Inorganica Chimica Acta*, 315, 53-65 p.
- [24] Tschugaeff, L., 1905. *Chem. Ber.*, 38, 2520 p.
- [25] Gök, Y., 1996. The synthesis and characterization of new polyamidoxime containing two-fold macrocyclic ionophores, *New J. Chem.*, 20, 971 p.
- [26] Green, M.A., 1993. *Adv. Met. Med.*, 1, 75 p.
- [27] John, E.K., Bott, A.J., and Green, M.A., 1994. *J. Pharm. Sci.* 83, 587 p.
- [28] Paping, L.R.M., Beelen, T.P.M., Rummens, C.P.J., and prins, R., 1982. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by camphorquinone dioxime. *Polyhedron*, 1 (6), 503-510 p.
- [29] Paping, L.R.M., Beelen, T.P.M., Mols, M., Van Wolput, J.H.M.C, and Prins, R., 1983. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by nopinoquinone dioxime *Polyhedron*, 3 (7), 821-831 p.
- [30] Paping, L.R.M., Beelen, T.P.M., Mols, M., and Prins, R., 1983. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by cyclic trioximes and cyclic furazan oximes. *Polyhedron*, 3 (4) 479-484 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [31] Paping, L.R.M., Beelen, T.P.M., Rummens, C.P.J., and Van Wolput, J.H.M.C, 1984. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by long-chain aliphatic dioximes. *Polyhedron*, 4 (4), 723-729 p.
- [32] Endres, H., Keller, H.J., Lehmann, R., Poveda, A., Rupp, H.H., and Sand, H.V.D., 1977. *NaturforschZ.*, 32, 516 p.
- [33] Kamata, T., Fukaya, T., Matsuda, H., Mizukami, F., Tachiya, M., Ishikawa, T., and Uchida, T., 1995. Enhancement of the 3RD-order nonlinear-optical property of a one-dimensional platinum complex by fabricating its metastableform, *J.Phvs. Chem.* 99, 13239 p.
- [34] Pratt, J.H., 1972. *Inorganic chemistry of vitamin B-12*, Academic Press, NEW YORK.
- [35] Schrauzer, G.N., 1976. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, 417 p.
- [36] Schrauzer, G.N., 1962. *Chem. Ber.*, 95, 1438 p.
- [37] Sevindir, H.C., 2000. Synthesis of ethane-1, 2-bis(thio-R-glyoximes) and their complexes with some transition metals, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 30 (1), 183-190 p.
- [38] Sevindir, H.C., 2001, Synthesis and complex formation of substituted thio-p-nitrophenylglyoximes of unsymmetrical *vic*-dioximes, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31 (1), 107-113 p.
- [39] Zavodnik, V.Z., Belsky, V.K., Voloshin, Y.Z., and Varzatsky, O.A., 1993, *J. Coord. Chem.*, 23, 97 p.
- [40] Blower, P.J., 1998, Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting, *Transition Met. Chem.*, 23,109-112 p.
- [41] Jurisson, S.S., and Lydon, T.D., 1999, *Chem. Rev.*, 99, 2205 p.
- [42] Wolkert, W.A., and Hoffman, T.J., 1999. Therapeutic radiopharmaceuticals *Chem. Rev.*, 99, 2269 p.
- [43] Mitchell, P., 1979, *Science*, 206, 1148 p.
- [44] Malmstrom, B.G., 1993, *Acc. Chem. Res.*, 26, 332 p.
- [45] Bakır, M., 1999, Electrochemical properties of the first Re(I)-carbonyl compound of di-2-pyridyl ketone.oxime (dpk.oxime), *fac-Re(CO)(3)(dpk.oxime)Cl*, in non-aqueous media, *J. Electroanal. Chem.*, 466(1), 60-66 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [46] Kandaz, M., Yılmaz, D, Keskin, S., and Koca, A., 2002, Synthesis, spectroscopy and redox properties of a novel (E-E) *vic*-dioxime and its mono-,di- and trinuclear complexes bearing an 18-membered N₂O₂S₂ macrocycle, *Polyhedron*, 21, 825-834 p.
- [47] El-Shahawi, M.S., 1991, *Anal. Sci.*, 7, 443 p.
- [48] Shamsipur, M., Ghiasvand, A.R., Sharghi, H., and Naeimi, H., 2000, Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative schiff's base, *Anal. Chim. Acta.*, 408 (1-2), 271-277 p.
- [49] Çukurovalı, A., and Taş E., 1999, Synthesis of 9,10 bis-(hydroxyimino)-4,8,11,15-tetraaza-1,2,17,18-O-dicyclopentylideneoctadecane and its complexes with Co(II), Co(III), Cu(II) and Ni(II), *Polish J. Chem.*, 73, 1457-1463 p.
- [50] Brown, B.G., 1973, *Prog. Inorg. Chem.*, 18, 17 p.
- [51] Lees, G., Holmes, F., Underhill, A.E., and Powell, D.B., 1971, *J. Chem. Soc, A*, 337.
- [52] Mohan, M., and Kumar, M., 1985, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 15, 353 p.
- [53] Bouet, G., 1986, *J. Coord. Chem.*, 15, 131 p.
- [54] Riggle, K., Kernel-Lynde, T., and Schlemper, E.O., 1992, *J. Coord. Chem.*, 25, 117 p.
- [55] Lopez-Garzon, R., Moreno-Carretero, M.N., Salas-Peregrin, M.A., and Salas-Peregrin, J.M., 1993, *Polyhedron*, 12, 507 p.
- [56] Das, A.K., Peng, S., and Bhattacharya, S., 2001, Chemistry of ruthenium with some dioxime ligands, Synthesis, structures and reactivities. *Polyhedron*, 20, 327-335 p.
- [57] Bekaroğlu, Ö., 1990, Süstitüe makrosiklik maddeler ve komplekslerin sentezi yapı ve özelliklerinin spektroskopik yöntemle incelenmesi, *Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı 2(1)*, 41-50 p.
- [58] Gök,Y., and Bekaroğlu, Ö., 1981, The synthesis and complex formation of stereoisomers of some new α -dioximes, *Synth. React. Btorg. Met.-Org. Chem.*, 11, 621-631 p.
- [59] Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., 1983, Synthesis of some organo-metalic compounds of 1,2-acenaphtylene-dion dioxime and comparison with B model compounds *Synth. React. Borg. Met.-Org. Chem.*, 13, 666-682 p.
- [60] Gök,Y., and Özcan, E., 1991, "Synthesis of characterization of 2,3-bis(hydroximino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b]pyrazine and its Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II), Cd(II) and Co(III) Complexes", *Transition Met. Chem.*, 16, 393-396 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [61] Panja, P.K., Bala, S., and Pal, C, 1991, "Infrared spectroscopic studies of dimethylglyoxime chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II)", *Journal of Molecular Structure*, 249,277 p.
- [62] Avagadro, L., 1923. *Gaz. Chim. İtalv*, 53, 699-713 p.
- [63] Taş E. ve Kaya, M. XIII. Ulusal Kimya Kongresi, EDİRNE.
- [64] Taş E., and Çukurovalı, A., 1999, Synthesis of 1,2 dihydroxyimino-1-phenyl-3,7-diaza-9,10-O-benzalactone and its complexes with Co(II),Cu(II) and Ni(II), *J. Coord. Chem.*, 47, 425-432 p.
- [65] Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1983, Synthesis of N,N'-bis(4-benzo[15-Crown-5] diaminoglyoxime and its complexes with Nickel(II), Palladium(II), Platinum(II), Cobalts(III) and Uranyl(IV), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9, 2357-2541 p.
- [66] Taş, E., Çukurovalı, A., and Kaya, M., 1998, *Synth. React. Borg. Met.-Org. Chem.*, 23(3), 463-475.
- [67] Kasumov, V.T, Taş E. Kartal, İ, Uçun, F., Köksal, F., and Çukurovalı, A. 2001, "Complexation of metal ions with 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone-1-monooxime, ESR studies of radical intermediates", *J.Coord. Chem.*, 52, 207-227 p.
- [68] Avram, M., and Mateescu, GhD., 1972, Gh., *Infrared spectroscopy*, N.Y., Wiley-Interscience, NEW YORK.
- [69] Brown, J.F., 1955. *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 77, pp. 6348.
- [70] Boyer, J.H., Toggweiler, U., and Stoner, G.A., 1957, Spectrophotometric relations between furaxans and nitroso compounds. *J. Am. Chem. Soc*, 79, 1748-1751.
- [71] Ungnade, H.E., and Kissinger, L.W., 1963, Structure and physical properties of glyoximes. *Tetrahedron*, 19, 235-248.
- [72] Steinkopf, W., and Jurgens, B., 1911, Aliphatic nitro compounds. X. Hydroxamyl Chlorides, *J. Prakt. Chem.*, 83, 453-470.
- [73] Kurtoğlu, M., 1999, "Noniyonik grup içeren yeni oksim bileşiklerinin bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ADANA
- [74] Grundman, C, Mini, V., Dean, J., and Frommeld, H,D., 1965, *Dicyan-di-N-oxyd*, *L. Ann. Chem.*, 687,191.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [75] "Metal Complexes May Be Better Anticancer Drugs" 1982, Chem. Ber, English News, April 19, 36.
- [76] Serin, S., Oksal, Ş., and Serindağ, O., 1990, Synthesis of N-(substituted)arylamino-glyoximato nickel(II) complexes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 22(283), 195-200 p.
- [77] Singh, R. B., Garg, B. S. and Singh, R. P., 1979, Oximes as spectrophotometric reagents-a review; Tetrahedron 26, 425-44 p.
- [78] Gök, Y. and Serin, S., 1988, Synthesis and complex formation of the structural isomers 2,3-bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4R-1,4-benzothiazine., Synt. React. Inorg Met.-Org. Chem, 18 (10), 975-88 p.
- [79] Bischoff, A. C., and Nastvogel, O., 1980, Diphenly α,γ - and α,β - diacipiperazin, Dtsch. Chem. Ges., 23, 2027-37 p.
- [80] Mixich, G. V., Thiele K. and Fischer, J., 1975, Verfahren zur herstellung von thidazolymethylcarbonyl-oximuthern., Swiss. Pat. 75/16, 768 p.
- [81] Baji, H., Flammang, M., Kimny, T., Gasquez, F., Compagnon, P. L. and Delcourt, A., 1995, Synthesis and antifungal activity of novel (1-aryl-2-heterocyclyl)ethylidencaminoxymethyl- substituted dioxalones., Eur. J. Med Chem. 30, 617-26 p.
- [82] Van Dijk, J. and Davies, J. E., 1974, Treatment Of Depression. 3, 937, US Pat., 841 p.
- [83] Depuy, C. H. and Ponder, B. W., 1959, Levulinic acid as a reagent for the hydrolysis of oximes and 2,4-dinitrophenylhydrazones., J. Am. Chem. Soc. 81, 4629-31 p.
- [84] Zhu, Q. C. and Hutchins, R. O., 1994, Asymmetric reductions of carbon-nitrogen double bonds. a review., Org. Prep. Proceed. 26(2), 193-236 p.
- [85] Hranisavljevic-Jacovljevic, M., Pexjkovic-Tadic, I. and Stojiljkovic, A., 1963, Thin-Layer chromatography of isomeric oximes, J. Chromatog. 12, 70 p.
- [86] Rerick. M. N., Trottier, C. H., Daignault, R. A. and Defoe, J. D., 1963, Lithium-Aluminium Hydride-Aluminium Chloride reduction of oximes., Tetrahedron Letters 629-34 p., Ref: C.A.59, 6234b (1963).
- [87] Gibbs, D. E. and Barnes, D., 1990, Asymmetric synthesis of amines by action of Baker's yeast on oxsimes., Tetrahedron Letters 31 (39), 5555-58 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [88] Itsuno, S., Sakurai, Y., Shimizu, K. and Ito, K., 1990, Asymmetric reduction of ketoxime *o*-alkyl ethers with chirally modified NaBH₄-ZrCl₄, J. Chem. Perkin Trans. I(7), 1859–63 p.
- [89] Barndgar, B. P., Nikat, S. M. and Wadgaonkar, P. P., 1995, The reduction of aromatic oximes to amines with borohydride exchange resin-nickel acetate system., Synth. Commun. 25(6), 863–69 p..
- [90] Yhou, Q., Zhou, H., Wang, Q. and Lei, X., 1992, Reduction of oximes to amines by canalytic hydrogen transfer reaction., Zhongguo Yiyao Gongye Zazhi 22(7), 316-18 p., Ref:C.A. 116, 105731 F.
- [91] Iffiand, D. C. and Yen, T. F., 1954, Preparation of amines by low pressure hydrogenation of oximes., J. Am. Chem. Soc. 76, 4180–1 p.
- [92] Chriba, T., Okimoto, M., Nagai, H. and Takata, Y., 1983, Electrocatalytic reduction using raney nickel., Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 719–23 p.
- [93] Sugden, J. K., 1969, Reduction of oximes., Chem. Ind. 9,260 p., Ref: C.A. 71,12164 V
- [94] Kawase, M. and Kikugawa, Y., 1979, Chemistry of amine-boranes. reduction of oximes, *o*-acyl-oximes and *o*-alkyl oximes with pyridine-borane in acid., J. Chem. Perkin Trans. I (7), 643–45 p.
- [95] Feuer, H. and Braunstein, D. M., 1969, The reduction of oximes, oxime ethers and oxime esters with diborane. a new synthesis of n-monosubstituted hydroxyliamines., J. Org. Chem. 34(6), 1817–21 p.
- [96] Gribble, G. W. Leiby, R. W., and Sheehan, M. N., 1977, Reduction and alkylation of oximes with carboxylic acids., A New Synthesis Of N,N-Dialkylhydroxylamines; Synthesis 12, 856-9 p.
- [97] Borch, R. F., Bernstein, M. D. and Durst, H. D., 1971. The cyanohydridoborate anion as a selective reducing agent., J. Am. Chem. Soc. 93(12), 2897–904 p.
- [98] Kikugawa, Y. and Kawase, M., 1977, Selective reduction of oximes with Pyridine-Borane., Chem. Lett(11), 1279–80 p. Ref: C.A. 88, 37371q (1978).
- [99] Fujita, M., Oishi, H. and Hiyama, T., 1986, Reduction of oximes with Hydrosilane/H⁺ Reagent, Chem.Lett. 5, 837–38.
- [100] Wang, S. S. and Sukenik, C. N., 1985, The reduction of oximes by lithium aluminum hydride in hexamethylphosphoramide solvent., J. Org. Chem.,50, 5448-50 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

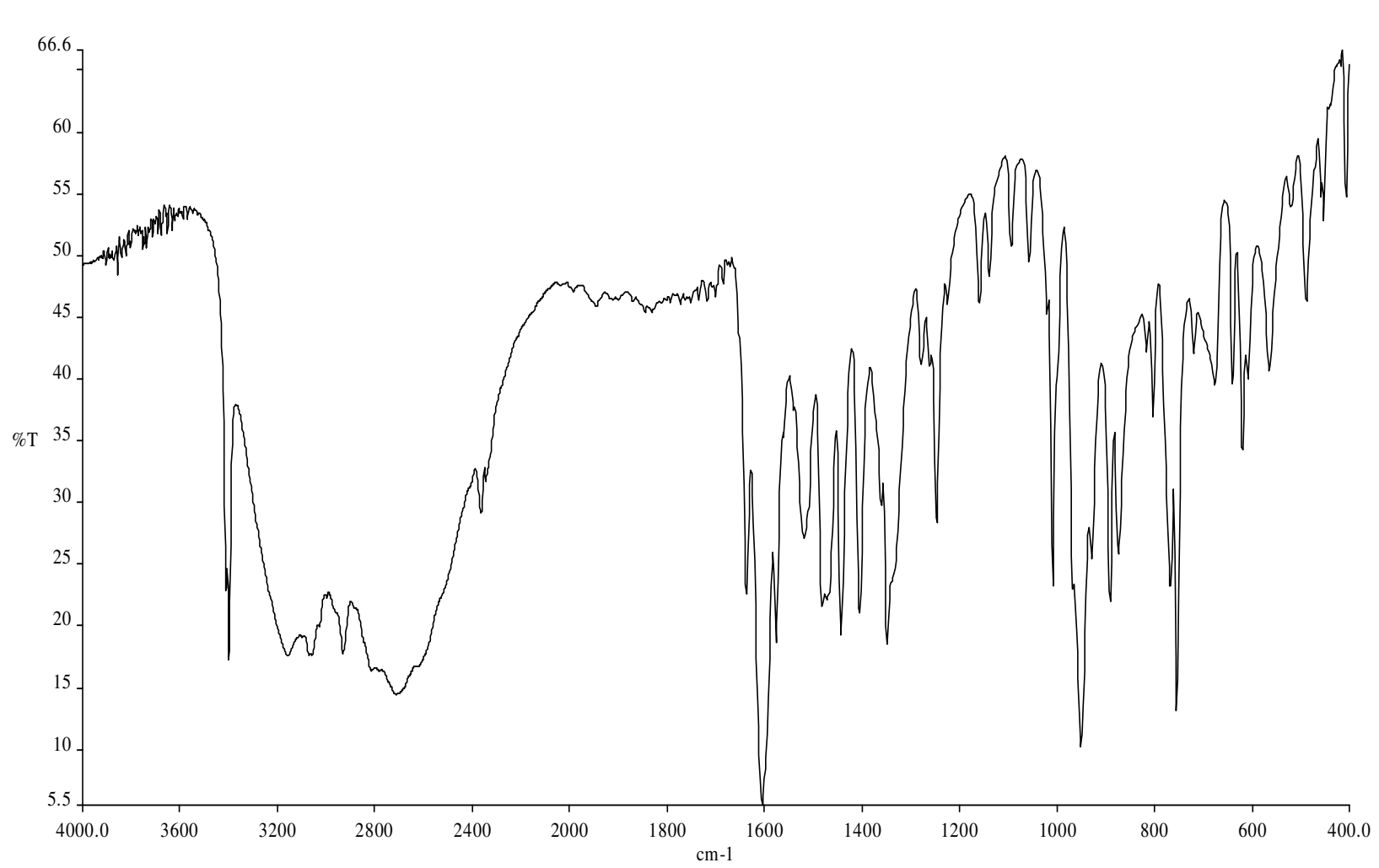
- [101] Kantekin, H., 1996, Yeni (*E, E*)-Dioksimlerin, Mono Ve Hetero-Trinükleer Komplekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu Doktora Tezi, Karadeniz Tek. Üni. Fen Bilimleri Ens. Yayınları, Trabzon
- [102] Cozzi, P., Giordani, A., Menichincheri, M., Pillan, A., Pinciroli, V., Rossi, A., Tonani, R., Volpi, D., Tamburin M., Ferrario, R., Fusar, D. and Sal Vati, P, 1994, Agents combining thromboxane receptor antagonism with thromboxane synthase inhibition: [[[2-(1-H-imidazol-1-yl)ethylidene] amino]oxy]alkanoic acids., J. Med. Chem. 37, 3588–3604 p.
- [103] Neber, W. D., and Frjeedolsheim, A., 1926, Ann. Chem., 449, 109 p.
- [104] Grellmann, K. H. and Tauer, E., 1974. The photochemical formation of ketimines from aromatic ketoximes., Tetrahedron Letters 42, 3707-10 p.
- [105] Schmidt, R, 1984, Fhb-Berichte, II. 1, 13 p.
- [106] Theodore, J. N., Volkots, D L., Aldous, D. J. and Oglesby, R. C., 1994, Regiospecific synthesis of 3-substituted 5-alkyl isoxazoles from dianions and n-methoxy, N-methylalkylamides., J. Org. Chem, 59, 5828-32 p.
- [107] Gnichtel, H and Möller, B, 1981, Synthese and reaktionen von 2-[α -(*E*)-(hydroxyimino)benzyl]3-imidazolin-3-oxiden., Chem. Ber., 3170-75 p.
- [108] Migrdichian, V., 1957, Organic synthesis, open-chain saturated compounds., -Reinhold Pub. Corp. New York.
- [109] Macit, M., 1996, Bazı yeni süstitüe glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve n-(2,6-dimetilfenil)aminoglioksim ile nikel ve bakırın spektrofotometrik tayini., Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 92 s.
- [110] Serin, S. and Gök, Y, 1994, Determination of nickel and copper using *vic*-dioximes and potentiometric titration., Analyst, Vol 119, 1629–31 p.
- [111] Sevindir, H. C. and Mirzaoğlu, R., 1993, Synthesis and complex formation of substituted amino-*p*-tolylglyoximes of unsymmetrical *vic*-dioximes., Synt.React. Inorg. Met.-Org. Chem., 23(5), 757-65 p.
- [112] Schrauzer, G. N. and Kohnle, J., 1964, Coenzym B₁₂-Modelle Chem Ber, 97, 3056-64 p.
- [113] Petersen , B. S. ve Larsen, E., 1973, *Anti-amphi* and cis-trans isomerisms in some bis(dioximato)nickel(II) complexes., Acta. Chem. Scand.. 27, No. 9, 3271–301 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

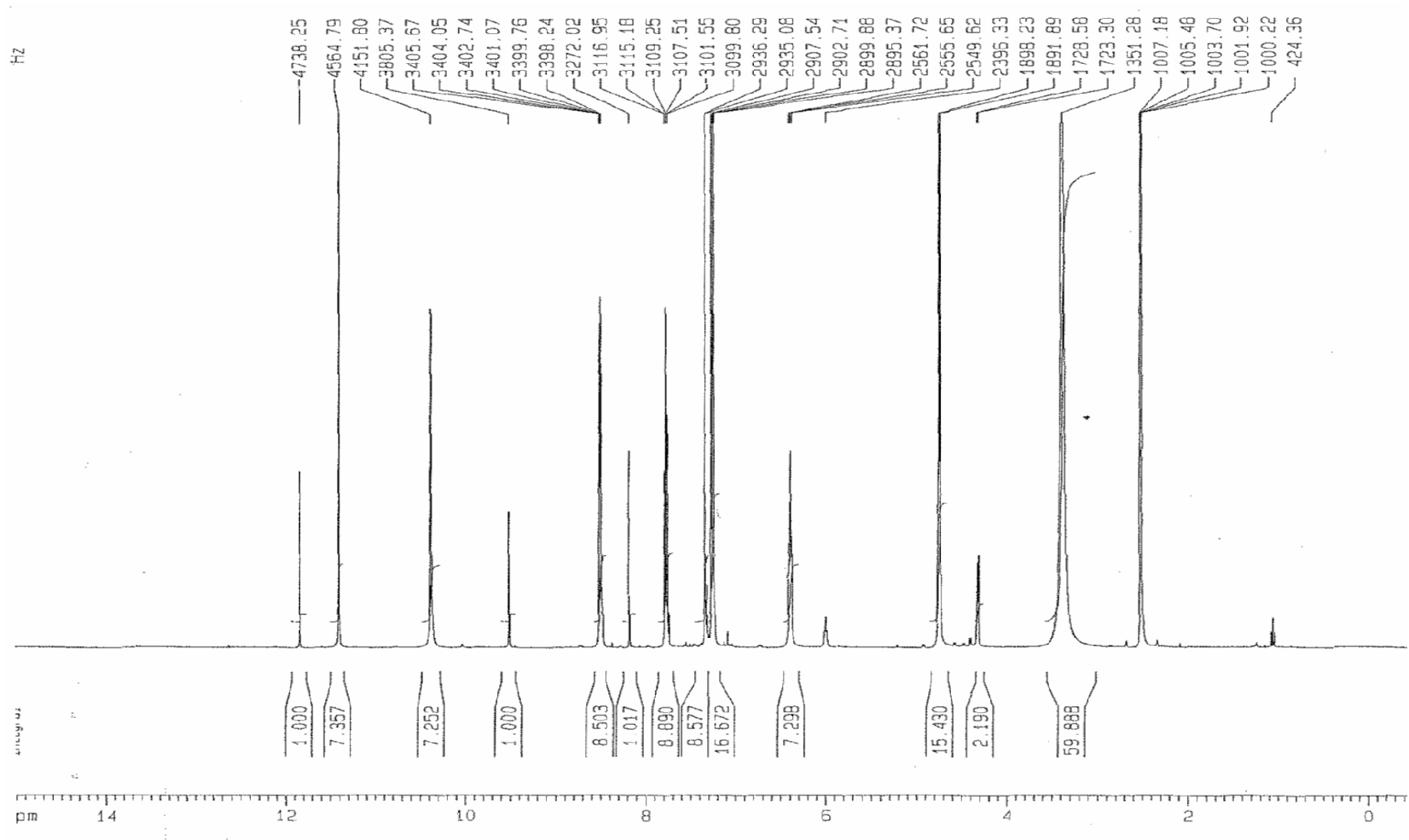
- [114] İrez. G. and Bekaroğlu, Ö., 1983, The synthesis and complex formation of some new substituted amino and diaminoglyoximes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 13,781-97 p.
- [115] Özcan, E., Karapınar E. and Karapınar. N., 2001, The synthesis and Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) complexes of two new unsymmetrical *vic*-dioximes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 31(7), 1163-74 p.
- [116] Kurtoğlu, M. and Serin, S., 2001, Synthesis and complex formation of di[4-(11-chloro-3,6,9-trioxaundecyioxy)phenylamino]glyoxime., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 31(7), 1229-37 p.
- [117] Yenikaya, C., Kaya, M. and Demir, İ., 2007, Synthesis of a Novel Imine *vic*-Dioxime Ligand and Preparation of Its Ni (II), Co (II), Cu (II) Complexes, Asian Journal of Chemistry Vol. 7, 2008 (inpress) 00-00 p.
- [118] Reddy, P. S. and Reddy, K. H., 2000, Transition metal complexes of benzil- α -monoxime (Bmo), x-ray structure determination of Co(Bmo)₃., Polyhedron, 19, 1687-92 p.
- [119] Aydoğdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydoğdu, A., Tas, E., and Çukurovalı, A., 2002, Electrical and optical properties of newly synthesized glyoxime complexes., Solid State Sciences, 4, 879-83 p.
- [120] Ertas, M., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1987, Synthesis of bis(ferrosenilamino)glioksim and its Nickel(II) complex., Journal Of Organometallic Chemistry, 333, 383-85 p.
- [121] Linder, K. E., Nowotnik, D. P., Malley, M. F., Gougoutas, J. Z., and Nunn, A.D., 1991, An unexpected by-product obtained during the preparation of Technetium(III) boronic acid adducts of dioximes. the single crystal structure of ⁹⁹TcCl(Dmg)₂(Bdi)Bet (Dmg= Dimethylglyoxime, Bdi= Butane-2,3-Dione Imine-Oxime), Inorganic Chimica Acta, 190, 249-55 p.
- [122] Bilgin, A. And Gök, Y. 2001, The synthesis and characterization of a new dioxime and its Cobalt(III) complexes as vitamin B₁₂ models., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 3(9), 1717-30 p.
- [123] Yenikaya, C. Kaya, M., and Demir, İ., 2008, Synthesis and Complex Formation of A Novel *vic*-Dioxime Derivatives. Asian Journal of Chemistry Vol. 20, No. 3, 00-00 p.
- [124] Fessenden, R.J., and Fessenden. J.S., 1993. Organik Kimya Çözümleri, Çev.Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, 230. ANKARA.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

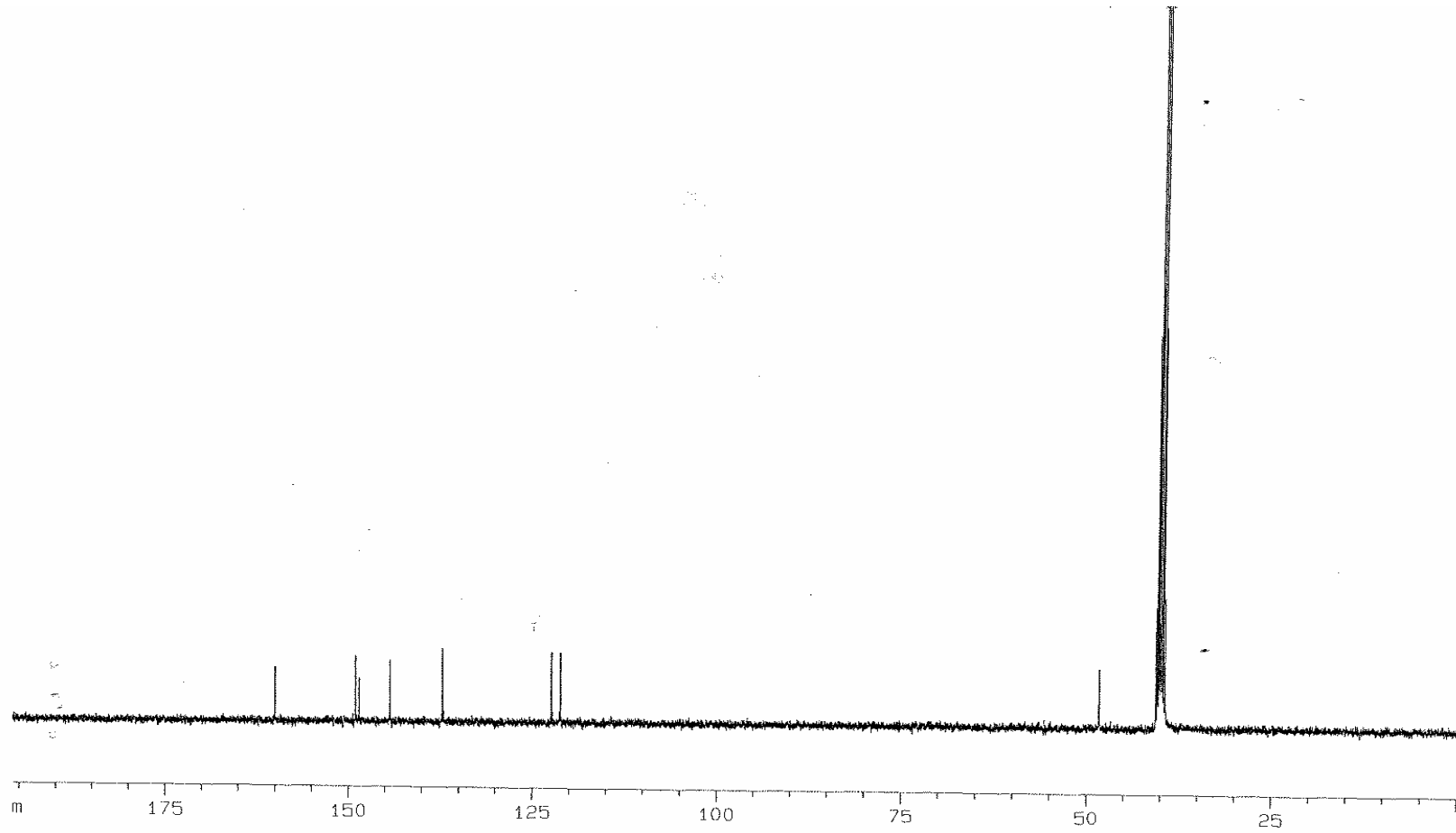
- [125] Yenikaya, C., Büyükgüngör, O., İlkimen, H. and Özek, A. 2007, (1Z,2E)-2-(Hydroxyimino)-N-p-tolylacetamide oxime Acta Crystallographica Section E 63 (12) , o4738–o4738 p.
- [126] Özçelik, S. 1998 Gıda mikrobiyolojisi uygulama kılavuzu, Süleyman Demirel Üniv. Ziraat Fak. Yayın no:17 Ders kitapları No.7. Isparta
- [127] National Committee for Clinical Laboratory Standarts. 1990. Methods for dilution of antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grows aerobically-Second Edition, approved Standard. NCCLS Doc M7 A2, Villanora, Pa:NCCLS
- [128] Souaya, E.R., Hanna, W.G., Ismail, E.H. and Milad, N.E. 2000, *Molecules*, **5**, 1121-1129 p.
- [129] Ucan, H., and Karatas, I., 1993, Synthesis Of 6 New Substituted Aminomethylglyoximes And Some Of Their Transition-Metal Complexes, *Synt. React. Inorg. Met. Org. and Met. Chem* , 23, 1781 – 1791 p.
- [130] National Committee for Ciinicaî Laboratory Standards (NCCLS) 1990, Performance standards for antimicrobial disk susceptibiity tests. Approved Standard (M2-A4). National Committee for Clinicaî Laboratory Standards, Vilianova, PA
- [131] National Committee for Ciinical Laboratory Standards (NCCLS) (1990), Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobicaliy. Approved Standard (M7-A2). National Committee for Ciinical Laboratory Standards, Villanova, PA;
- [132] Ouhdouch,Y., Barakate, M., Finance, C, 2001 Actinomycetes of Moroccan habitats: İsoiatlon and screening for antıfungaî activıties. *Eur. J. Soil Biol.* 37, 69-74
- [133] Tarafder, M.T.H., Teng–Jin Khoo, Karen A. Crouse*, A.M. Ali, B. M. Yamin, H. -K. Fun., 2002 *Polyhedron* **21**2691-2698 p.
- [134] İ. Demir, A.İ. Pekacar., 2007, Synthesis and Characterization of Transition Metal Complexes of Oxime, *Asian Journal of Chemistry* Vol. 19, No. 3, 1919-1924 p.



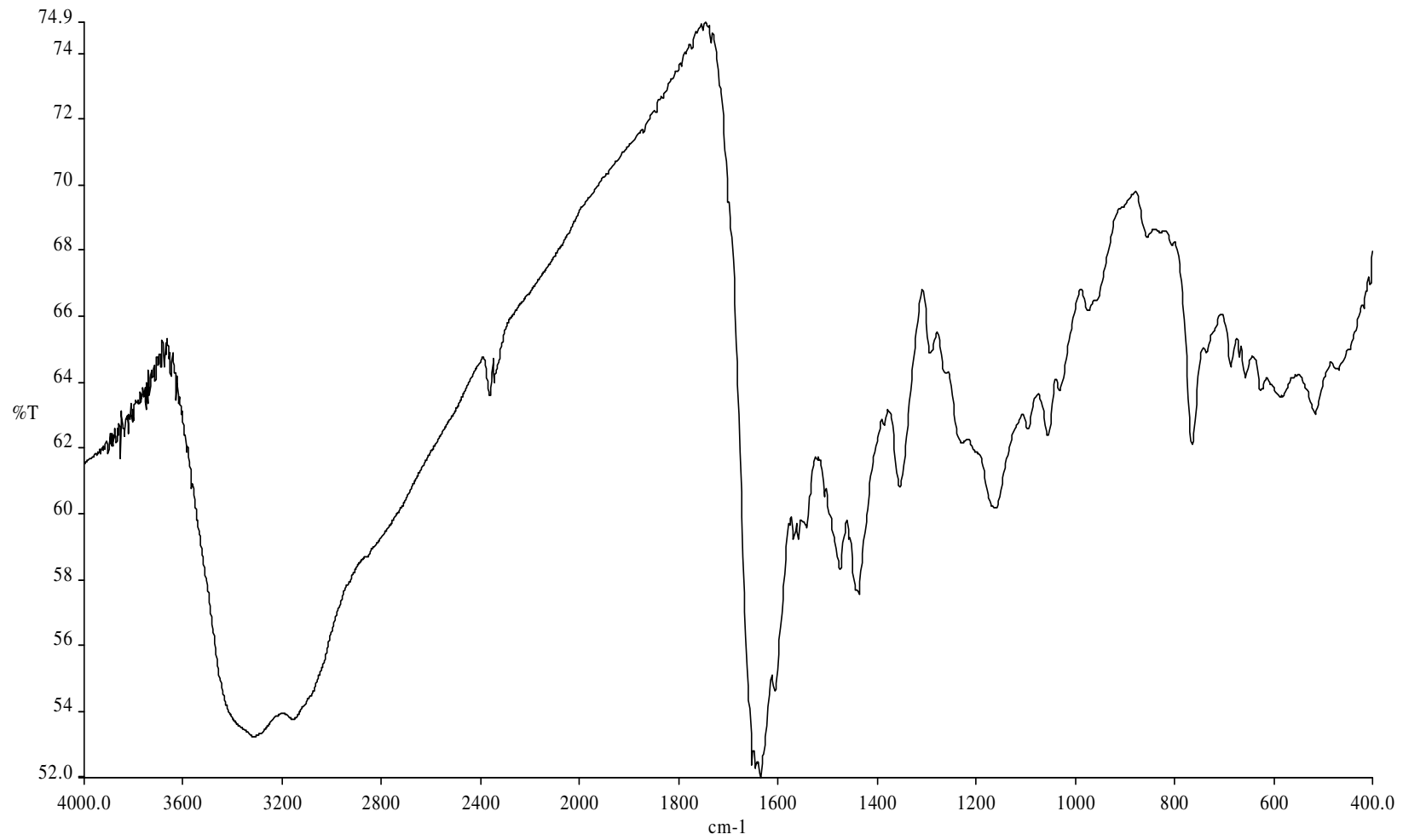
EK 1: H₂L Ligandının IR Spektrumu

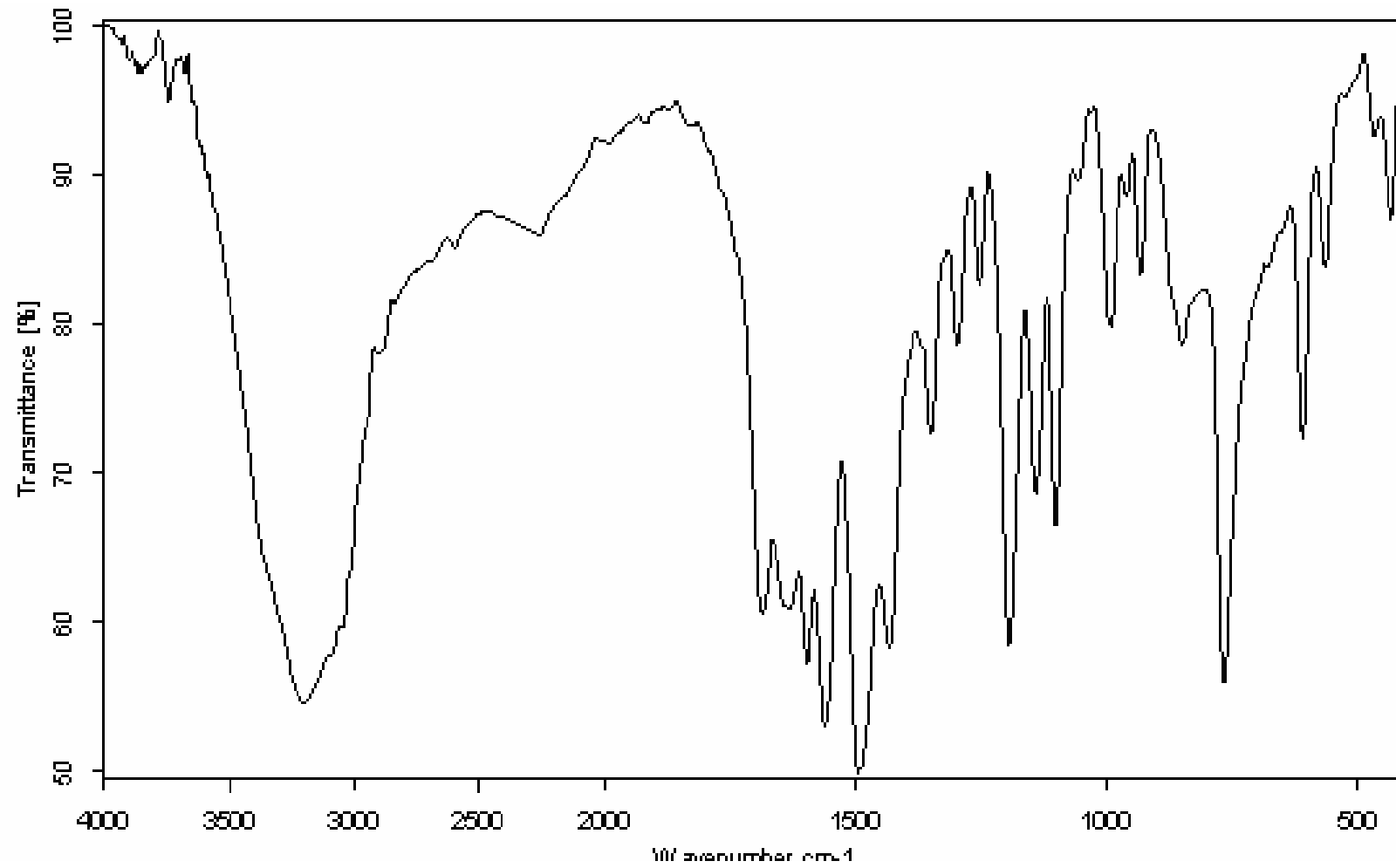


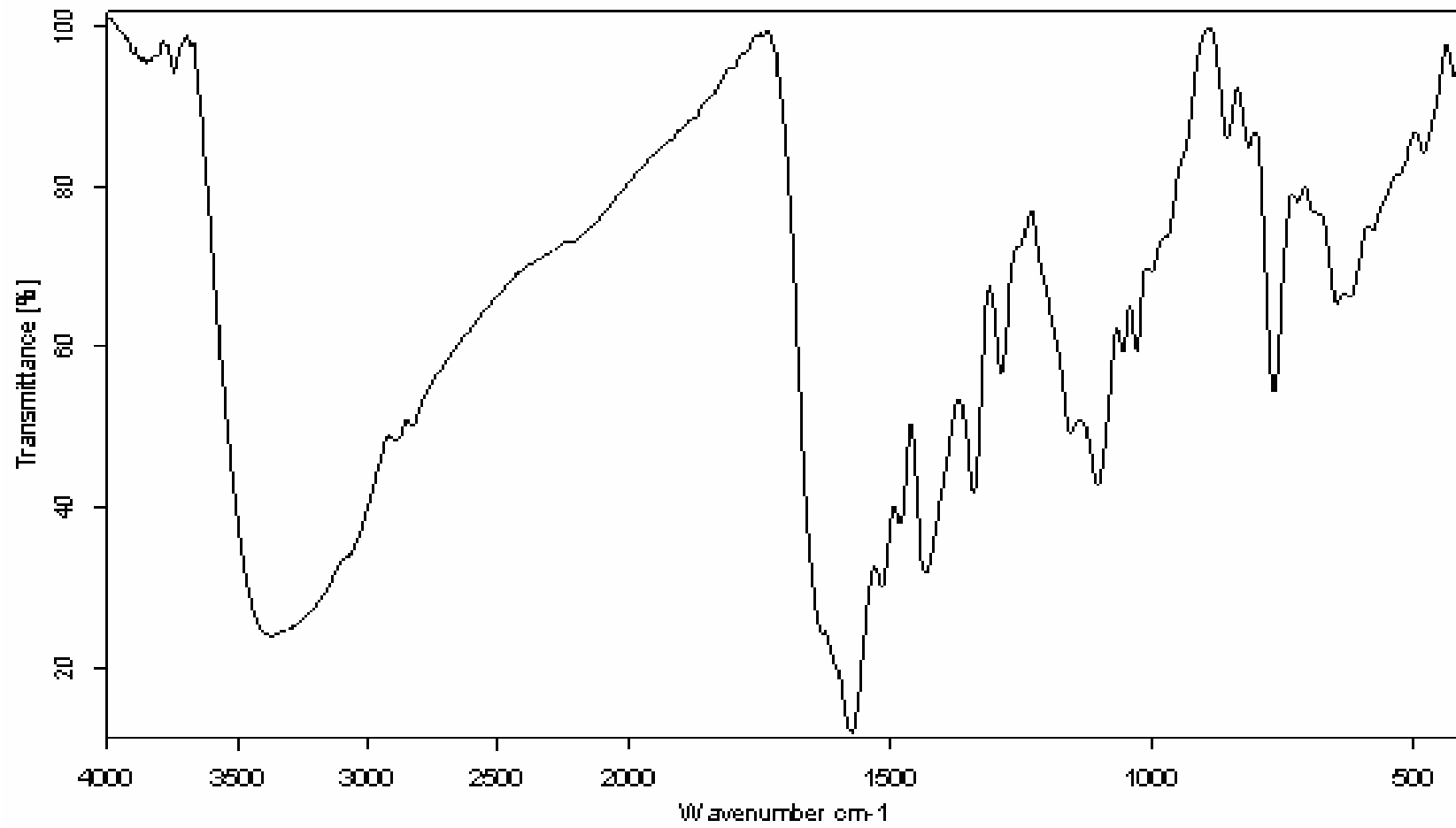
EK 2: H₂L Liganın ¹H-NMR Spektrumu



EK 3: H₂L Ligand ^{13}C -NMR Spektrum

EK 4: Co-H₂L Kompleksinin IR Spektrumu

EK 5: Ni-H₂L Kompleksinin IR Spektrumu

EK 6: Cu- H₂L Kompleksinin IR Spektrumu