

*P*- TOLUİDİN ESASLI OKSİM BİLEŞİKLERİ İLE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Halil İLKİMEN

Yüksek Lisans

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2007

*P*-TOLUİDİN ESASLI OKSİM BİLEŞİKLERİ İLE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Halil İLKİMEN

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

Temmuz-2007

**KABUL VE ONAY SAYFASI**

Halil İLKİMEN'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “*p*-Toluidin Esaslı Oksim Bileşikleri İle Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

/ / 2007

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA .....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN .....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zeki KARTAL .....

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun ... / ... / 2007 gün ve ... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**P-TOLUIDİN ESASLI OKSİM BİLEŞİKLERİ İLE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Halil İLKİMEN

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2007

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 kararlaştırılmış düzlemsel yapılarıyla ilişkilendirilirler. *Vic*-dioksim ligandlarıyla komplekslerinin yüksek kararlılığı geniş ölçüde çeşitli amaçlar için kullanılır.

Bu çalışmada, *anti*-kloroglioksim, literatürde belirtildiği şekilde, elde edilmiş ve *p-toluidin* ile *anti*-kloroglioksimin reaksiyonundan elde edilen bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) tuzları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bu ligandın ve komplekslerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, IR, elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır.

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

**SYNTHESIS OF COMPOUNDS WITH METAL COMPLEXES BASED ON  
P-TOLUIDINE AND THEIR STRUCTURAL CHARACTERIZATION**

Halil İLKİMEN

Chemistry, M. S. Thesis, 2007

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.

In this study, *anti*-chloroglyoxime was synthesized, which is reported in literature, and ligand constituted *anti*-chloroglyoxime and *p*-toluidin was synthesized and its complexes with Co(II) Ni(II), Cu(II) and Zn(II) salts were obtained. The ligand and complexes were investigated by <sup>1</sup>H-NMR, IR, elemental analysis.

**Key Words:** Glyoxime, Metal Complexes, Oxime, *p*-Toluidine, *Vic*-Dioxime.

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi süresinde beni yönlendiren, benden desteğini ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında bana bu çalışma olanağını sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a, çalışmam sırasında yakın ilgi ve alakalarını gördüğüm, Kimya Bölümünün değerli hocalarıma, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve yüksek lisans arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Analizlerin yapılması sırasında büyük emeği geçen D. P. Ü. Fizik Bölümü Öğretim Elemanı Sayın Yrd. Doç. Dr. Zeki KARTAL'a, Arş. Gör. Ferda ÖZMAL ve Araş. Gör. Çiğdem ÖMEROĞLU'na teşekkür ederim.

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

Halil İLKİMEN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. OKSİMLER.....	4
2. 1 Oksimlerin Adlandırılması.....	4
2. 2 Oksimlerin Genel Özellikleri.....	7
2. 3 Oksimlerin Spektrumları.....	8
2. 4 Oksimlerin Geometrik İzomerleri.....	9
2. 5 Oksimlerin Elde Edilmesi.....	11
2. 5. 1 Aldehit Ve Ketonların Hidroksilamin İle Reaksiyonundan.....	11
2. 5. 2 Ketiminlerin Hidroksilamin İle Reaksiyonundan.....	11
2. 5. 3 Nitro Bileşiklerinden Sentezi.....	11
2. 5. 4 Aktif Metilen Bileşiklerinin Nitrolanması İle Sentezi.....	12
2. 5. 5 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden.....	13
2. 5. 6 Disiyan-Di-N-Oksit Katılması.....	13
2. 5. 7 Primer Aminlerin Yükseltgenmesi İle.....	15
2. 5. 8 Primer Aminlerin Nitroso Bileşiklerine Oksidasyonu İle Sentezi.....	15
2. 5. 9 Kloralhidratın Hidroksilamin ile Reaksiyonundan Sentezi.....	15
2. 5. 10. Nitriminlerle Hidroksilamin Hidroklorür Reaksiyonu İle Sentezi.....	16
2. 5. 11 Alkil Süstitüe Aromatik Bileşiklerin Alkil Nitritle Reaksiyon İle Sentezi.....	16
2. 5. 12 Fotooksimasyon Reaksiyonu İle Sentezi.....	16
2. 5. 13 Ditiyo Asitlerin Hidroksilamin Hidroklorür Reaksiyonu İle Sentezi.....	17
2. 6 Oksimlerin Reaksiyonları.....	17

## İÇİNDEKİLER (devamı)

### Sayfa

2. 6. 1 Isı Ve Işık Etkisi İle Reaksiyonları.....	17
2. 6. 2 Asitlerle Reaksiyonu.....	18
2. 6. 3 Sübstitüsyon Reaksiyonları.....	18
2. 6. 4 Katılım Reaksiyonları.....	20
2. 6. 5 Nükleofillerle Reaksiyonları.....	21
2. 6. 6 Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu.....	21
2. 6. 7 Açılma Reaktifleri İle Reaksiyonları.....	22
2. 6. 8 Hidroliz Reaksiyonları.....	22
2. 6. 9 İndirgenme Reaksiyonları.....	23
2. 6. 10 Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu.....	26
2. 6. 11 Oksidasyon Reaksiyonları.....	26
2. 6. 12 Çevrilme Reaksiyonları.....	27
2. 6. 13 Ketimin Oluşumu.....	28
2. 6. 14 Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu.....	29
2. 6. 15 Oksimlerin Halojenlerle Reaksiyonları.....	29
2. 6. 16 Diklorometanla Kondenzasyon Reaksiyonları.....	30
2. 6. 17 Deoksimasyon Reaksiyonları.....	30
2. 6. 18 Oksimlerin Alkil Halojenler İle Alkilasyonu.....	31
2. 7 Çeşitli Oksim Ligandları.....	31
2. 7. 1 Monooksimler.....	31
2. 7. 1. 1 Karbonil Oksimler.....	31
2. 7. 1. 2 Nitrozofenonlar(Guinionmonooksimler).....	32
2. 7. 1. 3 İminoksimler.....	32
2. 7. 1. 4 Pridinoksimler.....	33
2. 7. 1. 5 Hidroksioksimler.....	34
2. 7. 2. Dioksimler.....	35
2. 7. 2. 1 Halkasal Dioksimler.....	35
2. 7. 2. 1 Halkasal Olmayan Dioksimler.....	35
2. 8 Oksimlerin Kompleksleri.....	35
2. 9 Önceden Sentezlenen Kompleksler.....	40
2. 10 Oksimlerin Kullanım Yerleri.....	53
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	53
3. 1 Materyal.....	53
3. 1. 1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	53
3. 1. 2 Analizlerde kullanılan cihazlar.....	53
3. 2. Yöntem.....	54



## İÇİNDEKİLER (devamı)

### Sayfa

3. 2. 1 Liganın Sentezi.....	54
3. 2. 1. 1 Amphi-klorogliksim Sentezi.....	54
3. 2. 1. 2 Anti-klorogliksim Sentezi.....	55
3. 2. 1. 3. Liganın sentezlenmesi.....	56
3. 2. 2 Komplekslerin Sentezi.....	57
3. 2. 2. 1 Co-(H <sub>2</sub> L) Kompleksinin Sentezi.....	57
3. 2. 2. 2 Ni-(H <sub>2</sub> L) Kompleksinin Sentezi.....	57
3. 2. 2. 3 Cu-(H <sub>2</sub> L) Kompleksinin Sentezi.....	58
3. 2. 2. 4 Zn-(H <sub>2</sub> L) Kompleksinin Sentezi.....	58
4. SONUÇLAR.....	59
5. TARTIŞMA.....	64
6. ÖNERİLER.....	68
7. KAYNAKLAR.....	69
8. EKLER.....	79
8. 1 H <sub>2</sub> L Liganın IR Spektrumu.....	79
8. 2 H <sub>2</sub> L Liganın <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	80
8. 3 H <sub>2</sub> L Liganın <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	81
8. 4 Co-H <sub>2</sub> L Kompleksinin IR Spektrumu.....	82
8. 5 Ni-H <sub>2</sub> L Kompleksinin IR Spektrumu.....	83
8. 6 Cu- H <sub>2</sub> L Kompleksinin IR Spektrumu.....	84
8. 7 Zn-H <sub>2</sub> L Kompleksinin IR spektrumu.....	85

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. 1 a) Asetaldehit Oksim, b) Benzofenonoksim.....	4
2. 1. 2 b) Ketoksim, b) Aldoksim.....	4
2. 1. 3 2-Hidroksiimino Propiyonik Asit.....	5
2. 1. 4 <i>Syn</i> -Benzaldoksim veya <i>Anti</i> -Benzaldoksim.....	5
2. 1. 5 Ketoksimlerin adlandırılması.....	6
2. 1. 6 <i>Vic</i> -Dioksimlerin İzomerleri.....	6
2. 4. 1 Oksimlerin Denge Hali.....	9
2. 4. 2 Benzildioksimin Stereoizomerleri.....	10
2. 4. 3 Oksimlerin HCl İle Formasyon Değişimi.....	10
2. 5. 1 Aldehit Ve Ketonların Hidroksilaminhidroklorür İle Reaksiyonları.....	11
2. 5. 2 Ketiminlerin Hidroksilamin İle Reaksiyonu.....	11
2. 5. 3 Sekonder Nitro Bileşiğinin İndirgenmesi.....	11
2. 5. 4 Nitro Alkenlerden Ketoksim Sentezi.....	12
2. 5. 5 Nitrosikloheksandan Oksim Sentezi.....	12
2. 5. 6 Nitro Karafinlerin Aldehit İle Kondenzasyonu Sonucu Oksim Sentezi.....	12
2. 5. 7 Aktif Metilen Bileşiklerinin Nitrolanması.....	13
2. 5. 8 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi.....	13
2. 5. 9 Diaminlere Disiyan-Di-N-Oksit Katılması.....	14
2. 5. 10 Primer Aminlerin Yükseltgenmesi.....	14
2. 5. 11 Primer Aminlerin Nitroso Bileşiklerine Oksidasyonu.....	15
2. 5. 12 Kloralhidratın Hidroksilamin İle Reaksiyonu.....	15
2. 5. 13 Nitrimini İle Hidroksilamin Hidroklorür Reaksiyonu.....	15
2. 5. 14 Alkil Sübsititüe Aromatik Bileşiğin Alkil Nitritle Reaksiyonu.....	16
2. 5. 15 Fotooksimasyon Reaksiyonu.....	16
2. 5. 16 Ditiyo Asitlerin Hidroksilamin Hidroklorür Reaksiyonu.....	16
2. 6. 1 Oksimlerin Isı Etkisiyle Ayrışması.....	17
2. 6. 2 $\alpha$ -Hidrojenli Oksimlere Isı Etkisi.....	17
2. 6. 3 Aldoksimlerin HCl İle Reaksiyonları.....	17
2. 6. 4 Oksimlerin Hidroklorür Tuzlarının Isıtılmaları Reaksiyonu.....	18
2. 6. 5 Oksimlerin Aminlere İndirgenme Reaksiyonu.....	18

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 6. 6 Oksimlerden Oksim Eterlerin Oluşum Reaksiyonu.....	18
2. 6. 7 Açıl Türevlerinin Oluşum Reaksiyonu.....	19
2. 6. 8 Semmler-Volf Aromatizasyonu.....	19
2. 6. 9 Oksimlerin İzosiyanatla Reaksiyonu.....	19
2. 6. 10 Oksimlerin Katılım Reaksiyonları.....	20
2. 6. 11 Halojen Katılması.....	20
2. 6. 12 Aşırı Halojen Reaksiyonu.....	20
2. 6. 13 Hidrosiyanik Asit Katılması.....	21
2. 6. 14 Aloksimlerle Fenil Hidrazin Reaksiyonu.....	21
2. 6. 15 Siyanürasitin Oksimlerle Reaksiyonu.....	21
2. 6. 16 Oksimlerin Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu.....	22
2. 6. 17 Açılma Reaktifleri İle Reaksiyonları.....	22
2. 6. 18 Elektrokimyasal Hidroliz Reaksiyonu.....	23
2. 6. 19 Elektrokimyasal Hidroliz Reaksiyonu.....	23
2. 6. 20 İndirgenme Reaksiyonları.....	24
2. 6. 21 Aromatik Oksimlerin İndirgenme Reaksiyonu.....	24
2. 6. 22 Hidroksilamin Oluşum Reaksiyonu.....	25
2. 6. 23 Ketoksimlerin İndirgenme Reaksiyonu.....	25
2. 6. 24 Oksimlerin Karbonil Bileşikleri İle Reaksiyonu.....	26
2. 6. 25 Oksidasyon Reaksiyonu.....	26
2. 6. 26 Dioksimler Oksidasyon Reaksiyonu.....	26
2. 6. 27 Beckmann Çevrilmesi.....	27
2. 6. 28 Beckmann Çevrilmesinin Mekanizması.....	27
2. 6. 29 2. Derece Beckmann Çevrilmesi.....	28
2. 6. 30 Neber Çevrilmesi.....	28
2. 6. 31 Ketimin Oluşumu Reaksiyonu.....	29
2. 6. 32 Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu.....	29
2. 6. 33 Oksimlerin Halojenler İle Reaksiyonu.....	30
2. 6. 34 Kondenzasyon Reaksiyonu.....	30
2. 6. 35 Deoksimasyon Reaksiyonu.....	30
2. 6. 36 Oksimlerin Alkil Halojenler İle Alkilasyonu.....	31

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 7. 1. 1 Karbonil Oksimler.....	31
2. 7. 1. 2 Karbonil Oksimlerin Kompleks İzomerleri.....	32
2. 7. 1. 3 Nitrozofenonların Cu(II) kompleksi.....	32
2. 7. 1. 4 Nitrozofenonların Ni(II) kompleksi.....	32
2. 7. 1. 5 İminoksim Ligandı.....	33
2. 7. 1. 6 İminoksim Kompleksi.....	33
2. 7. 1. 7 Pridinoksimler Kompleksi.....	33
2. 7. 1. 8 Hidroksioksim Komleksi.....	34
2. 7. 2. 1 Nikeldimetilglioksimi Kompleksleri.....	34
2. 7. 2. 2 Halkasal Dioksim Ligandları.....	35
2. 8. 1 Oksimlerin Yapısı.....	35
2. 8. 2 Oksimlerin Metallere Bağlanma Yerleri.....	36
2. 8. 3 Vic-Dioksim-Metal Komplekslerinin Genel Gösterimi.....	36
2. 8. 4 Oktahedral Dimetilglioksim'in Kobalt (II) Kompleksi.....	38
2. 8. 5 Kare Düzlem Ve Oktahedral Diaminoglioksim'in Co(II) Kompleksi.....	38
2. 8. 6 Beş Azot Atomu Ligandından Oluşan Co(III) Kompleksi.....	38
2. 8. 7 Vic-Dioksimlerin Anti-Formları Ni(II) Kompleksi.....	39
2. 8. 8 Vic-Dioksimlerin Amphi-Formları Ni(II) Kompleksi.....	39
2. 8. 9 Anti-DTIH <sub>2</sub> Kompleksleri.....	40
2. 8. 10 Tetraoksim Bileşiği Veren Ligandlar.....	41
2. 9. 1 Gül Ve Bekaroğlu Tarafından Sentezlenen Kompleksin Yapısı.....	42
2. 9. 2 Bank Ve Bekaroğlu Tarafından Sentezlenen Kompleksin Yapısı.....	42
2. 9. 3 Irez ve Bekaroğlu Tarafından Sentezlenen Cd(II) Yompleksinin Yapısı.....	43
2. 9. 4 Gök ve Serin Tarafından Sentezlenen Kompleksin Yapısı.....	43
2. 9. 5 Gök Ve Kantekin Tarafından Sentezlenen Kompleksin Yapısı.....	44
2. 9. 6 Gök Ve Kantekin Tarafından Sentezlenen Co(II) Kompleksin Yapısı.....	44
2. 9. 7 Özcan ve Arkadaşları Tarafından Sentezlenen Ligandların Yapısı.....	45
2. 9. 8 Özcan ve Arkadaşları Tarafından Sentezlenen Komplekslerin Yapısı.....	46
2. 9. 9 Kurtoğlu Ve Serin Tarafından Sentezlenen Trinükleer Kompleksin Yapısı....	47
2. 9. 10 Kurtoğlu Ve Serin Tarafından Sentezlenen Polimerik Nikel Kompleksinin Yapısı.....	47

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2. 9. 11 [Co(BMO) <sub>3</sub> ] Kompleksi.....	48
2. 9. 12 L <sup>1</sup> H <sub>2</sub> Ligandının Bakır Kompleksi.....	48
2. 9. 13 L <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ligandının Cu(II) kompleksi.....	49
2. 9. 14 Bis(Ferrosenilamino)gliksim Nikel (II) Kompleksi.....	49
2. 9. 15 <sup>99</sup> TcCl(DMG) <sub>2</sub> (BDI)BEt Kompleksi.....	50
2. 9. 16 Bis(Aminofenilgliksim)Metanların Kare-Düzlem Polimerik Metal Kompleksleri.....	50
2. 9. 17 Bilgin Ve Gök Tarafından Sentezlenen (H <sub>2</sub> L) Ligandı Ve Co(III) Kompleksi.....	51
2. 9. 18 Kantekin ve Ark., Sentezlediği Ligand.....	51
3. 2. 1 Amphi-Klorogliksim Sentezi.....	54
3. 2. 2 <i>Anti</i> -Klorogliksim Sentezi.....	55
3. 2. 3 H <sub>2</sub> L Ligandının Sentezi.....	56
3. 2. 4 Co-H <sub>2</sub> L Kompleksinin Sentezi.....	57
3. 2. 5 Ni-H <sub>2</sub> L Kompleksinin Sentezi.....	57
3. 2. 6 Cu-H <sub>2</sub> L Kompleksinin Sentezi.....	58
3. 2.7 Zn-H <sub>2</sub> L Kompleksinin Sentezi.....	58
5. 1 H <sub>2</sub> L Ligandının Yapısı.....	65
5. 2 Kobalt-Ligand Kompleksinin Yapısı.....	66
5. 3 Nikel-Ligand Kompleksinin Yapısı.....	66
5. 4 Bakır-Ligand Kompleksinin Yapısı.....	66
5. 5 Çinko-Ligand Kompleksinin Yapısı.....	66

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
2. 1. 1	Bazı Oksimlere Ait Bağ Uzunlukları Ve Bağ Açıları.....	7
2. 1. 2	BAZI DİOKSİMLERİN $PK_A$ DEĞERLERİ.....	9
4. 1	Sentezlenen Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	59
4. 2	Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Bandları ( $cm^{-1}$ ) .....	60
4. 3	Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları.....	61
4. 4	Sentezlenen $H_2L$ Ligandının $CDCl_3-d_1$ Ve $DMSO-D_6$ İçerisindeki $^1H$ -NMR Spektrumunun Kimyasal Kayma Değerleri $\delta(ppm)$ .....	62
4. 5	Sentezlenen $H_2L$ Ligandının $DMSO-D_6$ İçerisindeki $^{13}C$ -NMR Spektrumunun Kimyasal Kayma Değerleri $\delta(ppm)$ .....	63

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
°C	Derece Santigrad
°A	Angstrom
M	Molarite
g	Gram
cm <sup>-1</sup>	Dalga Sayısı
λ	Dalga boyu
pm	Piko metre
nm	Nanometre
Hz	Hertz
s	Singlet
NH <sub>2</sub> OH.HCl	Hidroksilamonyum klorür
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
HCl	Hidroklorik Asit
CoCl <sub>2</sub>	Kobalt asetat
NiCl <sub>2</sub>	Nikel asetat
Cu(Ac) <sub>2</sub>	Bakır asetat
Zn(Ac) <sub>2</sub>	Çinko asetat
DMSO	Dimetil sülfoksit
CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
DMSO-d <sub>6</sub>	Dötero-Dimetil sülfoksit
CDCl <sub>3</sub> -d <sub>1</sub>	Dötero-Kloroform
δ-	Sigma
α	Alfa
β-	Beta
δ	Kimyasal kayma

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)**

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
H <sub>2</sub> L	Ligand
UV	Ultraviyole
IR	İnfrared
<sup>1</sup> H-NMR	Proton-Nükleer Magnetik Rezonans
<sup>13</sup> C-NMR	Karbon-Nükleer Magnetik Rezonans
e. n.	Erime noktası
b. n.	Bozunma noktası



## 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en önemli çalışma alanlarından biridir. Koordinasyon kimyasının temeli 1895 yılında A. Werner tarafından atılmıştır. Bu alandaki çalışmalar, bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük bir ilerleme göstermiştir [1]. Koordinasyon bileşiklerinin büyük bir kısmı, organik ve anorganik bileşiklerinin reaksiyonlarından oluşur ve bu bileşikler iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırır [2]. Bu bilim alanı, metal iyon veya metal atomu (elektron alıcı-akseptör) ile ligandın (elektron verici-donör) etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşiklere kompleks veya koordinasyon bileşiği denir [3].

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte, gittikçe önem kazanmaktadır [4].

Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olan elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar [5].

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, magnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada büyük önem taşımaktadır, koordinasyon bileşikleri gıda maddelerinde, boya endüstrisinde, tekstil endüstrisinde ve daha pek çok alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir.

Koordinasyon bileşiklerinin analitik kimyadaki önemi de oldukça büyüktür. Organik ve inorganik ligandlarla metallerin verdikleri kompleksler birçok metalin nitel ve nicel tayinlerinde kullanılır. Örneğin, etilendiamintetraasetat iyonu suyun sertliğinin giderilmesinde ve kalsiyum tayininde, dimetilglioksim ise, nikelin nicel ve nitel tayinlerinde oldukça kullanışlıdır [6].

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de dokulardan akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu, demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir

magnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleriyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler, bazen, canlılar için çok tehlikeli olabilecek reaksiyonları başlatırlar. Örneğin, biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olur. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar [7]. Bazı platin komplekslerinin kanser tedavisinde kullanılması ile ilgili araştırmalar, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırmıştır [3].

Çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmasındaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklerin daha çok araştırma yapılmasına neden olmaktadır. Bu çalışmalar daha çok biyo-anorganik kimya bilim dalı kapsamına girmektedir [8].

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 itibarıyla koordinasyon bileşimidir.

Bazı kompleksler pigment olarak etkilidir ve önemli kullanım alanları bulunmaktadır [8]. Döner atomlara sahip moleküllerin geçiş metalleriyle meydana getirdikleri komplekslerin, boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin önemini arttırmıştır [4].

Koordinasyon bileşikleri, büyük ilerleme içinde olan polimerizasyon endüstrisinde de önemli yer tutar. Metal alkolatların hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin daha iyi kontrol edilebilir duruma getirilmesi amacıyla uygun şelat yapma özelliğine sahip bileşiklerle modifiye edilmesi sonucu yeni özelliklere sahip anorganik polimerlerin sentezleri gerçekleştirilmektedir [9].

Metallerin saf olarak elde edilmesinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde ve daha birçok alanda koordinasyon bileşiklerinin kullanılmaktadır [3, 10, 11].

Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksimler ve makrosiklik bileşiklerin gösterdikleri çeşitli özellikler, bu grup bileşiklerinin bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. Koordinasyon bileşiklerinin bu grubu, boyar maddeler ve lak sanayisinde, otooksidasyon katalizörlerinde, polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmezlik ve

ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayisinde, cevher zenginleştirmede, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [12].

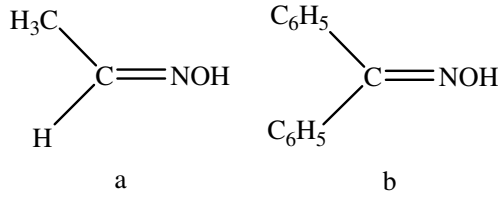
Oksim bileşiklerinin antioksidan, antikanser, antiviral, antibakteriyel özellikler gösterdiği yapılan çalışmalar sonucunda gösterilmiştir [13]. Bazı oksim eterlerin biyolojik aktifliğe sahip olup antiinflamator ve antipiritik analjezik özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir [14]. Oldukça toksik organofosfor bileşiklerine maruz kalmış dokuların tedavisinde antropin ve oksimlerin bilinen en iyi yöntem olduğu rapor edilmiştir [15].

Bugün bazı *vic*-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması [13], yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarının da sıvı-kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Vitamin  $B_{12}$  ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması *vic*-dioksim komplekslerinin önemini artırmıştır [16, 17].

## 2. OKSİMLER

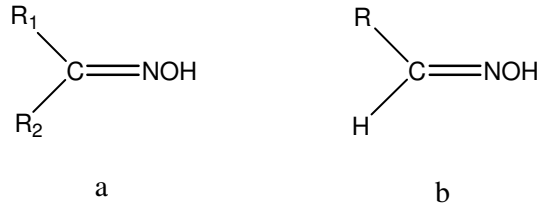
### 2.1 Oksimlerin Adlandırılması

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan oksimler, aldehit ve ketonların hidrosilaminle bir kondenzasyon ürünü olan maddelerdir. Yapılarında  $-C=NOH$  fonksiyonel grubunu bulundurlar. 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 “oksım” kelimesi eklenerek adlandırılmıştır (Şekil 2. 1. 1) [18-21].



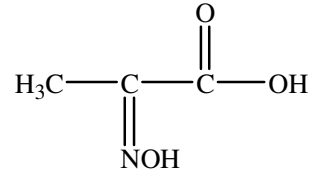
Şekil 2. 1. 1 a) Asetaldehit oksim, b) Benzofenonoksım

Eğer aldehitten elde edilmiş ise aldoksım, ketondan elde edilmişse ketoksım olarak da adlandırılmıştır (Şekil 2. 1. 2) [22, 23].



Şekil 2. 1. 2 a) Ketoksım, b) Aldoksım

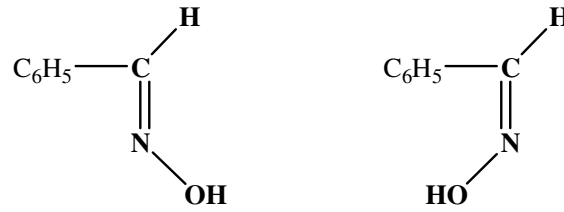
Bazı literatürlerde de oksimler adlandırılırken “hidroksiimino” eki yardımıyla da adlandırılmıştır (Şekil 2. 1. 3) [24-26].



**Şekil 2. 1. 3** 2-Hidroksiimino propiyonik asit

Oksimler; yapılarında taşıdıkları oksim grubu sayısına göre monooksim, dioksim, trioksim, ... olarak ayrılabilirler.

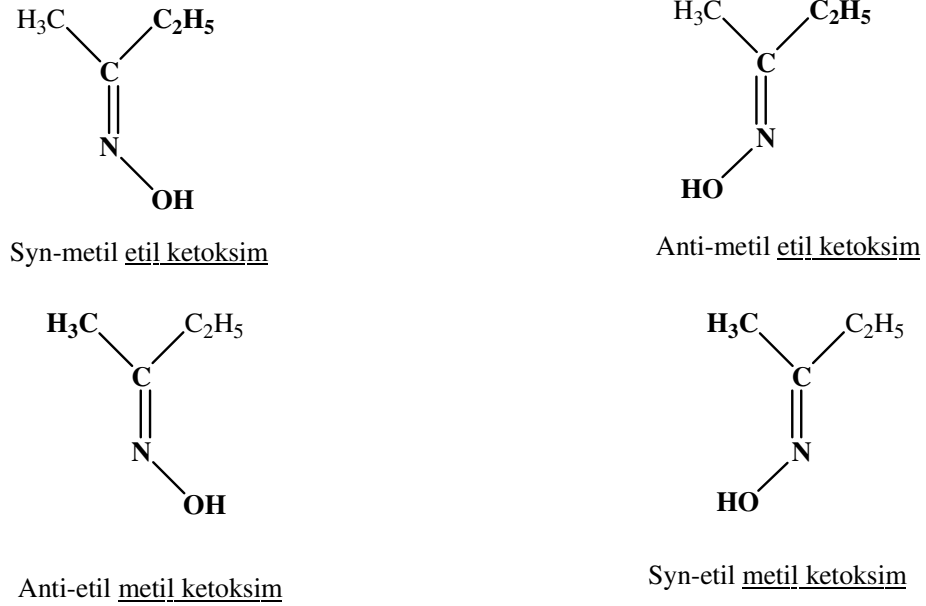
Monooksimler yapılarında bir tane oksim grubu bulundurlar. Monooksimlerde genellikle iki tane izomer vardır. Bunlar “*syn*” ve “*anti*” ön ekleri ile belirtilirler [27].



**Şekil 2. 1. 4** *Syn*-benzaldoksim veya *Anti*-benzaldoksim

Aldehit türevi oksimlerin *syn* ve *anti* izomeri olduklarını belirtmek için aldehidik H ile oksimik OH’ın aynı veya farklı tarafta olmaları dikkate alınır. Eğer H ile OH aynı tarafta iseler “*syn*” izomer, farklı tarafta iseler “*anti*” izomer olarak adlandırılırlar (Şekil 2. 1. 4).

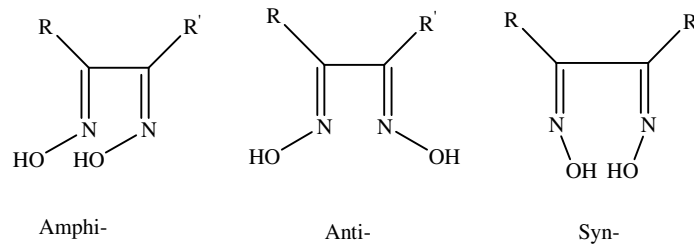
Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise, bu ekler referans olarak alınan grubun yerine göre seçilir (Şekil 2. 1. 5).



**Şekil 2. 1. 5** Ketoksimlerin Adlandırılması

Dioksimler yapılarında iki tane oksim grubu bulunduran maddelerdir. Eğer oksim grupları komşu karbonlar üzerinde ise bunlar *vic*-dioksimler olarak adlandırılırlar.

*Vic*-dioksimlerde –OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonları dikkate alınarak üç izomer olduğu tespit edilmiştir. –OH grubunun aynı tarafa yönlendiği yapılar *syn*, birbirlerine paralel yönlendiği yapılar *amphi*- ve zıt tarafa yönlendiği yapılar *anti*-olarak adlandırılır (Şekil 2. 1. 6) [10, 16, 28, 29].



**Şekil 2. 1. 6** *Vic*-dioksimlerin izomerleri

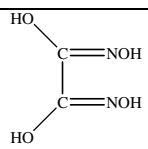
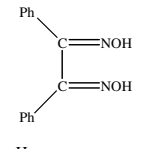
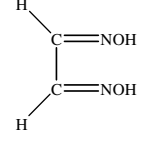
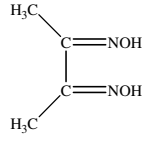
Geometrik izomere sahip oksimlerin yapılarını uzun süre aydınlatılamamış, bu alandaki tartışmalı konular ilk kez Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur [30]. Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonları kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir [27].

## 2. 2. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler, yapılarındaki –OH grubunda bulunan oynak protondan dolayı zayıf asidik özellik gösterirler. Bu nedenle seyreltik NaOH’de çözünürler ve CO<sub>2</sub> ile çökerler. Basit oksimlerin pK<sub>a</sub>’sı 10–12 arasındadır. α-Dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. *vic*-Dioksimlerin sulu çözeltilerinin fark edilir derecede asidik olduğu bilinmektedir. Bunların pKa’ları ise, 7-10 arasında değişir. Çünkü *vic*-dioksim bileşiklerinde, =N-OH grupları, komşu karbonlara takılı durumdadırlar. Yapıda bulunan α-keto grupları asit gücünü arttırdığı için *vic*-dioksim bileşikleri, mono oksim bileşiklerine göre daha asidiktir. Bazı *vic*-dioksim bileşiklerinin pKa değerleri Çizelge 2. 1. 1’de görülmektedir [14, 22, 29, 31].

Karbon atomuna asimetric grupların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine neden olur. Örneğin; *anti*-formlar, *amphi*-formlara göre daha asidiktir. Benzer nedenler ile, *vic*-dioksimler, monooksimlere göre daha asidik özellikler gösterirler [29]. *Amphi*-oksimlerde, molekülün bazikliği hafifçe artar ve bu oksimlerde amfoterdir [32].

**Çizelge 2. 1. 1** Bazı dioksimlerin pKa değerleri

Oksim	Formülü	Pka
Dihidroksiglioksim		6.81 ± 0.02
Difenilglioksim		8.50 ± 0.05
Glioksim		8.88 ± 0.05
Dimetilglioksim		10.14 ± 0.03

### 2. 3 Oksimlerin Spektrumları

Oksimlerin IR spektrumlarında aldoksim ve ketoksimler için, C=N bağına ait gerilim titreşim bantları 1600–1660  $\text{cm}^{-1}$ 'de, N-O gerilim titreşimleri 930–1000  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve O-H gerilme titreşim bantları ise 3000-3130 $\text{cm}^{-1}$ 'de görülür [31]. Seyreltik çözeltilerinde ve gaz halinde IR spektrumu alındığında oksim O-H grubuna ait gerilme absorpsiyonu 3500–3600  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkar. Bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasındandır.

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandı 1660–1685  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, *vic*-dioksimler de söz konusu band 1600  $\text{cm}^{-1}$  yakınlarına kadar kayabilir. *Anti*-glioksimlerde C=N titreşiminin 1621  $\text{cm}^{-1}$  civarında zayıf bir bant olarak görülmesi merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. *Anti*-klorglioksimde ise orta şiddette bir dublet 1592-1626  $\text{cm}^{-1}$  şeklindedir [33, 34].

Aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- ekleriyle iki farklı yapının bulunduğu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna C-H ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi *syn*- ve *anti*-izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir. Oksijen atomunun yakın olması *syn*-formundaki aldehit protonunda paramagnetik bir kaymaya sebep olacağından, daha zayıf alandaki multiplerin *syn*- yapısına ait olması gerektiği kanaatine varılmıştır. Her iki kimyasal kaymanın integral eğrileri karşılaştırılarak, izomerlerin denge konsantrasyonlarını belirlemek mümkün olmuştur [35].

*Vic*-dioksimlerde stereo izomerlerinin tanınmasında  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amph*-dioksimlerde O-H...N hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları iki tane singlet halinde görülmektedir [36, 37, 38]. Simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görülürler [22].

Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono-süstitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu, süstitüe oksimlerdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır [26].

Oksimlerin yapıları X-ışınları kristalografi yöntemiyle de incelenmiştir (Çizelge 2. 1. 2). Kovalent yarıçap ve elektronegativite değerleri göz önüne alınarak hesaplanan bağ uzunlukları C=N için ortalama 127 pm, N=O için ise ortalama 140 pm'dir. C=N bağı için



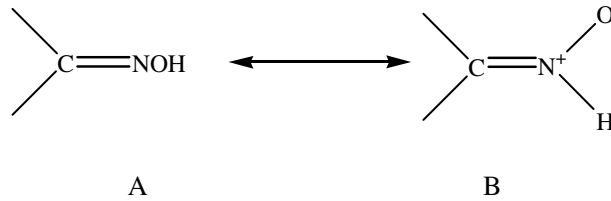
ölçülebilen değerler genellikle  $\pm 2$  pm'lik bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterirler. N-O bağında ise saptanan uzunluklar, hesaplanan değerden % 2-5 oranında daha kısadır. C-N-O açısı da  $111^{\circ}$ - $114^{\circ}$  arasındadır.

**Çizelge 2. 1. 2** Bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Madde	C=N (pm)	N-O (pm)	C-N-O ( $^{\circ}$ )
Asetoksim	129,0	136,0	111
Glioksim	128,4	139,7	111
Dimetilglioksim	127,0	138,0	114
Formamidoksim	128,8	141,5	110
Sikloheksan-1, 4-diondioksim	127,6	141,1	112
Diaminoglioksim	127,6	140,8	110,25

#### 2. 4 Oksimlerin Geometrik İzomerleri

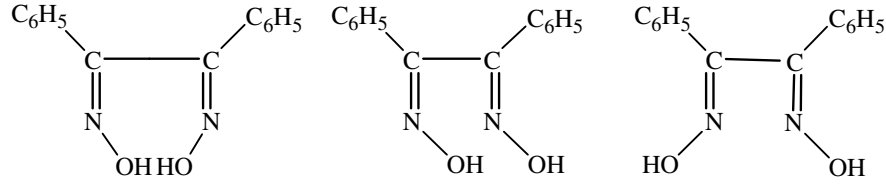
Oksimler Şekil 2. 4. 1'de görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



**Şekil 2. 4. 1** Oksimlerin denge hali

O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ışınları saçılım çalışması Şekil 2. 4. 1'deki B yapısının lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar.

Oksimlerdeki izomerizm ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Oksimler, çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterirler. Monooksimlerde iki izomeri dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzil dioksimin stereoizomeri için bu özellik aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2. 4. 2).

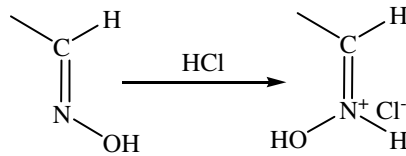


**Şekil 2. 4. 2** Benzildioksimin stereoizomerleri

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Benzil- $\alpha$ -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin dimetilglioksim içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında ince tabaka kromatografisi ile başarılı bir şekilde kullanılmış ve böylece 2, 2-di-pridiloksimlerinin çeşitli izomerleri ayrılmış ve aydınlatılmıştır [39].

Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri ayrıştırılıp, karakterize edilmiştir. Bu izomerlerin çoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0.5-5 kcal/mol arasında değişir [40]. İzomerizasyon ısıları arasındaki fark yapılarına bağlı olarak değişir. Geometrik izomeriye sahip oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel yöntemlerin gelişmesinden önce ketoksimlerin teşhisi yalnızca Beckman Çevrilmesi ile yapıyordu. Bu bilgilerin yetersizliği uzun süre yanlış kabullere yol açmış ve bu da ketoksimlerin konfigürasyonlarının yanlış aydınlatılmasına sebep olmuştur.

Reaksiyon mekanizmaları konusunda ilk ciddi çalışma, Meisenheimer tarafından yapılmıştır [30]. Spektroskopik yöntemlerle daha az şüpheli oksim konfigürasyonları çıkarılmış ve reaksiyon şartlarında birbirine dönüşümü incelenmiştir. Stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili en önemli husus; farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir.



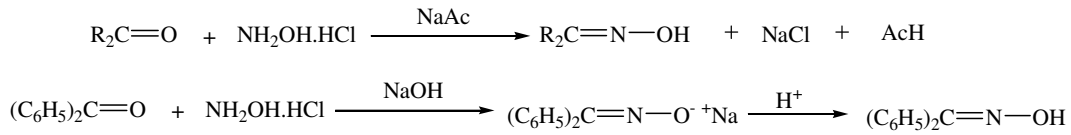
**Şekil 2. 4. 3** Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi

*Syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar.

## 2. 5 Oksimlerin Elde Edilmesi

### 2. 5. 1 Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan sentezi

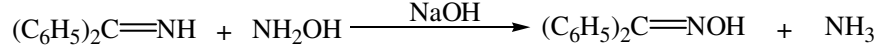
Sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi gerçekleştirilir [40]. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 2. 5. 1'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 5. 1 Aldehit ve ketonların hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonları

### 2. 5. 2 Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan sentezi

Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilir (Şekil 2. 5. 2) [23].



Şekil 2. 5. 2 Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonu

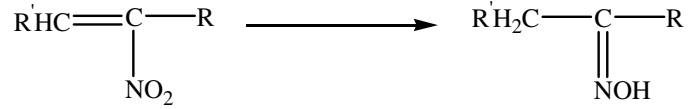
### 2. 5. 3 Nitro bileşiklerinden sentezi

Oksimlerin nitro parafinlerin indirgenmesi ile elde edilmesinde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Primer ve sekonder nitro bileşiklerinin potasyum tuzlarının kalay klorürle reaksiyonu sonucu elde edilir (Şekil 2. 5. 3). Reaksiyon, alkali metal tuzunun kalay klorürün hidroklorik asit çözeltisine eklenmesiyle gerçekleşir. İndirgenmede, sodyum amalgam, çinko tozu-sodyum hidroksit veya sodyum alkoksit gibi ajanlar kullanılabilir [41].



Şekil 2. 5. 3 Sekonder nitro bileşiğinin indirgenmesi

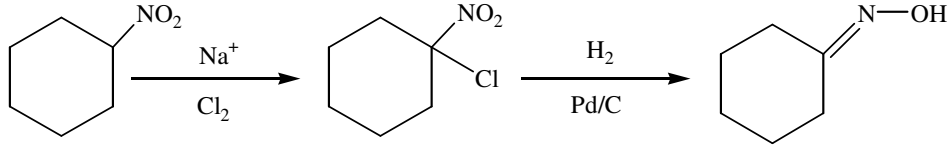
$\alpha$ -doymamış nitro alkenlerin, sodyum stannit [ $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ ], sodyum borhidrat, kalay klorür gibi çeşitli indirgenme ajanlarıyla reaksiyonu sonucu ketoksim kolaylıkla hazırlanır (Şekil 2. 5. 4) [42, 43].



Şekil 2. 5. 4 Nitro alkenlerden ketoksim sentezi

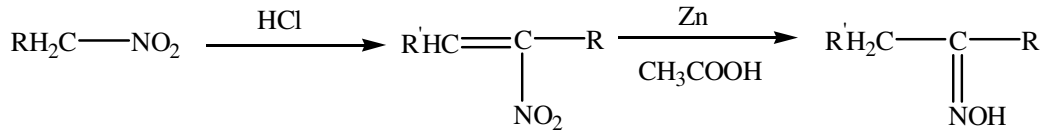
Aromatik nitro bileşiklerinin normal şartlarda, trietilamin varlığında karbon sülfür ile indirgenmesiyle oksimler elde edilebilir.

Nitro bileşiklerinin palladyum-karbon ile kısmi indirgenmesiyle de oksimler elde edilir. Örneğin, nitrosikloheksanın sodyum tuzunun klorlanmasıyla elde edilen halojenli ara ürün, metanol içinde palladyum-karbon ile hidrojenasyonu ile sikloheksanon oksim %80 verimle elde edilmiştir (Şekil 2. 5. 5) [44].



Şekil 2. 5. 5 Nitrosikloheksandan oksim sentezi

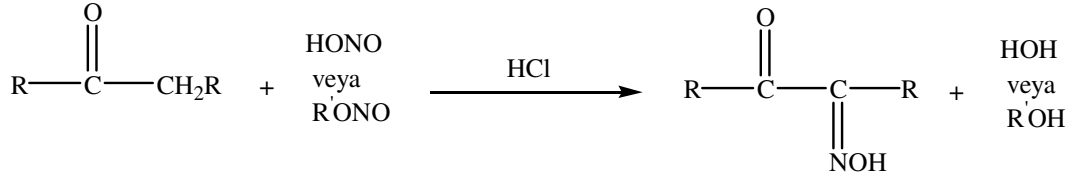
Nitro parafinlerin bir aldehit ile kondenzasyonu sonucunda hazırlanan alifatik nitro olefinlerin çinko-asetik asit ile indirgenmesiyle de oksimler elde edilirler (Şekil 2. 5. 6) [45].



Şekil 2. 5. 6 Nitro parafinlerin aldehit ile kondenzasyonu sonucu oksim sentezi

#### 2. 5. 4 Aktif metilen bileşiklerinin nitrolanması ile sentezi

Aktif karbon metilen grubu taşıyan bileşiklerin nitroz asit ile reaksiyonu sonucunda oksim bileşikleri oluşur (Şekil 2. 5. 7). Reaksiyonda katalizör olarak sodyum etoksit veya hidroklorik asit kullanılır [46].

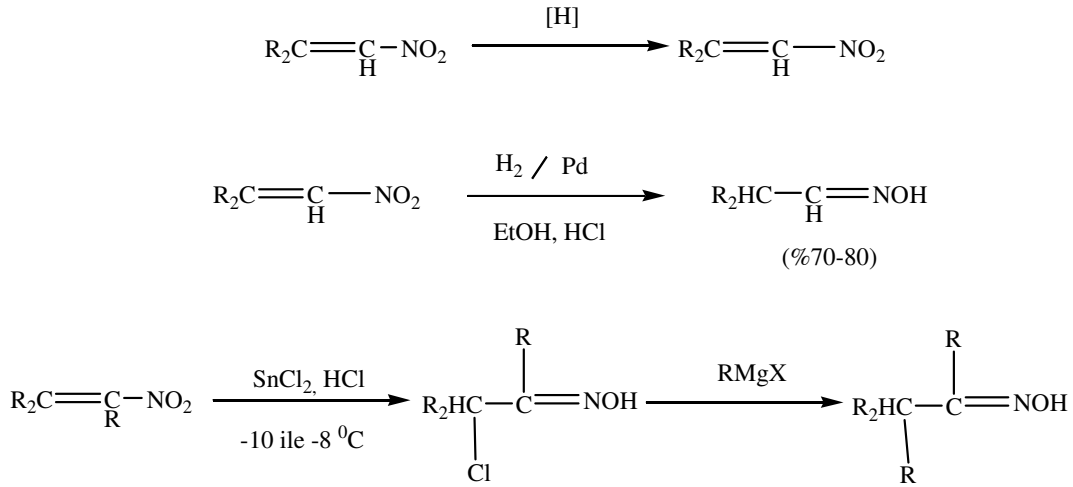


Şekil 2. 5. 7 Aktif metilen bileşiklerinin nitrolanması

Reaksiyon verimi metilen grubunun aktifliğine bağlıdır.  $\beta$ -diketonlar özellikle aktiftir. Güçlükle reaksiyona giren maddelerin reaksiyonunu kolaylaştırmak için nitroz asit yerine amin nitrit, metil nitrit ve etil nitrit gibi bileşikler kullanılabilir. Reaksiyon alkil nitritin, ketonun  $\alpha$ -metilen grubuna saldırmasıyla gerçekleşir [42].

### 2. 5. 5 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile sentezi

İndirgenme işleminde kalay klorür, Pd/C, sodyum ve çinko indirgenme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 2. 5. 8'de gösterilmektedir.

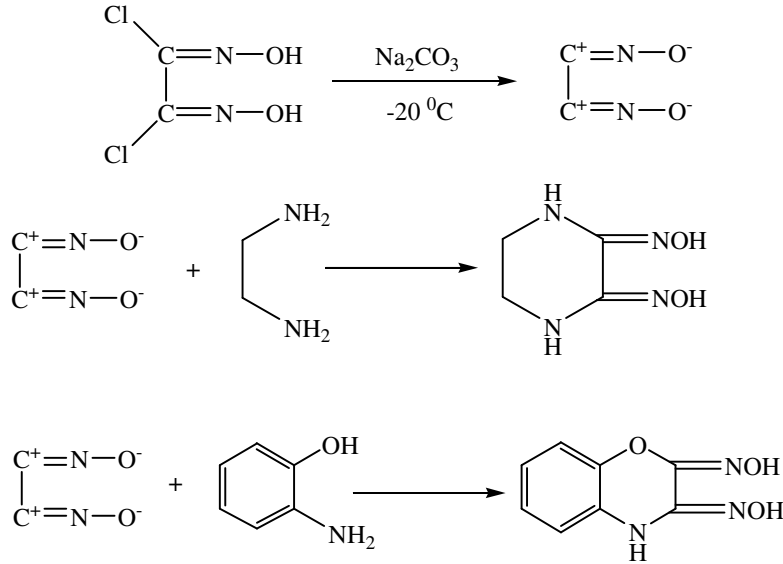


Şekil 2. 5. 8 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

### 2. 5. 6 Disiyan-di-N-oksit katılması ile sentezi

Bu yöntem, dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yöntemdir. Her ne kadar disiyan-di-N-oksit (yada siyanogen-di-N-oksit) ile ilk olarak 1911 yılında çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır [46]. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1, 2-diaminlere siyanogen-di-N-oksit

katılmasından sübstitüe amin oksimler elde edilmiştir [47]. Siyanogen–di-N-oksit'in etilendiamin ve *o*-aminofenol arasındaki reaksiyonu Şekil 2. 5. 9'da gösterilmektedir.



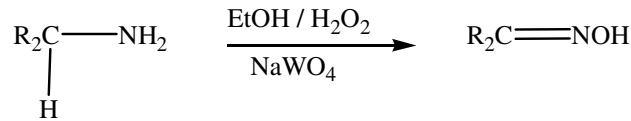
Şekil 2. 5. 9 Diaminlere disiyan-di-N-oksit katılması

Bu reaksiyonlar dikloroglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında 1 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin  $-10^\circ\text{C}$ 'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir.

Disiyan-di-N-oksit,  $\text{NH} > \text{SH} > \text{OH}$  sırasına göre bu gruba katılırlar.

### 2. 5. 7 Primer aminlerin yükseltgenmesi ile sentezi

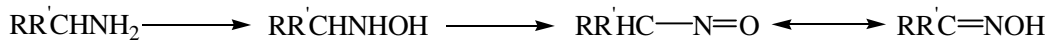
Primer aminler, sodyum tungstat varlığında, alkollü ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenerek oksimlere dönüşür (Şekil 2. 5. 10).



Şekil 2. 5. 10 Primer aminlerin yükseltgenmesi

### 2. 5. 8 Primer aminlerin nitroso bileşiklerine oksidasyonu ile sentezi

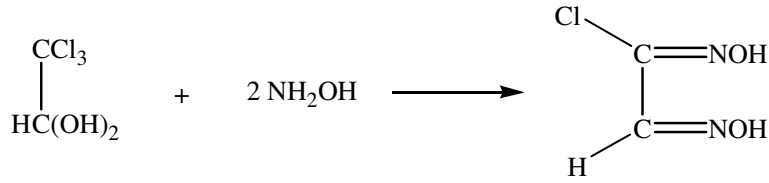
Aromatik primer aminlerin, caro asidi [H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>] veya hidrojenperoksiasetik asit ile oksidasyonu sonucu ara ürün olarak oluşan hidroksilaminler, nitroso bileşiklerine oksitlenir, α-hidrojeni taşıyan nitroso bileşikleri de oksime tautomerize olur (Şekil 2. 5. 11) [23, 46].



Şekil 2. 5. 11 Primer aminlerin nitroso bileşiklerine oksidasyonu

### 2. 5. 9 Kloralhidratın hidroksilamin ile reaksiyonundan sentezi

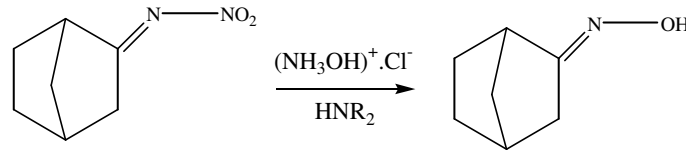
Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden yola çıkarak klorogliksim izomerleri elde edilir (Şekil 2. 5. 12) [48, 49].



Şekil 2. 5. 12 Kloralhidratın hidroksilamin ile reaksiyonu

### 2. 5. 10 Nitriminlerle hidroksilamin hidroklorürün reaksiyonu ile sentezi

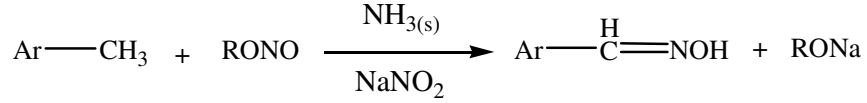
Nitriminin etanoldeki çözeltisinin, hidroksilamin hidroklorür ve sekonder amin varlığında reaksiyonu sonucu %60-84 verimle oksimler elde edilir (Şekil 2. 5. 13) [50, 51].



Şekil 2. 5. 13 Nitrimin ile hidroksilamin hidroklorür reaksiyonu

### 2. 5. 11 Alkil süstitüe aromatik bileşiklerin alkil nitrit reaksiyonu ile sentezi

Alkil süstitüe aromatik bileşikler  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, sıvı amonyak içerisinde sodyum nitrit veya alkil nitrit ile oksimleri verirler (Şekil 2. 5. 14) [52].

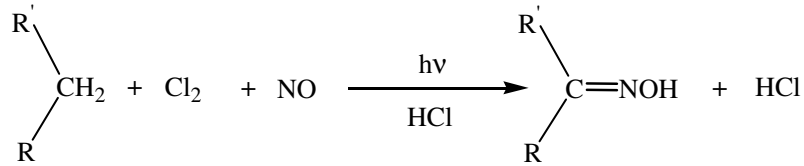


Ar= Çesitli aromatik, heterosiklik ve kondanse heterosiklik

Şekil 2. 5. 14 Alkil süstitüe aromatik bileşiğin alkil nitritle reaksiyonu

### 2. 5. 12 Fotooksimasyon reaksiyonu ile sentezi

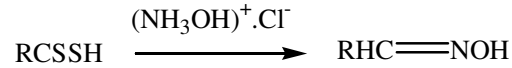
Tubingen fotooksimasyon reaksiyonuna göre, alkan veya sikloalkanlar gaz nitrik oksit ve klor ile oksimleri verirler (Şekil 2. 5. 15). Müller bu yönteme göre sikloheksandan %90 verimle sikloheksanon oksimi elde etmiştir [53].



Şekil 2. 5. 15 Fotooksimasyon reaksiyonu

### 2. 5. 13 Ditiyo asitlerin hidroksilamin hidroklorür reaksiyonu ile sentezi

Bu reaksiyon da oksim eldesinde kullanılan bir başka yöntemdir (Şekil 2. 5. 16) [23].



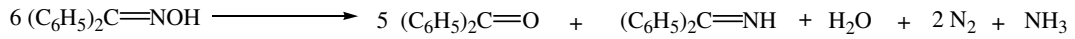
Şekil 2. 5. 16 Ditiyo asitlerin hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu



## 2. 6 Oksimlerin Reaksiyonları

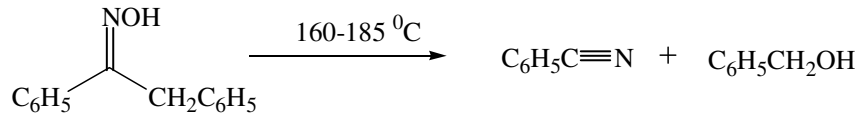
### 2. 6. 1 Isı ve ışık etkisi ile reaksiyonları

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 ayrışır [13, 54].



Şekil 2. 6. 1 Oksimlerin ısı etkisiyle ayrışması

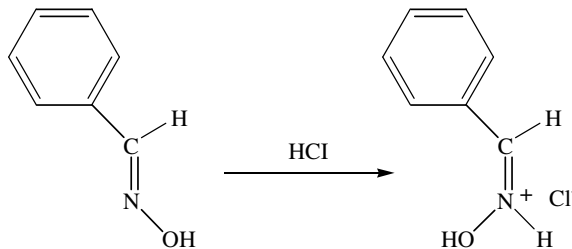
$\alpha$ -Hidrojeni taşıyan oksimler ısı etkisi ile alkol ve nitrile ayrışır (Şekil 2. 6. 2).



Şekil 2. 6. 2  $\alpha$ -Hidrojenli oksimlere ısı etkisi

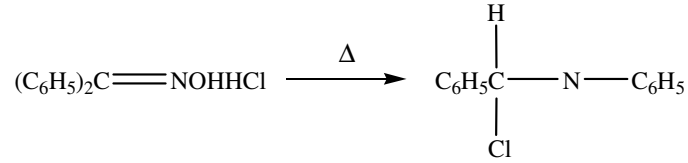
### 2. 6. 2 Asitlerle reaksiyonu

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. 3) [22, 25].



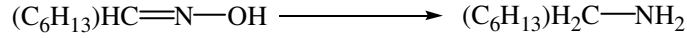
Şekil 2. 6. 3 Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonları

Oksimlerin HCl ile oluşturdukları hidroklorür tuzları ısıtıldıklarında Beckman çevrilmesine uğrarlar (Bkz. 2. 6. 13). Başlangıçta reaksiyon oldukça yavaş ilerlerken sonra kendiliğinden hızlanarak imidoilklorürleri oluşturur. Bu imidoilklorürler oksim fazlası ile tekrar reaksiyona girerek oksim esterlerini oluştur (Şekil 2. 6. 4).  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , gibi Lewis asitleri Beckman çevrilmesini hızlandırırlar [13].



**Şekil 2. 6. 4** Oksimlerin hidroklorür tuzlarının ısıtılmaları reaksiyonu

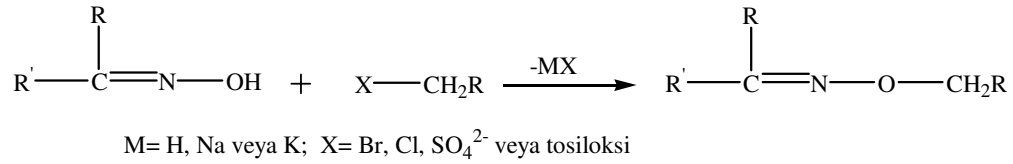
Oksimler çok kuvvetli bir baz olan etanolde çözülmüş sodyumla aminlere indirgenebilir. Örneğin; heptaldoksimden etanol içindeki sodyumla n-heptilamin elde edilir (Şekil 2. 6. 5) [55].



**Şekil 2. 6. 5** Oksimlerin aminlere indirgenme reaksiyonu

### 2. 6. 3 Sübstitüsyon reaksiyonları

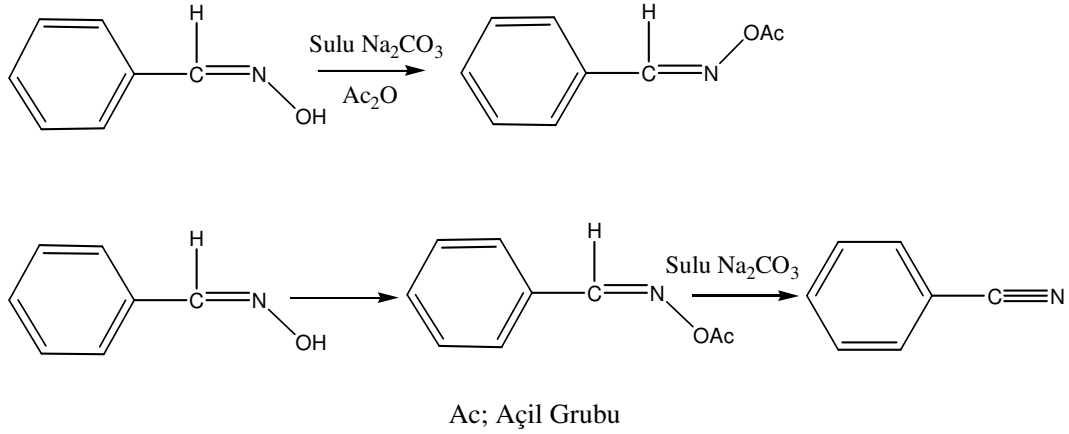
Oksimler polar ve alkali ortamlarda alkil halojenürler, alkil sülfatlar, veya tosilatlarla reaksiyona girerek oksim eterleri meydana getirirler (Şekil 2. 6. 6) [46, 56-58].



**Şekil 2. 6. 6** Oksimlerden oksim eterlerin oluşum reaksiyonu

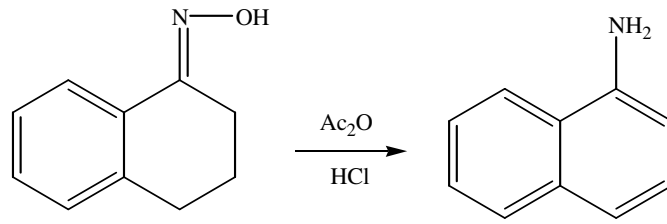
Oksimler, açılme reaktifleri ile de reaksiyona girerek açıl türevlerini oluştururlar. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü O-açıl yapısındadır.

Farklı geometrik izomeriye 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. 7) [27].



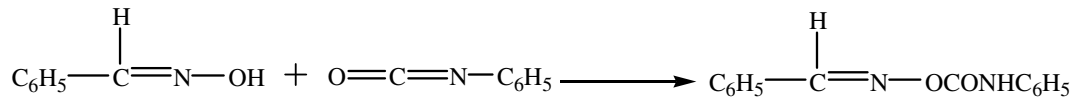
Şekil 2. 6. 7 Açıl türevlerinin oluşum reaksiyonu

Yine asidik ortamda açilleme reaktifleri ile muamele edilen sikloheksanon oksimler çok kademeli dehidratasyona uğrayarak aromatik aminleri verirler. Bu reaksiyon Semmler-Volf aromatzasyonu olarak bilinmektedir (Şekil 2. 6. 8).



Şekil 2. 6. 8 Semmler-Volf Aromatzasyonu

Oksimlerin izosiyanatlarla reaksiyonu karbamik asit türevlerini verir (Şekil 2. 6. 9) [23].

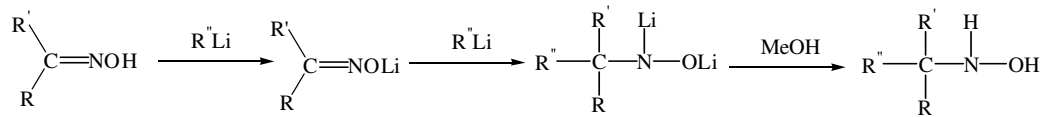


Şekil 2. 6. 9 Oksimlerin izosiyanatla reaksiyonu

İzotiyosyanatlarla elde edilen tiyokarbamik asit türevleri genellikle kararlı değildir. Bunlar kendiliğinden karbamik asit türevine okside olabilir veya nitrile parçalanabilir [23, 59].

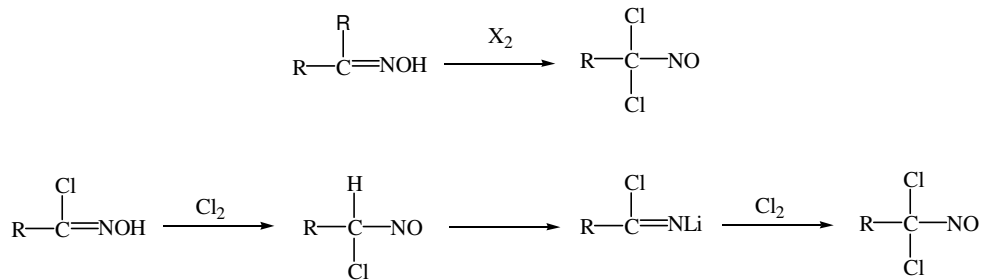
#### 2. 6. 4 Katılım reaksiyonları

Oksimler önce 2 mol alkililyum reaktifi ile daha sonra da metanolle muamele edilmesi sonucu katılım ürünleri olan hidroksilaminleri verirler (Şekil 2. 6. 10) [23, 60].



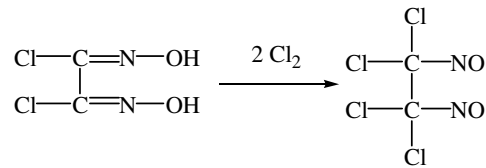
Şekil 2. 6. 10 Oksimlerin katılım reaksiyonları

Oksimlerle halojenlerin reaksiyonlarında, halojenler direk olarak oksim karbonuna etki ederek ketoksimlerle halonitrozo, aldoksimlerle klornitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit klorürlerini verirler (Şekil 2. 6. 11).



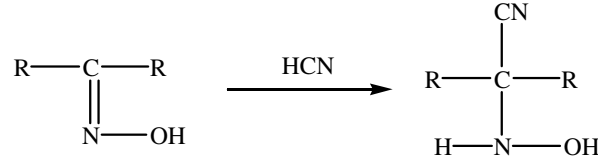
Şekil 2. 6. 11 Halojen katılması

Reaksiyonda aşırı klor kullanılırsa, sararma ile kendini gösteren bir bozulma ortaya çıkar. Bu durumda  $\alpha$ ,  $\beta$ -tetraklor- $\alpha$ ,  $\beta$ -dinitrozoeten tipi maddeler oluşur (Şekil 2. 6. 12) [61].



Şekil 2. 6. 12 Aşırı halojen reaksiyonu

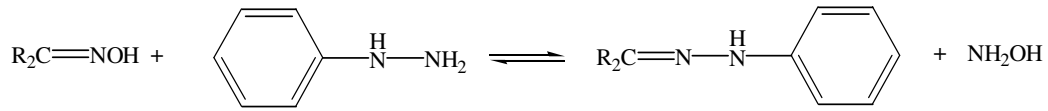
Hidrosiyanik asit oksimlerdeki karbon-azot çifte bağına kolaylıkla katılabilir; reaksiyon sonunda  $\alpha$ -hidroksiamino nitriller oluşur (Şekil 2. 6. 13) [23, 46].



Şekil 2. 6. 13 Hidrosiyamik asit katılması

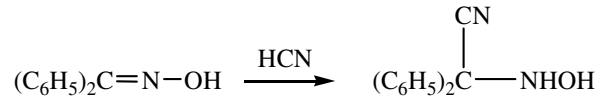
### 2. 6. 5 Nükleofillerle reaksiyonları

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 [13]. Alifatik monoksimlerin fenilhidrazin ile reaksiyonu Şekil 2. 6. 14'te gösterilmektedir.



Şekil 2. 6. 14 Aldoksimlerle fenil hidrazin reaksiyonu

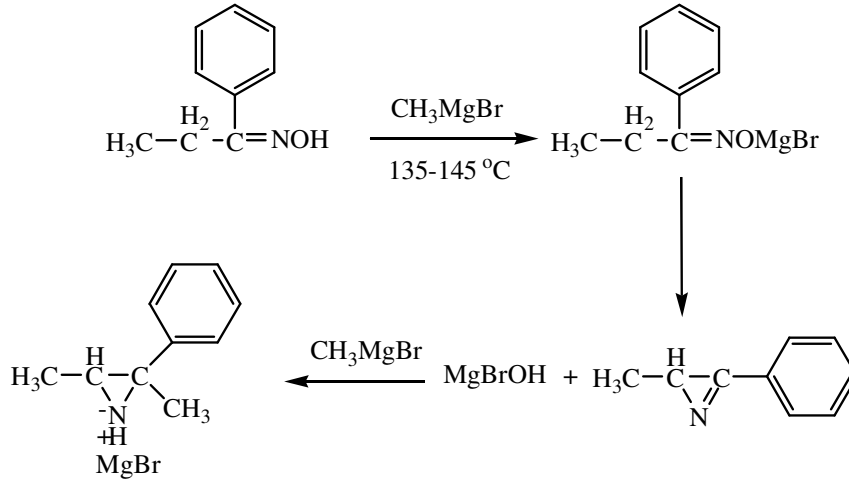
Hidrosiyanik asit, oksimlerle reaksiyona girerek  $\alpha$ -hidroksiaminonitril oluşturur (Şekil 2. 6. 15) [13].



Şekil 2. 6. 15 Hidrosiyamik asitin oksimlerle reaksiyonu

### 2. 6. 6 Grignard reaktifleriyle reaksiyonu

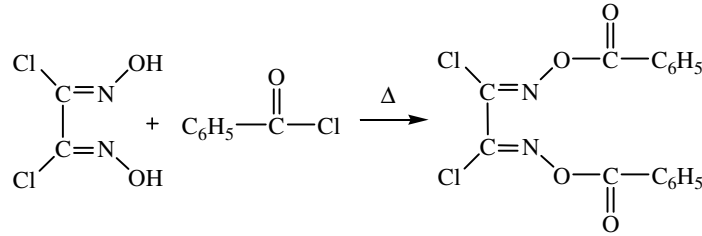
Benzaldoksimler, Grignard reaktifleriyle reaksiyona girerek çevrilme ürünlerini verirler. Bu yöntemle bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevleri elde edilebilmiştir (Şekil 2. 6. 16) [13].



Şekil 2. 6. 16 Oksimlerin grignard reaktifleriyle reaksiyonu

### 2. 6. 7 Açılma reaktifleri ile reaksiyonları

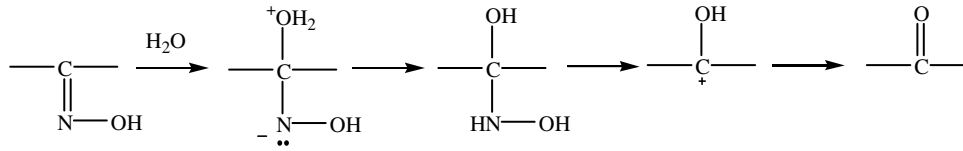
Açılma reaktifleri oksimlerle reaksiyona girerek açılma türevlerini oluşturur. Doğrudan açılma reaksiyonundan oksimlerin açılma türevleri elde edilir. Bunlar bazik ortamda hidrolizlenerek oksimlere dönüşürler (Şekil 2. 6. 17) [13].



Şekil 2. 6. 17 Açılma reaktifleri ile reaksiyonları

### 2. 6. 8 Hidroliz reaksiyonları

Oksimler çift bağdan hidroliz olarak uygun aldehit veya ketonları verirler. Karbon-azot çift bağının hidrolizi, su katılımı ile başlar ve bunu azot grubunun eliminasyonu takip eder (Şekil 2. 6. 18) [46].

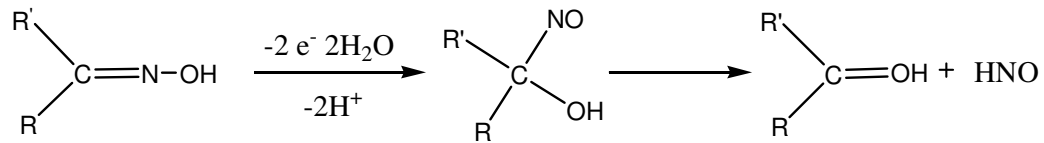


Şekil 2. 6. 18 Hidroliz reaksiyonu

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 [46].

Ortama, genellikle açığa çıkan hidroksilaminle birleşebilecek aktif bir aldehit eklenir. Bu amaçla formaldehit sıklıkla kullanılır; levulinik asit de önerilen diğer bir reaktiftir [46, 62].

Van De Mark ve Scaonovacca ketoksimlerin elektrokimyasal oksidatif hidrolizi sonucu nitrozo ara ürünü üzerinden ketonları yüksek verimle elde etmişlerdir (Şekil 2. 6. 19) [63].



Şekil 2. 6. 19 Elektrokimyasal hidroliz reaksiyonu

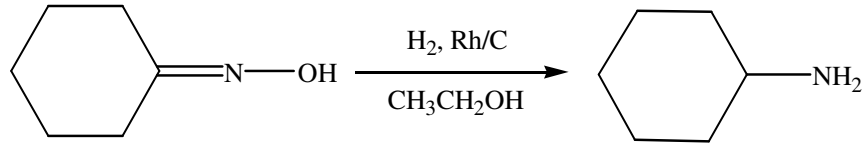
Oksimlerin yapısında bulunan karbon-azot çifte bağının çeşitli indirgeyici ajanlarıyla indirgenmesi sonucunda genellikle aminler, bazı durumlarda da hidroksil aminler veya azirinler oluşur. Bu amaçla en çok lityum alüminyum hidrür ve sodyum borhidrür gibi metal hidrürleri kullanılır [46].

### 2. 6. 9 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 [64].

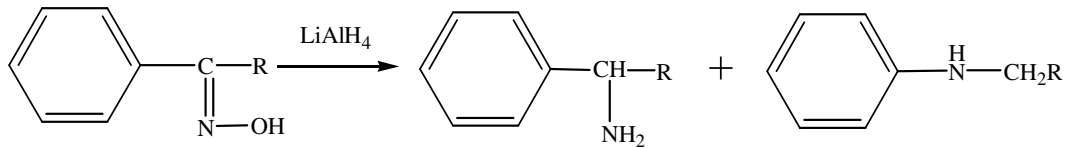
Bir oksim bileşiğinin indirgenmesi ile bir primer amin oluşur (Şekil 2. 6. 20). Bu tepkimeler katalitik hidrojenleme ile veya  $\text{LiAlH}_4$  kullanılarak yapılabilir. Oksimler, kalay

klorür ve kuru HCl, raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde  $H_2$ ,  $LiAlH_4$ , gibi indirgenme reaktifleri ile indirgenebilirler.



**Şekil 2. 6. 20** İndirgenme reaksiyonları

Bazı oksimlerin, özellikle de aromatik oksimlerin indirgenmesi sonucu meydana gelen çevrilme reaksiyonu (Bkz. Şekil 2. 6. 27) nedeniyle primer aminlerin yanı sıra sekonder aminler de oluşur (Şekil 2. 6. 21) [65].



**Şekil 2. 6. 21** Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonu

Aromatik halkada elektron salan süstitüentler varsa, oluşan sekonder amin oranının arttığı bildirilmektedir. Ayrıca lityum alüminyum hidrürle beraber alüminyum klorür kullanılması, sekonder amin oluşumunu artırmaktadır [66].

Bir grup araştırmacı, sikloheksanon oksimi, nikel klorür veya molibden trioksidin sodyum borhidrür ile kombinasyonunu kullanarak indirgenmişler; sodyum borhidrür-nikel klorür ile aksiyal, sodyum borhidrür-molibden trioksit ile ekvatoryal pozisyonda bulunan aminler elde etmişlerdir [64].

Oksimlerin enantioselektif indirgenme, ekme mayası veya çeşitli kiral hidrojenasyon katalizörleri kullanılarak başarıyla yapılabilmektedir [65, 67, 68]. Örneğin; Itsuno ve arkadaşları [68], oksim eterlerin indirgenmesinde boranla birlikte kiral aminoalkollerini kullanarak %99'dan fazla verimle saf enantiyomerleri elde etmişlerdir.

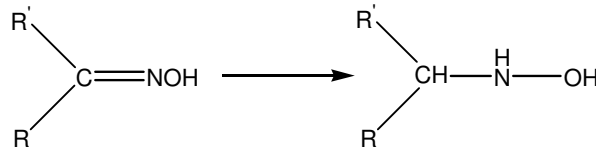
Aromatik oksimler, borohidrür adsorbe ettirilmiş iyon değiştirici reçine-nikel asetat sisteminde, metanol içinde yüksek verimle aminlere indirgenir. Süzme ve çözücünün uçurulması ile saf ürün izole edilebilmesi bu yöntemin avantajlarından [69].



Katalitik hidrojenasyon da oksimlerin indirgenme için kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu amaçla, bakır-karbon, palladyum-karbon [70], raney-nikel [71, 72], magnezyum-amonyum asetat [73] gibi ajanların yanı sıra çinko-asetik asit de indirgenmede kullanılan bir başka reaktiftir [46].

Oksimler genellikle aminlere indirgenmekle birlikte, bir diğer indirgenme ürünleri de hidroksilaminlerdir [46]. İndirgenme, basit bir katılım reaksiyonudur (Şekil 2. 6. 22).

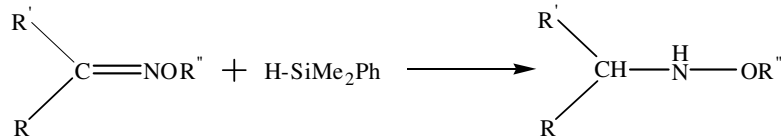
Bu amaçla boran [46, 74, 75] ve sodyumsiyanoborhidrür [76, 77] kullanılabileceği gibi, sodyum borhidrür ve karboksilik asitlerde kullanılabilir. Gribble ve arkadaşları [77], yaptıkları bir çalışmada, sikloheksanon oksimin sodyum borhidrür ve asetik asit ile oda ısısında %63 verimle N-sikloheksilhidroksilamini verdiğini, sodyumsiyanoborhidrür kullanıldığında ise verimin %81'e yükseldiğini bildirmişlerdir.



Şekil 2. 6. 22 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 [76, 78].

Ketoksimler, hidrosilan/H<sup>+</sup> [HSiMe<sub>2</sub>Ph/CF<sub>3</sub>COOH] reaktifiyle indirgenerek hidroksilaminleri verirler, reaksiyon stereo spesifiktir (Şekil 2. 6. 23) [79].



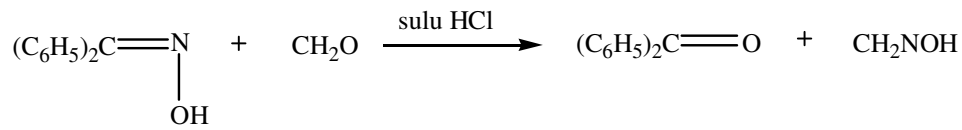
Şekil 2. 6. 23 Ketoksimlerin İndirgenme Reaksiyonu

Oksimlerin redüktif deoksimasyonu ketonları verir. Bu amaçla bortriflorür, demirpentakarbonil, krom asetat ve lityum alüminyum hidrür-hekzametilfosforamid gibi reaktifler kullanılır [80]. Lityum alüminyum hidrür ile reaksiyonunda mekanizma tam olarak

bilinmemekle beraber, heksametilfosforamidin lityum katyonuyla kompleks oluşturarak reaksiyonda rol oynadığı düşünülmektedir [81].

### 2. 6. 10 Karbonil bileşikleriyle reaksiyonu

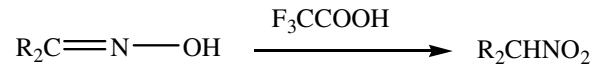
Oksimler, formaldehitle karıştırıldığında su ile olan hidrolizine kıyasla çok kolay şekilde ketona dönüşürler ve aynı zamanda formaldoksim oluştururlar [81]. Difenilmonoksimin formaldehit ile reaksiyonu Şekil 2. 6. 24'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 6. 24 Oksimlerin karbonil bileşikleriyle reaksiyonu

### 2. 6. 11 Oksidasyon reaksiyonları

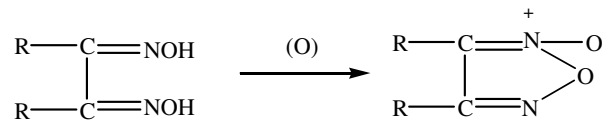
Oksimler peroksitrifloro asetik asit ve sülfomonoperasitle nitro bileşiklerine oksitlenir (Şekil 2. 6. 25) [23, 46].



Şekil 2. 6. 25 Oksidasyon reaksiyonu

Oksimlerden ketonların elde edilmesinde, hidroliz ve indirgenmenin yanı sıra kullanılan bir diğer yöntem de oksidasyon reaksiyonudur. Bu amaçla potasyum permanganat, potasyum dikromat, ozon, serik(IV) tuzları ve kurşun tetraasetat kullanılabilir [82].

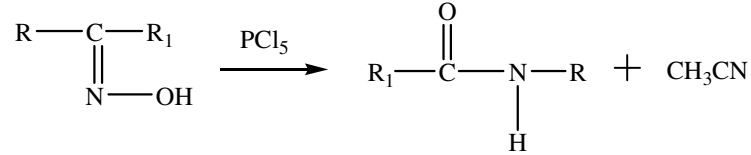
$\alpha$ -Dioksimler kolayca oksitlenerek furoksanlar elde edilir (Şekil 2. 6. 26).



Şekil 2. 6. 26 Dioksimler oksidasyon reaksiyonu

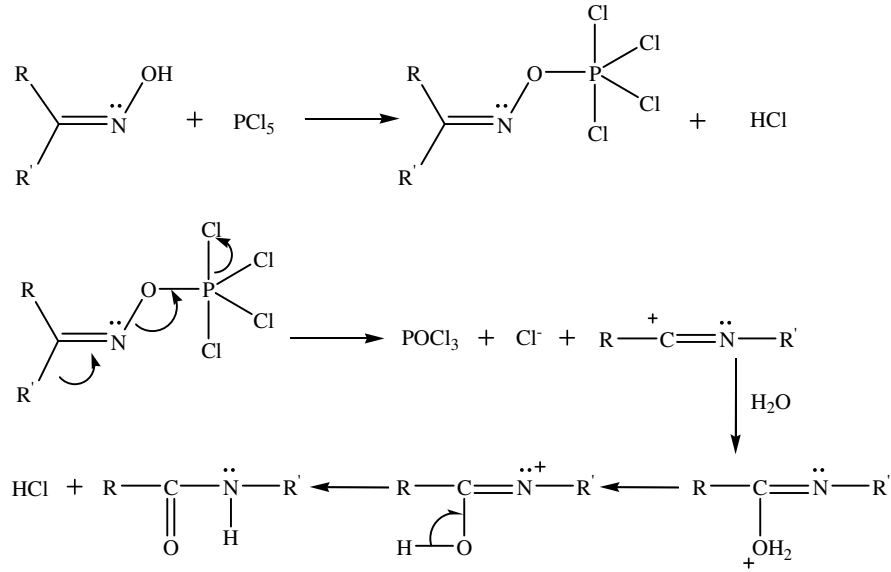
### 2. 6. 12 Çevrilme reaksiyonları

Oksimler fosforpentaklorür, derişik sülfürik asit, asetik asit, asetik anhidrit ve polifosforik asit gibi reaktiflerle muamele edildiğinde sübstütüe amidlere çevrilir ve reaksiyon "Beckmann Çevrilmesi" olarak isimlendirilir (Şekil 2. 6. 27) [46, 83].



Şekil 2. 6. 27 Beckmann çevrilmesi

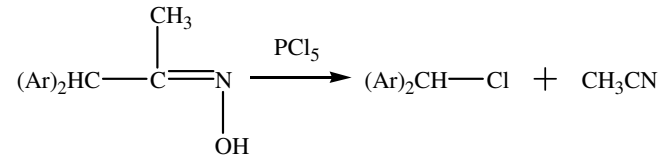
Mekanizmada ilk adım hidroksil grubunun daha iyi ayrılabilir bir gruba çevrilebilmesidir. Fosfor pentaklorür gibi ajanlar hidroksil grubunu ester grubuna çevirerek ayrılmasını sağlarlar (Şekil 2. 6. 28) [46].



Şekil 2. 6. 28 Beckmann çevrilmesinin mekanizması

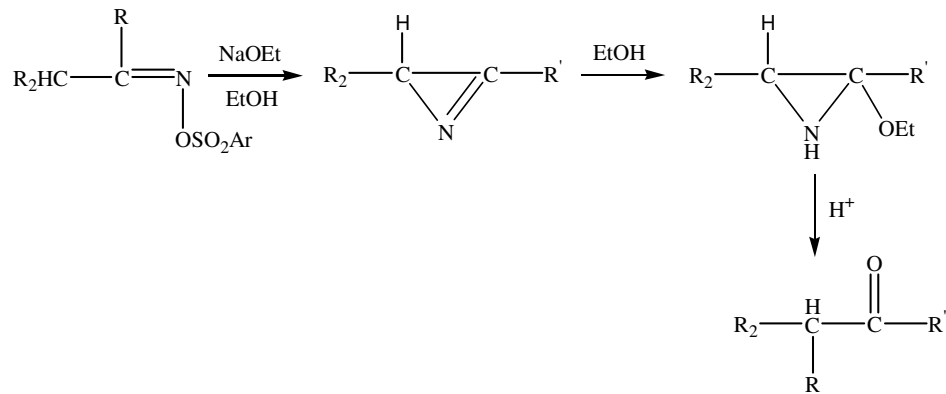
Bazı oksimler, özellikle parçalanmaya uygun yapıya sahip ketoksimler proton veya Lewis asidinin etkisiyle, Beckmann çevrilmesine benzer bir mekanizma ile nitrillere dönüşürler

(Şekil 2. 6. 29) [46]. Bu reaksiyon "anormal" veya "2. derece Beckmann çevrilmesi" olarak isimlendirilir. Mekanizmanın önce bir çevrilme, sonra bir parçalanma olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2. 6. 29 2. Derece Beckmann çevrilmesi

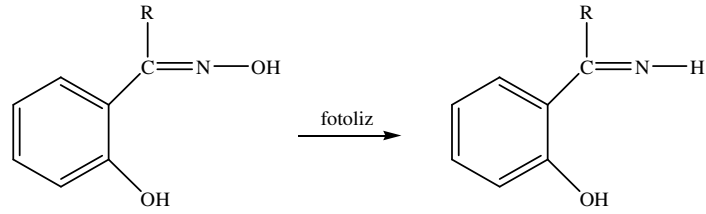
Neber reaksiyonu olarak bilinen bir reaksiyonda *o*-sülfonil oksimler, kuvvetli bir baz ile muamele edildiğinde önce siklodehidratasyon sonucu aziridinleri, daha sonra baz ile muamele edildiğinde hidroliz sonucu  $\alpha$ -amino ketonlar veya bunların asetallerini verirler (Şekil 2. 6. 30) [84].



Şekil 2. 6. 30 Neber çevrilmesi

### 2. 6. 13 Ketimin oluşumu

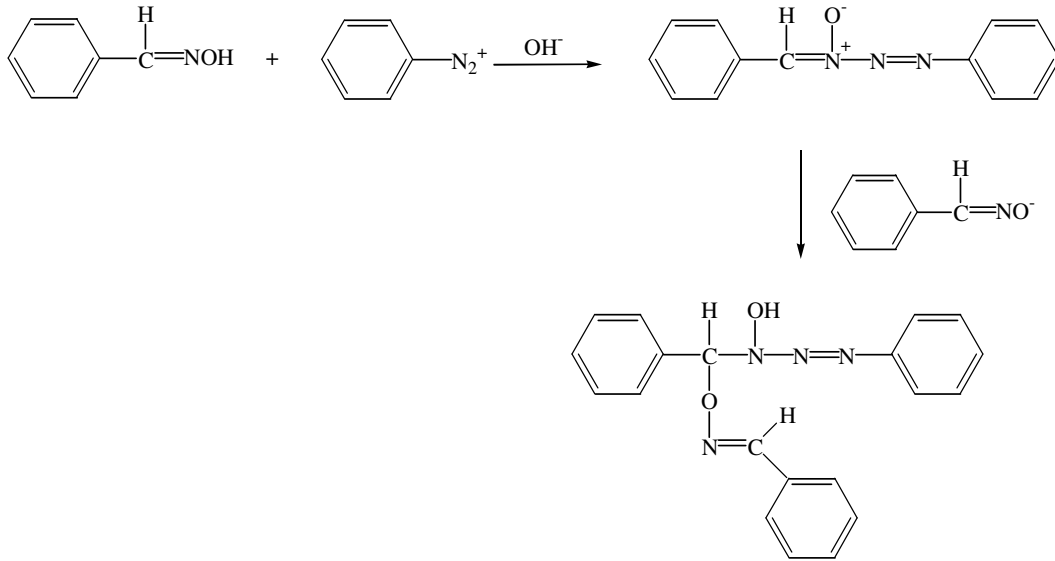
Aromatik ketoksimlerden fotokimyasal yolla ketimin oluşur; oksimlerin açıl türevleri de bu reaksiyonu veririrken oksim eterler vermezler (Şekil 2. 6. 31) [85].



Şekil 2. 6. 31 Ketimin oluşum reaksiyonu

### 2. 6. 14 Diazonyum kenetlenme reaksiyonu

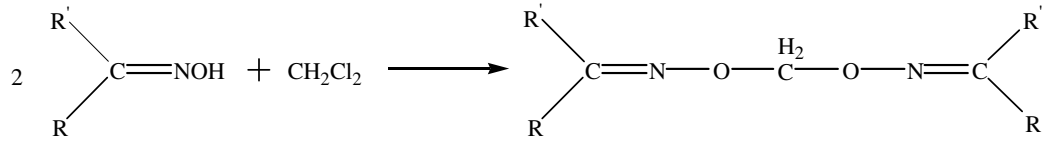
Bazık çözeltilerde kararlı olan diazonyum bileşikleri oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu Şekil 2. 6. 32'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 6. 32 Diazonyum kenetlenme reaksiyonu

### 2. 6. 15 Diklorometanla kondenzasyon reaksiyonları

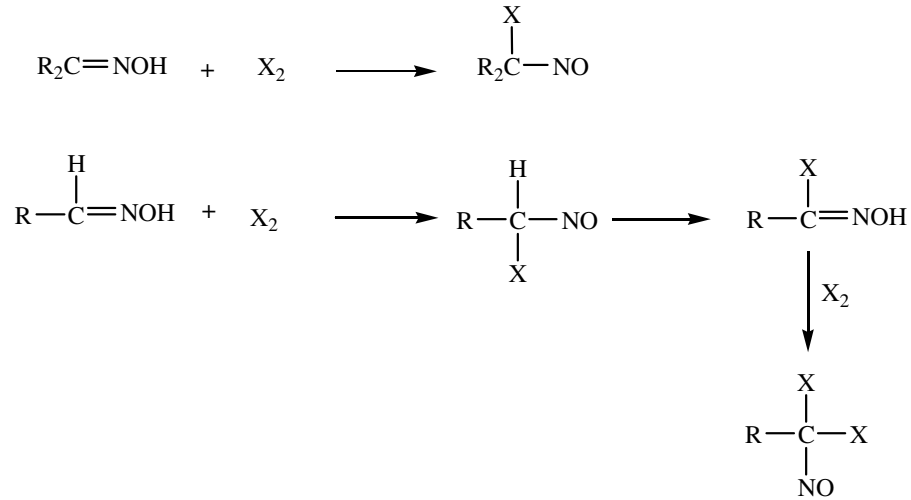
Ketoksimler, diklorometanla kondenzasyon reaksiyonları sonucu metilendioksimleri verirler (Şekil 2. 6. 33). Reaksiyonda, palladyum(II) ve potasyum süper oksit ( $\text{KO}_2$ ) veya potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) katalizör olarak kullanılır [86].



Şekil 2. 6. 33 Kondenzasyon reaksiyonu

### 2. 6. 16 Oksimlerin halojenlerle reaksiyonları

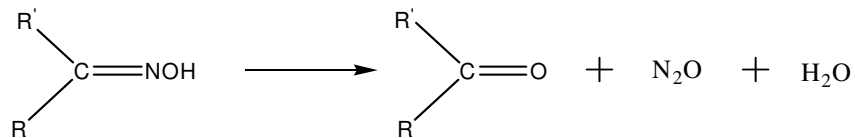
Oksimlerin, halojenler ile reaksiyonlarında halojenler direkt olarak oksim karbonuna etki eder. Ketoksimlerin, halojenlerle yaptıkları reaksiyon halonitrozo bileşikleri meydana getirirken, aldoksimlerin halojenler ile yaptıkları reaksiyon dihalonitrozo bileşiğini oluşturur (Şekil 2. 6. 34) [62].



Şekil 2. 6. 34 Oksimlerin halojenler ile reaksiyonu

### 2. 6. 17 Deoksimasyon reaksiyonları

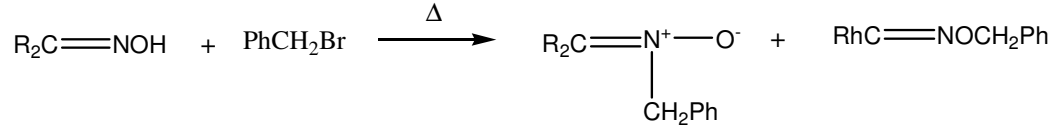
Oksimlerin, nitroz asit varlığında deoksimasyon reaksiyonları sonucunda ketonlar oluşur (Şekil 2. 6. 35) [84].



Şekil 2. 6. 35 Deoksimasyon reaksiyonu

### 2. 6. 18 Oksimlerin alkil halojenler ile alkilasyonu

Oksimlerin alkil halojenler ile alkilasyonu oldukça kolaydır ve N-sübstitüe izomerlerin fazla olduğu çeşitli karışımlar verirler (Şekil 2. 6. 36).



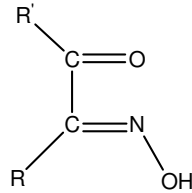
Şekil 2. 6. 36 Oksimlerin alkil halojenler ile alkilasyonu

### 2. 7 Çeşitli Oksim Ligandları

#### 2. 7. 1 Monooksimler

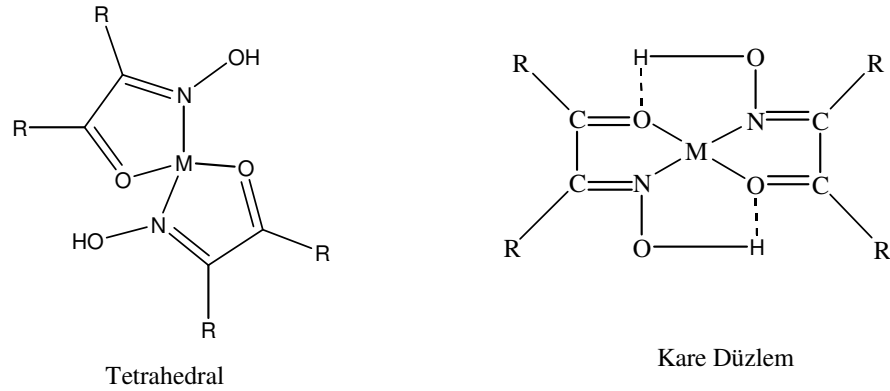
##### 2. 7. 1. 1 Karbonil oksimler

Bu bileşikler komşu karbon üzerinde oksim karbonili bulundurulur (Şekil 2. 7. 1. 1) [9, 87].



Şekil 2. 7. 1. 1 Karbonil oksimler

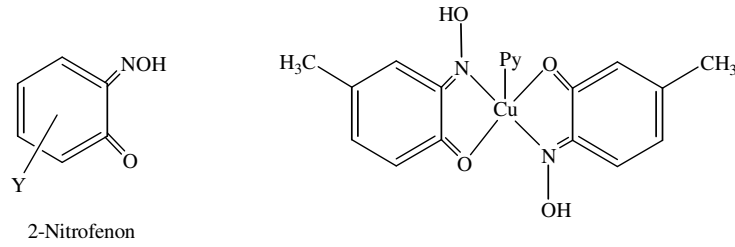
Karbonil oksimler geçiş metalleri ile  $(\text{LH})_2\text{M}$  şeklinde kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler genellikle kare düzlem veya tetrahedral yapıdadır (Şekil 2. 7. 1. 2).



**Şekil 2. 7. 1. 2** Karbonil oksimlerin kompleks izomerleri

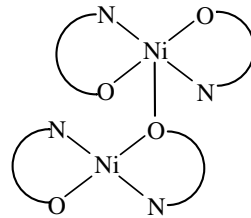
### 2. 7. 1. 2 Nitrozofenonlar (Guinonmonooksimler)

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) [9].



**Şekil 2. 7. 1. 3** Nitrozofenonların Cu(II) kompleksi

Ni(II) ile dimerik yapıda kompleks oluşturur (Şekil 2. 7. 1. 4) [9].

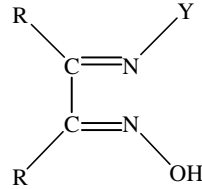


**Şekil 2. 7. 1. 4** Nitrozofenonların Ni(II) kompleksi



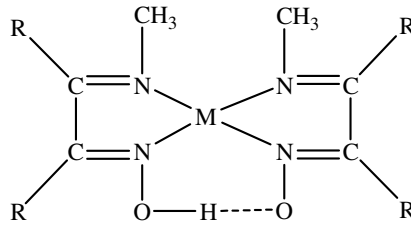
### 2. 7. 1. 3 İminoksimler

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 [9, 88].



Şekil 2. 7. 1. 5 İminoksim ligandı

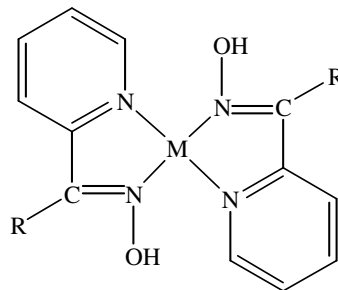
Molekülde  $Y=CH_3$  ise ligand iki dişli olarak davranır ve metal atomuna N üzerinden bağlanır (Şekil 2. 7. 1. 6) [9, 23].



Şekil 2. 7. 1. 6 İminoksim kompleksi

### 2. 7. 1. 4 Pridinoksimler

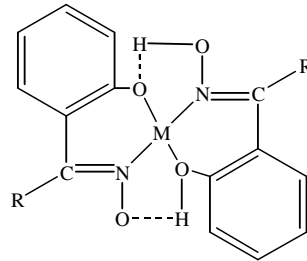
Bu tür ligandlarda metale bağlanma halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Şekil 2. 7. 1. 7) [9].



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) [9].

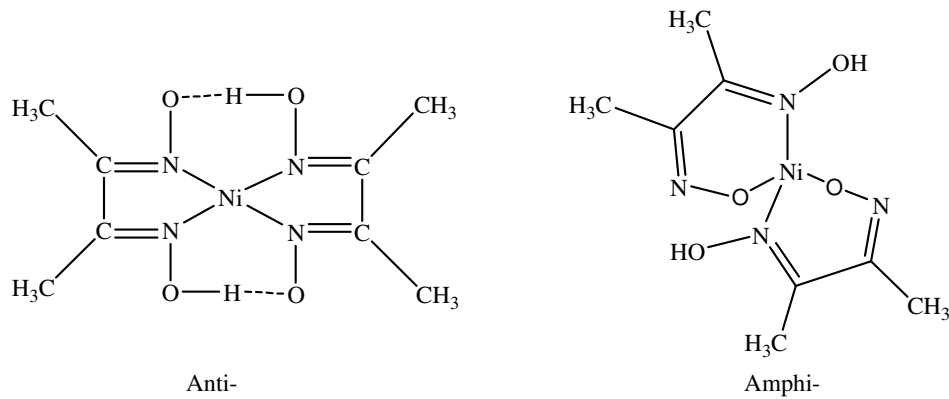


Şekil 2. 7. 1. 8 Hidroksioksim kompleksi

### 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.

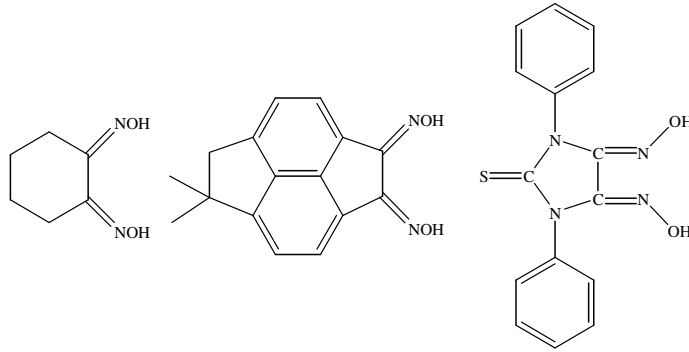
Ligandların *anti* formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri genellikle kırmızı renkli ve kare düzlemdir. *Amphi*-dioksimlerden sentezlenen Ni(II) de metale N ve O atomları üzerinden bağlanır ve sarı-yeşil renkte kompleks oluşturur. Dioksimler üzerine çalışmalar 1905 yılında Tschugaff'ın nikeldimetilglioksimi sentezlemesi ile başlamıştır (Şekil 2. 7. 2. 1) [10, 88].



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) [89].



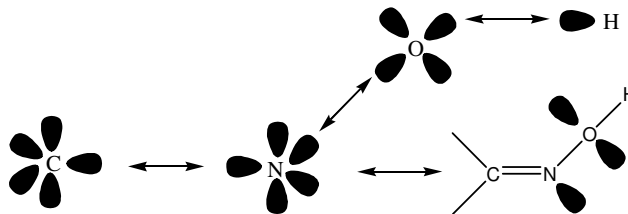
Şekil 2.7.2.2 Halkasal dioksim ligandları

### 2.7.2.2 Halkasal olmayan dioksimler

Bu bileşikler monoklorogliksim ve diklorogliksimin  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$  gibi grupları içeren bileşiklerle etkileşiminden elde edilebilirler. Diklorogliksimden elde edilen oksim ligandları simetrik yapıya sahiptir.  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$  gibi grupları içeren bileşikler siyanogen-di-N-oksit ile katılma reaksiyonu vererek simetrik oksimleri oluşturur [10, 90].

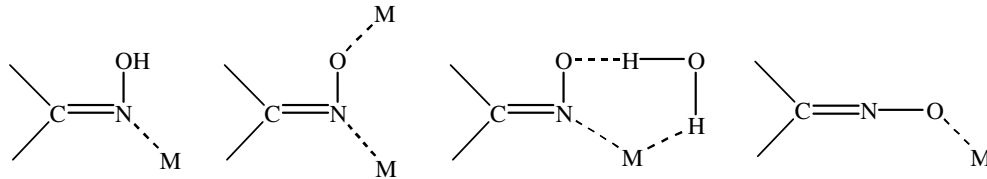
### 2.8 Oksimlerin Kompleksleri

Geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 2.8.1'de görüldüğü gibidir,  $\text{sp}^2$  hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane  $\text{sp}^2$  hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir.



Şekil 2.8.1 Oksimlerin yapısı

Oksimler, geçiş metallerinin çoğu ile sağlam kompleksler verirler ve bu komplekslerinde metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden bağlanarak farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparlar. Oksimlerin metaller ile bağlanma biçimleri Şekil 2. 8. 2'de gösterilmektedir.

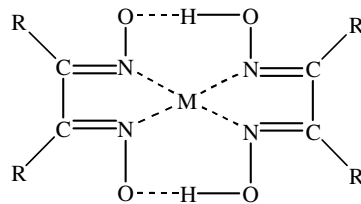


Şekil 2. 8. 2 Oksimlerin metallere bağlanma Şekilleri

Oksimlerin stereo kimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkidir. Oksimin *anti*, *amphi* ve *syn*-izomerlerinin kompleks bileşikleri, yapısal olarak birbirinden farklıdır. *Anti* oksim kompleksleri, *amphi* ve *syn* oksim komplekslerine göre daha karardır. Özellikle *anti*-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri kırmızı renklidir. *Amphi* oksim 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 [10].

*Syn* konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin geçiş metalleri ile kompleks bileşik vermediği sanılıyordu. Son yıllarda *syn* konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin de kompleks bileşikleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır [91].

Günümüzde birçok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genel olarak (Şekil 2. 8. 3) metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir. Oluşan moleküller arası polar hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller. Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir (Şekil 2. 8. 3) [92].



Şekil 2. 8. 3 *Vic*-dioksim-metal komplekslerinin genel gösterimi

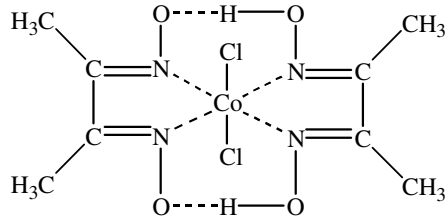
Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık X-ışını kırınımı analizi ile 244 pm olarak bulunmuştur. Bu tür kompleks yapısındaki C=N ve N—O bağ uzunlukları sırasıyla 130 pm ve 134 pm dolayında sabit olarak bulunur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N—O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise değişmemiş olduğu 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 komplekslerinde hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle H-NMR spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16–17 ppm gibi çok zayıf alana kayar [36, 93].

*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 [5].

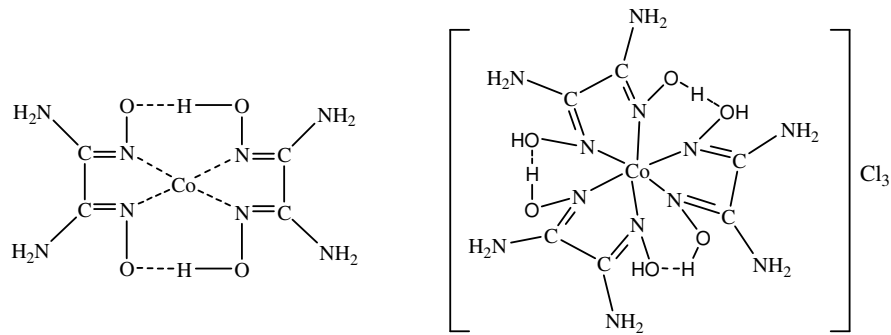
Kare düzlemsel *vic*-dioksim komplekslerinde molekül içi H köprüsüyle birbirine bağlanan O-O arasındaki uzaklık 244 pm veya daha fazladır. Bu uzaklık 250 pm'nin altında olduğunda H atomu oksijen atomları arasında simetrik; üstünde olduğunda ise asimetrik olarak yerleşmiş olup, O-H-O açısı 175 °A'dir. O-O arasındaki uzaklık 250 pm'den daha büyük olduğunda hidrojen atomu genellikle oksijenlerden birinden 100 pm olmak üzere simetrik olmayan bir şekilde köprüde bulunur. Kompleksi oluşturan metal iyonunun çapına bağlı olarak bu uzaklık (O-O), Ni < Pd < Pt sırasına göre artar.

L. Tschugaeff dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları incelemiş ve oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Yine dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu komplekslerin yapılarının açıklanması, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur [94].

Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verir. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla karakterize etmek mümkün değildir. Dimetilglioksim ile havada CoCl<sub>2</sub> kullanmak suretiyle oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil 2. 8. 4) diaminoglioksim ile; ya üç diaminoglioksim ile üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminoglioksim ile kare düzlem bir kompleks meydana gelir (Şekil 2. 8. 5).



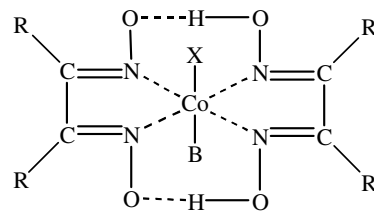
Şekil 2. 8. 4 Oktahedral dimetilgliksimin Co(II) kompleksi



Şekil 2. 8. 5 Kare düzlem ve oktahedral diaminogliksimin Co(II) kompleksi

Bu iki tip şelat bileşiği arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil, stabilite bakımından da ileri gelmektedir. Dimetilgliksimin kobalt kompleksinin kobalt-karbon bağı teşkil etme kabiliyeti biyokimyasal reaksiyon mekanizmaları bakımından büyük önem taşımaktadır [95].

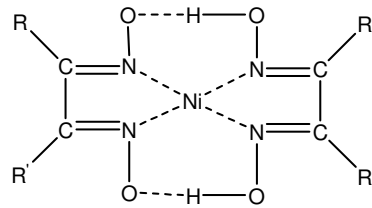
Bu komplekslerin formülleri Tschugaeff tarafından genel olarak  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  şeklinde verilmiştir (Şekil 2. 8. 6). Burada X; bir asit anyonunu (Cl, Br vb) B; bir organik bazı (pridin, imidazol, trifenilfosfin vb) ifade eder. Bu komplekslerde Co-X bağının reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalar sonucunda kobalt atomunun, aynen  $\text{B}_{12}$  vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir [96].



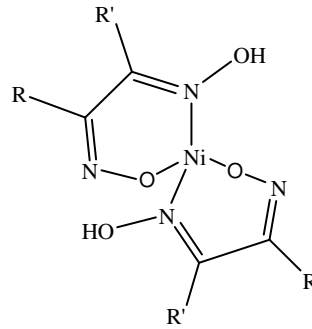
Şekil 2. 8. 6 Beş azot atomu ligandından oluşan Co(III) kompleksi

Kobalt komplekslerinin bu özelliğın fark edilmesinden sonra biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması açısından bis-(dimetilglioksim)kobalt kompleksi büyük önem kazanarak geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Şekil 2. 8. 6'da görülen kompleksin stabilitesi o kadar yüksektir ki kompleks bozunmadan kobalt atomu (I) değerliğine kadar indirgenebilir. Böylece indirgenmiş kobalt ihtiva eden komplekse B<sub>12</sub> vitaminine uygun olarak "kobaloksim" denmektedir. Bu madde azot gazı altında çözeltide mevcut olup indirgenmiş B<sub>12</sub> vitaminine "vitamin B<sub>12S</sub>" benzer reaksiyonlar verdiği tespit edilmiştir. Mesela; stabil Co—C δ-bağı mümkün olabildiğince değişik grupları bağlamak suretiyle bir seri kompleks elde edilmiş ve bu komplekslerle yer değiştirme reaksiyonları yapılarak B<sub>12</sub> vitamini ve koenzimlerin biyolojik mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

*vic*-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*-formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı [16, 96] (Şekil 2. 8. 7), *amphi*-formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluşturur [26, 32]. Ancak bu iki formun birbirlerine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan *anti*-formuna dönüşüm genellikle hakim ise de, bunun da istisnaları vardır [11, 36].



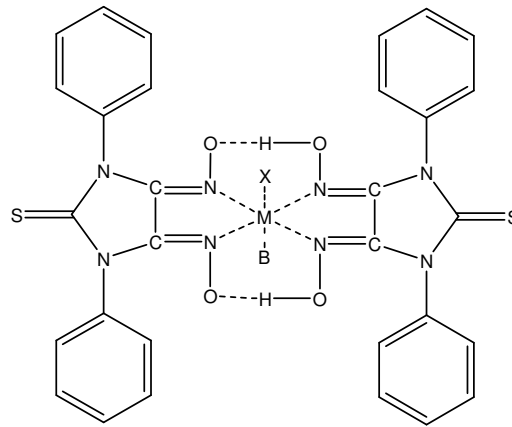
Şekil 2. 8. 7 *Vic*-dioksimlerin *anti*-formları Ni(II) kompleksi



Şekil 2. 8. 8 *Vic*-dioksimlerin *amphi*-formları Ni(II) kompleksi

*Vic*-Dioksimlerin Zn(II) ve Cd(II) gibi  $d^{10}$  elektron konfigürasyonuna sahip metallerle, çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler teşekkül eder [97-99]. Bununla birlikte 1,2-bis-(tiyogliksim)etan'ın Zn(II) ile metal ligand oranı 2:1, Cd(II) ile ise, metal-ligand oranı 4:1 olan kompleksler oluşturur [24].

Siyanogen-di-N-oksit katılma reaksiyonuyla N,N'-difeniletildiamin ve difeniltio-üreden 1,4-difenil-2,3-bis(hidroksiimino)piperazin [10] ve 1,3-difenil-2-tiokso-4,5-bis(hidroksiimino)imidazon [12] elde edilmiş, *anti* ve *amphi*-dioksimlerin geçiş metalleriyle kompleksleri hazırlanmıştır (Şekil 2. 8. 9).



- |                           |                        |  |
|---------------------------|------------------------|--|
| I M= Ni <sup>2+</sup> ,   | IV M= Co <sup>2+</sup> | B=X=C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N                      |
| II M= Cu <sup>2+</sup> ,  | V M= Co <sup>3+</sup>  | B= (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P, X=Cl |
| III M= Co <sup>2+</sup> , | VI M= Ni <sup>3+</sup> | B= C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, X=Cl                 |

**Şekil 2. 8. 9** *Anti*-DTIH<sub>2</sub> kompleksleri

Çeşitli aromatik aminlerin *anti*-klorgliksim ile reaksiyonları sonucunda, N-(4-tolil)aminogliksim, N-(2-tolil)aminogliksim, N-(4-sülfanilamid fenil)aminogliksim, N-(4-nitrofenil)aminogliksim, N-(2-piridimetil)aminogliksim [12], Benzol-amino-2-aminogliksim [100], N-(fenil)aminogliksim, N-(1-naftil)aminogliksim, N-(2-naftil)aminogliksim [101], gibi çeşitli diamino gliksim bileşikleri hazırlanmış ve komplekslerinin yapısı aydınlatılmıştır.

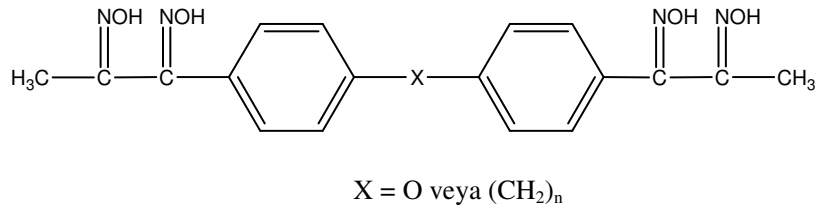
Yüzyılın yarısından sonra yoğun araştırmalara konu olan ve son yıllarda geçiş metal kompleksleri üzerinde de çalışılan makrosiklik bileşiklerin (özellikle taç eterler) *vic*-dioksimlerle birleştirilmesinin, komplekslerin çözünürlüğünü artırarak gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesinin daha kolay olacağı düşünülmüş, bu amaçla N,N-bis(benzo[15-



crown-5])diaminogliksim sentezi yapılmıştır. Bu yeni *vic*-dioksim Cu(II), Ni(II), Co(II), Co(III), Pt(II), Pd(II) ile metal-ligand oranı 1/2 olan komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır.

Makrosiklik halkada *vic*-dioksim grubu taşıyan ligandların sentezlerini gerçekleştirmek ve komplekslerini incelemek amacıyla 1,4-polietilenglikol zinciri uçlarında *o*-aminobenzen ihtiva eden diaminlerin *anti*-diklorogliksim ile etanol içindeki reaksiyonundan dört yeni makrosiklik *vic*-dioksim ligantı sentezlenerek çeşitli metal komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır. [15].

*Vic*-Dioksimler ve kompleksleri üzerinde oldukça yoğun çalışmalar yapılmış olmasına karşılık, tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılan ligand sayısı çok azdır. Bir tetraoksim bileşiği olarak verilen Şekil 2. 8. 10'daki ligandların Ni(II) ile verdiği polimer yapıdaki kompleksleri incelenmiştir [102].

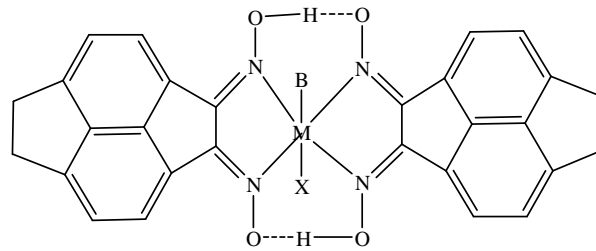


**Şekil 2. 8. 10** Tetraoksim bileşiği veren ligandlar

Crown eter grubu ihtiva eden çeşitli *vic*-dioksimler sentezlenmiş ve bunların katyonik heteronükleer kompleksleri izole edilmiştir [26, 103]. Burada crown eter grubunun alkali metallerle (Na<sup>+</sup> veya K<sup>+</sup>) katyonik kompleks oluşturması *vic*-dioksimlerin, geçiş elementleri ile oluşturduğu komplekslerinin suda çözünmesini sağlamış, böylece komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında çözeltilerinden faydalanmak mümkün olmuştur.

## 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  $\alpha$ -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 [37].

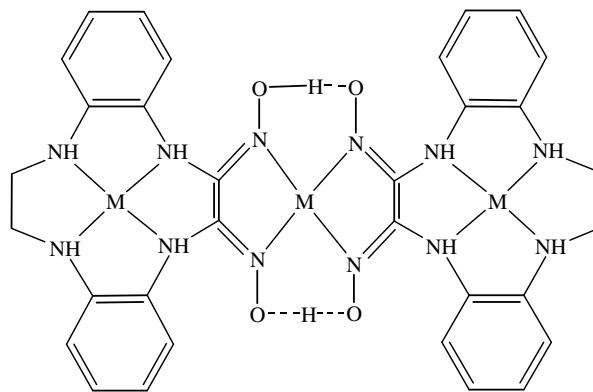


X= Cl, CN, CH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N

B=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, H<sub>2</sub>O, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P

**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*-diklorogliksimden, dibenzo[e,k]-2, 3-bis(hidroksimino)-1, 4, 7, 10-tetraaza-2, 3, 8, 9-tetrahidrosiklododesin ligandını hazırlayarak <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektral verileri ile bu dioksım ligandının yapısını tayin etmişlerdir (Şekil 2. 9. 2). Bu ligandın, Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II) ve UO<sub>2</sub>(VI) ile (LH)<sub>2</sub>M<sub>3</sub> formülünde trinükleer komplekslerini hazırlamışlardır. Zn(II) iyonu ile (LH<sub>3</sub>)Cl(H<sub>2</sub>O)Zn şeklinde altı üyeli şelat halkalı kompleksin sentezini de gerçekleştirmişlerdir. Bu komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR, IR ve UV-Vis. data sonuçları verilmiştir [104].



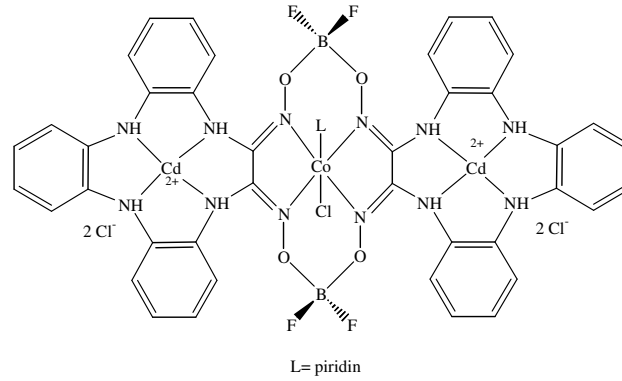
M= Cu(II) Ni(II), Co(III), Pd(II), UO<sub>2</sub>(IV)

**Şekil 2. 9. 2** Bank ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen kompleksin yapısı

İrez ve Bekaroğlu, çeşitli süstitüe amino ve diaminogliksim bileşiklerini N-(fenil)aminogliksim, N-(1-naftil)aminogliksim, N-(2-naftil)aminogliksim, 1,1'-bifenil-4-amino-4'-aminogliksim, 1, 1'-bifenil-4, 4'-bis(aminogliksim), N, N'-bis(1-naftil)diaminogliksim, N, N'-

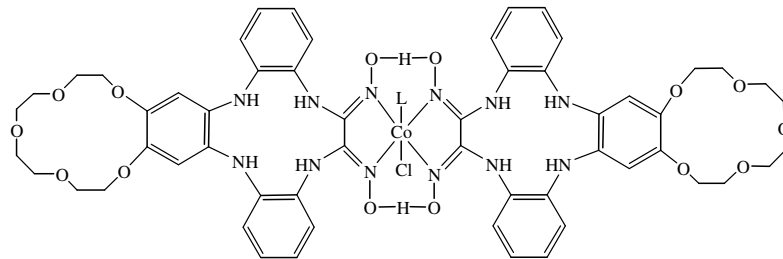


komplekslerin yapıları, elementel analiz,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR ve kütle spektroskopisi değerleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 2. 9. 5) [105].



**Şekil 2. 9. 5** Gök ve Kantekin tarafından sentezlenen kompleksin yapısı

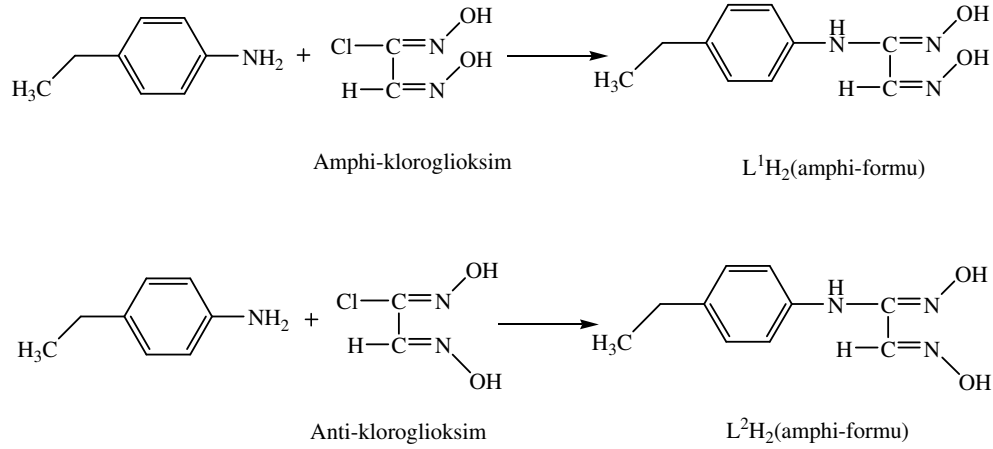
Gök ve Kantekin, 1, 2-bis(o-nitrobenzildenimino)benzo(15-crown-5)'in indirgenmesi sonucunda elde ettikleri 2, 3: 10, 11-dibenzo-6, 7-benzo(15-crown-5)-1, 5, 8, 12-tetraazadodekan ile (*E, E*)-diklorglioksimi etkileştirerek 5, 6: 13, 14-dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2, 3-bis(hidroksimino)-1, 4, 8, 11-tetrazasiklotetradekan adlı yeni (*E, E*)-dioksim bileşiğinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2. 9. 6).



**Şekil 2. 9. 6** Gök ve Kantekin tarafından sentezlenen Co(II) kompleksin yapısı

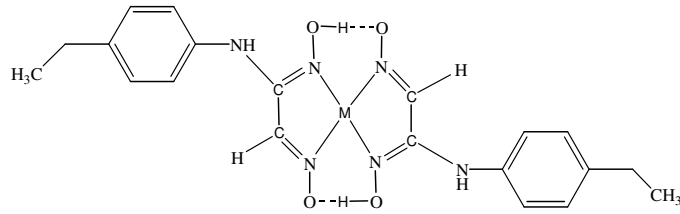
Bu bileşiğin Co(III) ve Ru(II) ile metal ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksleri izole edilerek yapıları tayin etmişlerdir. Co(III) kompleksinin  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  ile heteronükleer kompleksini hazırlayarak yapısını aydınlatmışlardır. Yapı tayinlerinde, elementel analiz,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR ve kütle spektrumlarından yararlanılmıştır [106].

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. 7).

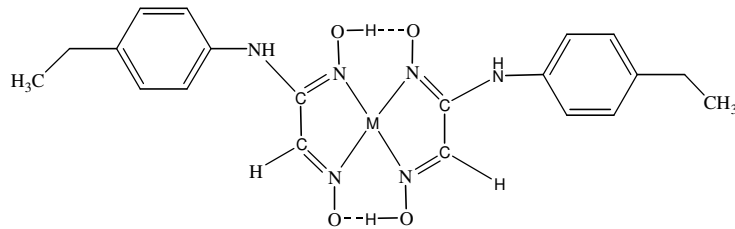


**Şekil 2. 9. 7** Özcan ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların yapısı

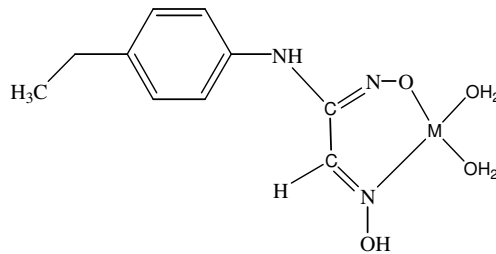
*Anti* ve *amphi* yapıdaki bu ligandların *trans* formu Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri, *cis* formu Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri ve *amphi* formu Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Ligandların ve komplekslerin yapıları elemental analiz, IR,  $^1H$ -NMR ve kütle spektroskopisi sonuçları kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 2. 9. 8) [107].



trans formu, M= Ni(II), Co(II), Cu(II) veya Zn(II)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>



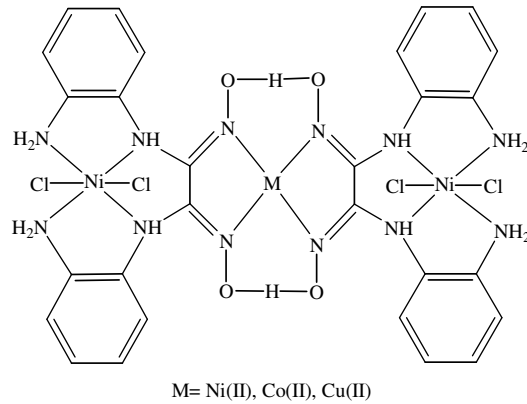
cis formu, M= Ni(II), Co(II), Cu(II) veya Zn(II)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>



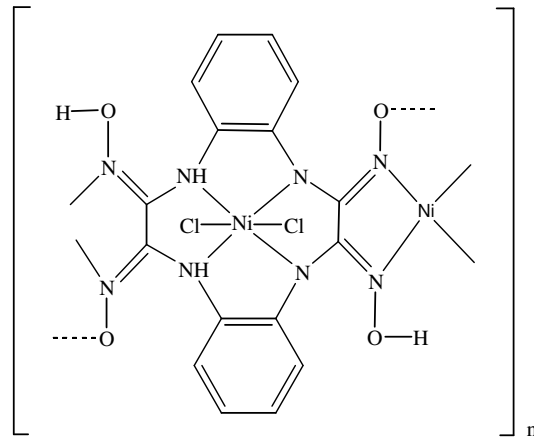
amphi formu, M= Ni(II), Co(II), Cu(II) veya Cd(II)

### Şekil 2. 9. 8 Özcan ve arkadaşları tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı

Kurtoğlu ve Serin, dikloro[N, N-bis-(1,2-diaminohenzen)]-nikel(II) ile *anti*-diklorogliksimin reaksiyonundan di- ve tetraoksim grupları taşıyan dikloro[N,N-bis(2-aminofenil)diaminogliksim]nikel(II), [Ni(LH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] 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. 9). [Ni(LH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] ligandının trinükleer Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini ve [Ni(LH<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>] ligandının Ni(II) polinükleer kompleksini hazırlamışlardır (Şekil 2. 9. 10). Oksim bileşiklerinin yapıları elemental analiz, IR, UV-Visible spektral ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır. İletkenlik ölçüm sonuçları sentezlenen komplekslerin elektrolit olmadığını göstermiştir [108].

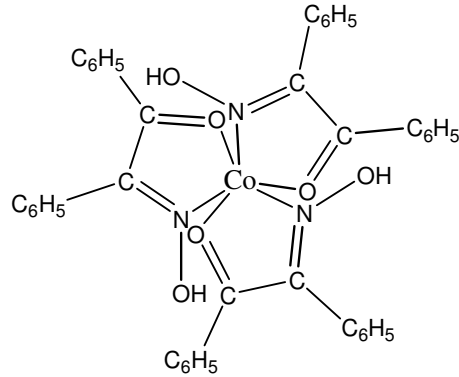


**Şekil 2. 9. 9** Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen trinükleer kompleksin yapısı



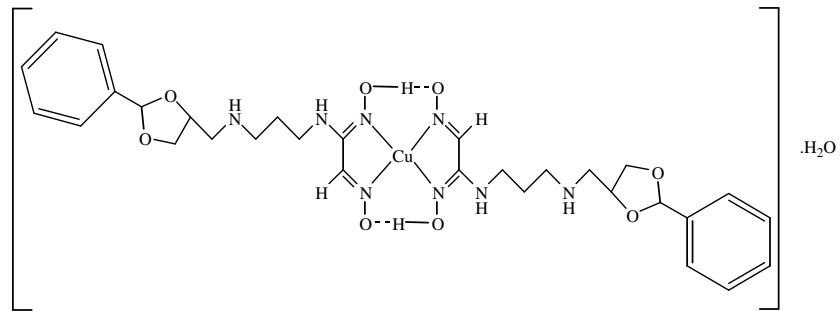
**Şekil 2. 9. 10** Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen polimerik Ni(II) kompleksinin yapısı

Sambasiva Reddy ve Hussian Reddy tarafından, benzil- $\alpha$ -monoksım (BMO) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleksleri 1 mol metal klorür ile 2 mol ligandın sıcak metanol çözeltisinde karıştırılarak ve 30 dakika reflux yapılarak sentezlenmiştir. Bu monoklorglioksım komplekslerinin yapıları elektronik spektrum, IR, manyetik duyarlılık, molar kondüktivite, elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Molar kondüktivite ölçümlerinde elektrolit olmadıkları gözlenmiş, IR spektrum çalışmalarından BMO'nun monoanyonik çift dişli davranış gösterdiği anlaşılmıştır. Elektronik spektrum verilerinden Ni(II), Cu(II) komplekslerinin geometrisinin kare düzlem olduğu önerilmiştir. [Co(BMO)<sub>3</sub>] kompleksi X-ray difraksiyon yöntemi ile *fac*-oktahedral formunda olduğu ispatlanmıştır (Şekil 2. 9. 11) [109].



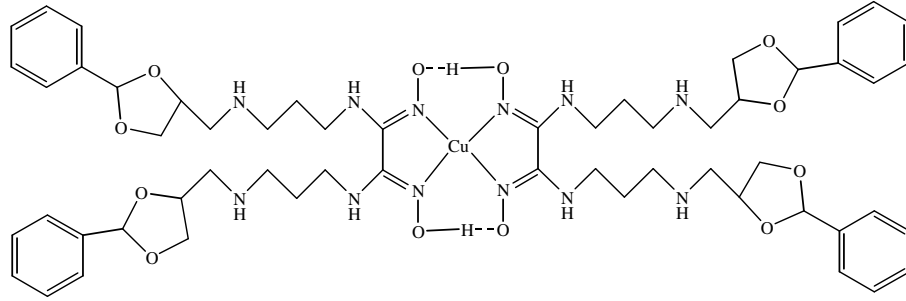
Şekil 2. 9. 11 [Co(BMO)<sub>3</sub>] kompleksi

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. 12 ve Şekil 2. 9. 13) [110].



Şekil 2. 9. 12  $L^1H_2$  ligandının Cu(II) kompleksi

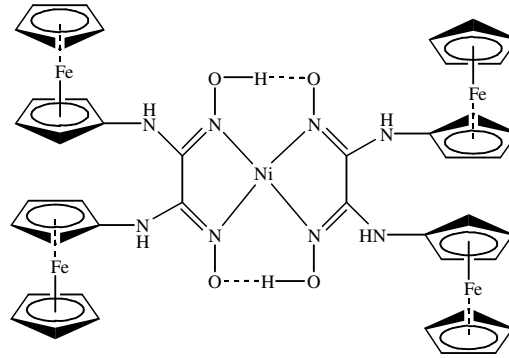




Şekil 2. 9. 13  $L^2H_2$  ligandının Cu(II) kompleksi

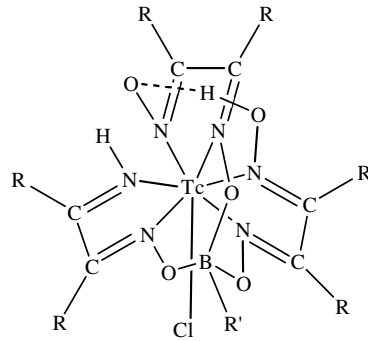
Aydoğdu ve arkadaşları, aynı ligandları kullanarak nikel komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu nikel komplekslerinin de elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir [111].

Ertaş ve arkadaşları tarafından *anti*-diklorgliksim ile amino ferrosen reaksiyona sokularak bis(ferrosenilamino)gliksim hazırlanmış ve nikel (II) kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2. 9. 14) [112].



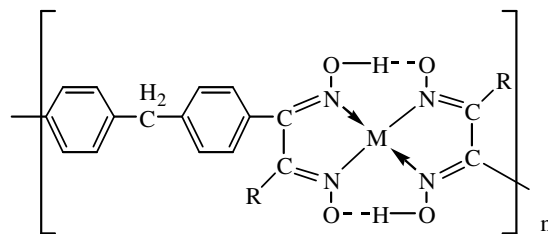
Şekil 2. 9. 14 Bis(ferrosenilamino)gliksim Ni(II) kompleksi

Linder ve arkadaşları tarafından (EtB(OH)<sub>2</sub>) ve dimetilgliksimin <sup>99</sup>TcCl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ile reaksiyonundan elde edilen <sup>99</sup>TcCl(DMG)<sub>2</sub>(BDI)BEt (BDI=bütan-2, 3-dion imin-oksım) kompleksinin yapısı X-ray ile aydınlatılmıştır [113].



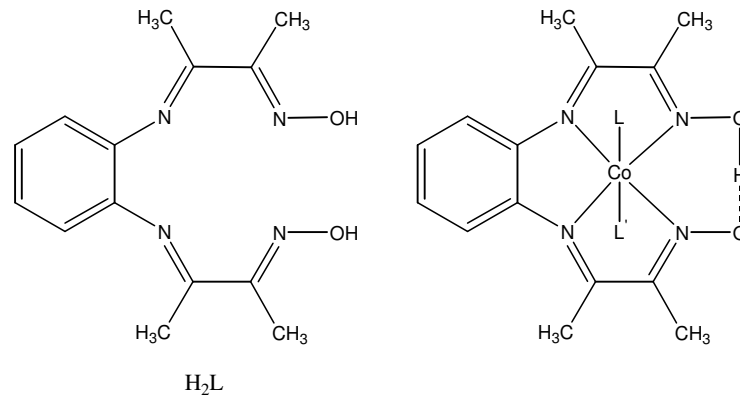
Şekil 2. 9.  $^{99m}\text{TcCl}(\text{DMG})_2(\text{BDI})\text{BEt}$  kompleksi

Karipcin ve Karataş tarafından yapılan çalışma, polimerik *vic*-dioksim metal komplekslerine örnek verilebilir. Önce 4, 4'-bis(kloroasetil)difenilmetan (HL) hazırlanmış ve sonraki işlemde, onun keto oksim( $\text{H}_2\text{L}$ ) ve glioksim ( $\text{H}_4\text{L}$ ) türevlerini hazırlamışlardır. Sonra, yedi tane yeni sübsititüe bis(aminofenilglioksim)metan bileşikleri ( $\text{H}_4\text{L}^x$ ) karşılık gelen aminlerden ve oksimlerden sentezlenmiştir. Bu ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmış ve onlarla birlikte ligandların yapıları manyetik ölçümler, elementel analiz,  $^1\text{H-NMR}$  ve IR teknikleri ile aydınlatılmıştır. Şekil 2. 9. 17'de bu sübsititüe bis(aminofenilglioksim)metanların kare düzlem polimerik metal komplekslerinin önerilen yapıları gösterilmiştir [114].



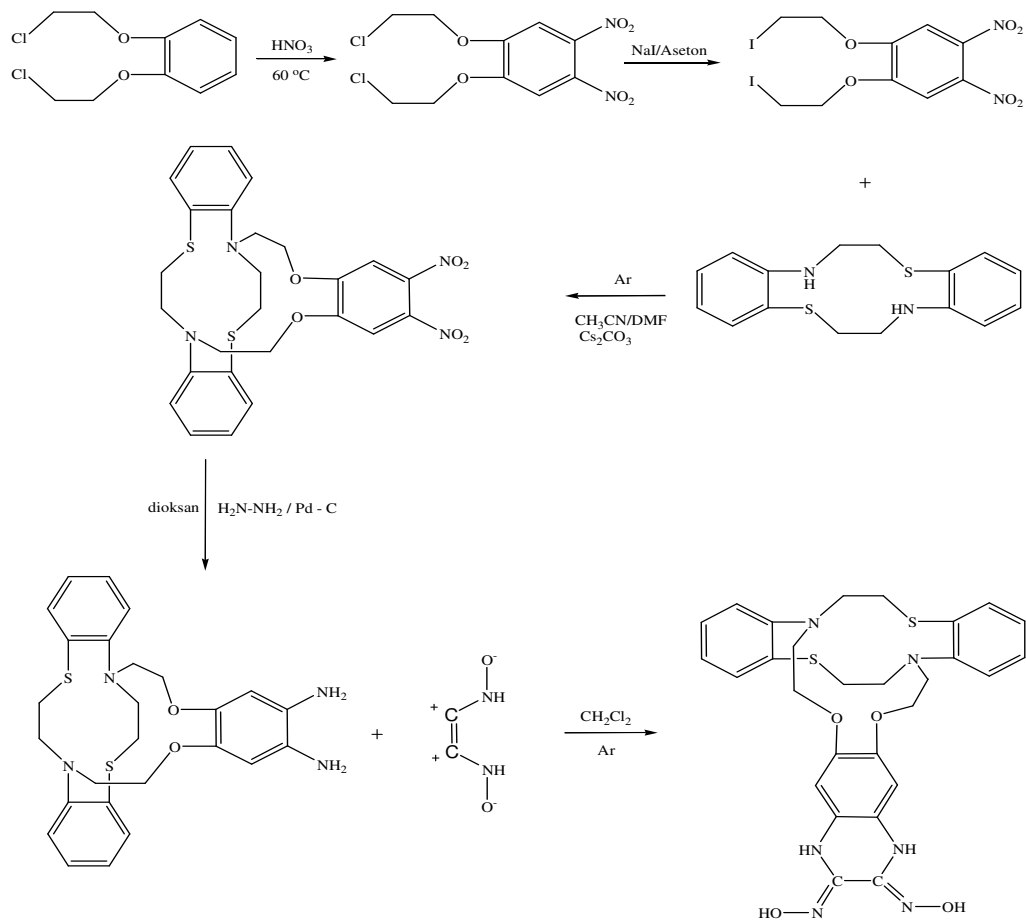
Şekil 2. 9. 16 Bis(aminofenilglioksim)metanların kare-düzlem polimerik metal kompleksleri

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 dioksim ( $\text{H}_2\text{L}$ ) elde etmişlerdir (Şekil 2. 9. 19). Daha sonra elde edilen bu ligandın çeşitli kobalt (II) ve kobalt (III) tuzları ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Oktahedral kobalt(III) kompleksleri benzil klorür ve pridin ya da benzil klorür ve sübsititüe pridin'in reaksiyonundan hazırlanmış benzil grubu içeren ligandlardan oluşturulmuştur. Ligand ve metal kompleksin yapıları, elementel analiz,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  ve IR ile aydınlatılmıştır [115].



L= Piridin, L' = CN<sup>-</sup>, X= Br<sup>-</sup>; L= Piridin, L' = Benzil, X= ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; L= Metilpiridin, L' = CN<sup>-</sup>, X= Br<sup>-</sup>

**Şekil 2. 9. 17** Bilgin ve Gök tarafından sentezlenen ( $H_2L$ ) ligandı ve Co(III) kompleksi



**Şekil 2. 9. 18** Kantekin ve arkadaşlarının sentezlediği ligand

Kantekin ve arkadaşları, 2, 3-fenilendiamin ve di-siyan-di-N-oksit'in yardımıyla bir dioksadithiodiaza makrobisiklik grup içeren yeni bir (*E, E*)-dioksim ligandının ve bunun homo- ve hetero-trinükleer komplekslerinin sentezlerini ve karakterizasyonunu yapmışlardır (Şekil 2. 9. 19). Karakterizasyonda elementel analiz, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, IR ve FAB MS spektral bilgilerinden yararlanılmıştır [116].

## 2. 10 Oksimlerin Kullanım Yerleri

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Böcek ve tarım ilacı yapımında, eczacılıkla, bakteriler üzerinde yapılan çalışmalarda, tekstil ve elektronik sanayinde, potansiyometrik titrasyonlarda ve metal ekstraksiyonu gibi çeşitli sahalarda kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten, gaz sensörlerin hazırlanması, sıvı kristal çalışmaları gibi alanlarda kullanıldığına ilişkin araştırmalar da mevcuttur. Ayrıca, oksimlerin anti-oksidan olarak da kullanılabildiği belirtilmektedir [117–120].

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 kullanılır. 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 bulunması, kompleksler, "özellikle vic-dioksim kompleksleri" üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur.

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksi 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[13].

Ayrıca oksimlerin laboratuvarlardaki kullanımının yanı sıra, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır [121].

### **3. DENEYSEL ÇALIŞMA**

#### **3. 1 Materyal**

##### **3. 1. 1 Kullanılan kimyasal maddeler**

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiştir.

##### **2. 1. 2 Analizlerde kullanılan cihazlar**

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

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

Elementel Analiz: LECO CHNS 932 Elementel Cihazı, TÜBİTAK

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

### 3. 2 Yöntem

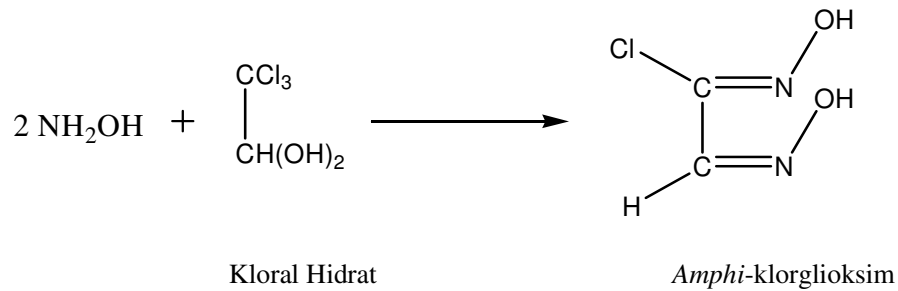
Bu çalışmada kullanılan (*IZ*, *2E*)-N-hidroksil-2-hidroksiimino-N'-*p*-tolil-asetamidin ligandı ve metal komplekslerinin nasıl sentezlendiği aşağıda verilmiştir.

#### 3. 2. 1 Ligandın sentezi

##### 3. 2. 1. 1 Amphi-klorogliksim sentezi

*Amphi*- ve *anti*-klorogliksim bileşikleri literatürde verildiği gibi aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir [61, 122, 123].

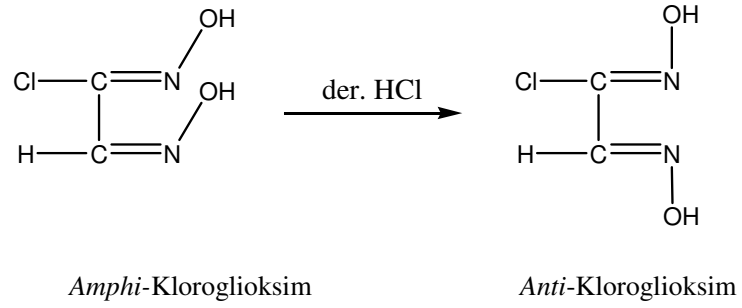
0,9 mol  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  suda çözüldü ve 0,45 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile nötrleştirildi. Bu çözeltiliye 0,30 mol kloralhidrat katılarak bir gece kendi haline bırakıldı. Derişik çözeltilde tabakalar halinde kristaller oluştu. Buz-tuz karışımı ile soğutulan çözeltiliye 54 g  $\text{NaOH}$ 'ın 100 mL sudaki çözeltisi, çözelti sıcaklığı  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi aşmayacak şekilde damla damla ilave edildi. Soğutulan çözeltiliye 32 mL %96'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , verim: % 40).



**Şekil 3. 2. 1** *Amphi*-klorogliksim Sentezi

### 3. 2. 1. 2 Anti-klorogliksim sentezi

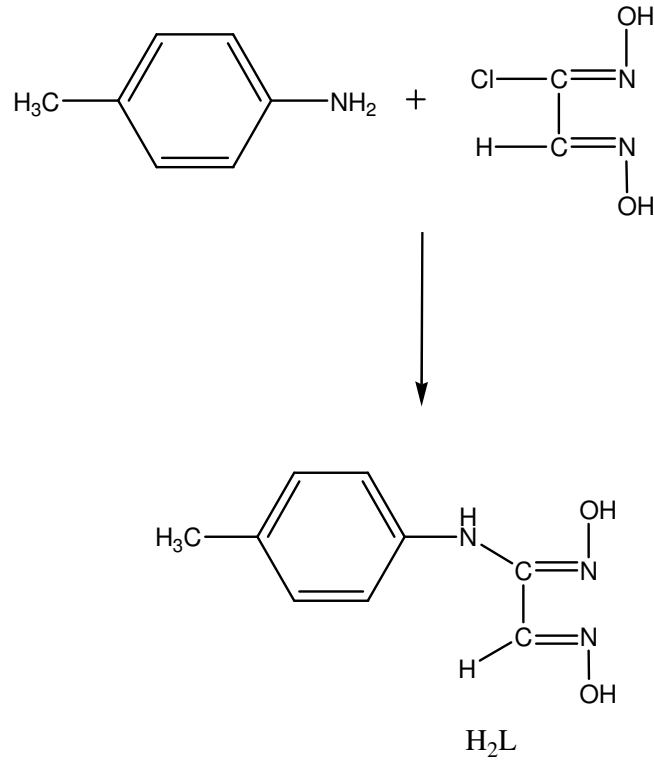
29,40 gram *Amphi*-klorogliksim üzerine 190 mL %36,5'lik der. HCl ilave edilerek ince kristal yapıdaki *amphi*-klorogliksim çözüldü. Çözülme bittiği anda toz halinde beyaz renkli *anti*-klorogliksim çöktü. Daha sonra çökmenin tamamlanması için çözelti soğutuldu. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu (e.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



**Şekil 3. 2. 2** *Anti*-klorogliksim Sentezi

**3. 2. 1. 3. (IZ, 2E)-N-hidroksil-2-hidroksiimino-N'-p-tolil-asetamidin ligandının sentezlenmesi**

1 mmol *anti*-klorglioksim etanolde balon içerisinde çözüldü. 1 mmol *p*-toluidin 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 çöken renksiz katı süzüldü, su-etanol (1:1) ile yıkandı ve kurutulup erime noktasına bakıldı (e. n.: 172 °C verim: % 45).



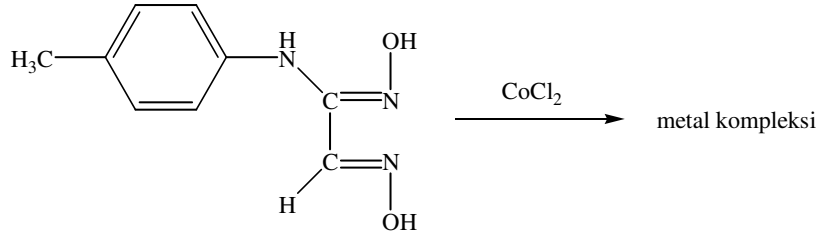
**Şekil 3. 2. 3 H<sub>2</sub>L Ligandının Sentezi**



### 3. 2. 2 Komplekslerin sentezi

#### 3. 2. 2. 1 Co-(H<sub>2</sub>L) kompleksinin sentezi

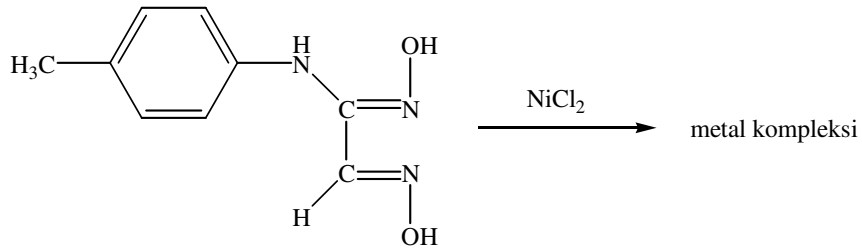
H<sub>2</sub>L ligandından 1 mmol alınarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Daha sonra kobalt (II) klorür bileşiğinden 0,5 mmol alınıp hafif ısıda 10 mL etanolde çözüldü. Çözülen metal tuzu damla damla oksim ligandı üzerine ilave edildi. pH 0,1 M NaOH ile 6'ya ayarlandı. Metal tuzu ilavesiyle renk sarıdan koyu kahverengi dönüştü. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra rotary evaporatör ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürün çöktürüldü. Yeniden kristallendirilme işlemi yapılarak kahverengi renkli kompleks ürün elde edildi (e. n> 350 °C, verim % 76).



Şekil 3. 2. 4 Co-H<sub>2</sub>L Ligandının Sentezi

#### 3. 2. 2. 2 Ni-(H<sub>2</sub>L) kompleksinin sentezi

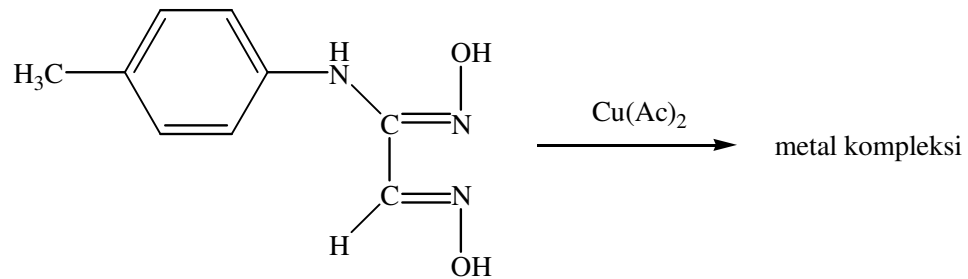
H<sub>2</sub>L ligandından 1 mmol alınarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Daha sonra nikel (II) klorür altı hidrat bileşiğinden 0,5 mmol alınıp hafif ısıda 10 mL etanolde çözüldü. Çözülen metal tuzu damla damla oksim ligandı üzerine ilave edildi. Metal tuzu ilavesiyle renk sarıdan koyu vişne rengine dönüşür. pH 0,1 M NaOH ile 6'ya ayarlandı. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra rotary evaporatör ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürün çöktürüldü. Yeniden kristallendirilme işlemi yapılarak kırmızı renkli kompleks ürün elde edildi (e. n> 350 °C, verim % 85).



Şekil 3. 2. 5 Ni-H<sub>2</sub>L Ligandının Sentezi

### 3. 2. 2. 3 Cu-(H<sub>2</sub>L) kompleksinin sentezi

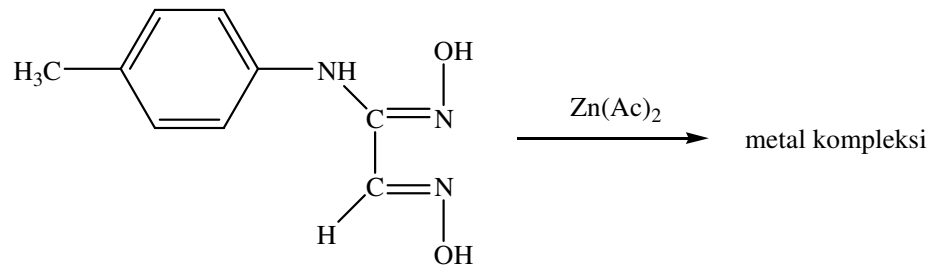
H<sub>2</sub>L ligandından 1 mmol alınarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Daha sonra bakır (II) asetat bileşiğinden 0,5 mmol alınıp hafif ısıda 10 mL etanolde çözüldü. Çözülen metal tuzu damla damla oksim ligandı üzerine ilave edildi. Metal tuzu ilavesiyle renk sarıdan, açık kahverengi dönüşür. pH 0,1 M NaOH ile 6'ya ayarlandı. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra rotary evaporatör ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürün çöktürüldü. Yeniden kristallendirilme işlemi yapılarak açık kahverengi renkli kompleks ürün elde edildi (e. n> 350 °C, verim % 72).



Şekil 3. 2. 6 Cu-H<sub>2</sub>L Ligandının Sentezi

### 3. 2. 2. 4 Zn-(H<sub>2</sub>L) kompleksinin sentezi

H<sub>2</sub>L ligandından 1 mmol alınarak 10 mL etil alkolde çözüldü. Daha sonra çinko (II) asetat bileşiğinden 0,5 mmol alınıp hafif ısıda 10 mL etanolde çözüldü. Çözülen metal tuzu damla damla oksim ligandı üzerine ilave edildi. Metal tuzu ilavesiyle renk sarıdan sarımsı beyaz rengine dönüştü. pH 0,1 M NaOH ile 6'ya ayarlandı. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra rotary evaporatör ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürün çöktürüldü. Yeniden kristallendirilme işlemi yapılarak renksiz kompleks ürün elde edildi (b. n>176 °C, verim % 60).



Şekil 3. 2. 7 Zn-H<sub>2</sub>L Ligandının Sentezi

#### 4. SONUÇLAR

Bu tez çalışması sırasında sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri, FT-IR bandları, DMSO-d<sub>6</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri, elementel analiz sonuçları çizelgeler halinde sırasıyla verilmiştir.

**Çizelge 4. 1** Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi	Renk	% Verim	Erime Noktası (°C)
H <sub>2</sub> L	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	193,20	Renksiz	45	173*
Co(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Co	514,2	Kahverengi	76	350>
Ni(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Ni	477,097	Kırmızı	85	350>
Cu(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cu	499,965	Açık Kahverengi	72	350>
Zn(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Zn	482,089	Renksiz	60	176*

\*: Dekompoze Noktası

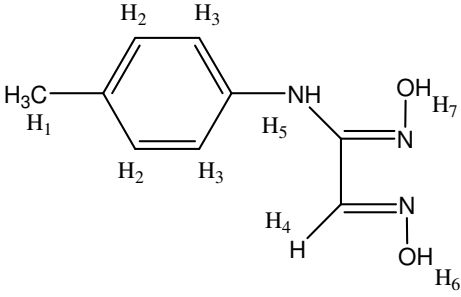
**Çizelge 4. 2** Sentezlenen bileşiklerin FT-IR bandları (cm<sup>-1</sup>)

<b>Bileşik</b>	<b>(N-H)</b>	<b>(O-H)</b>	<b>(Ar-H)</b>	<b>(C-H)</b>	<b>(O-H..O)</b>	<b>(C=N)</b>	<b>(C=C)</b>	<b>(N-O)</b>
H <sub>2</sub> L	3402	3290	3004	2814	-	1652	1400- 1600	980
Co(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3250	-	3035	2922- 2860	1602	1575	1400- 1600	949
Ni(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3288	-	3021	2912- 2850	1740	1599	1400- 1600	964
Cu(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	3326	-	3029	2919- 2858	1687	1608	1400- 1600	987
Zn(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3406	-	3020	2919- 2855	1669	1651	1400- 1600	984

Çizelge 4. 3 Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları

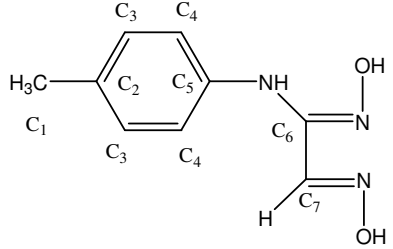
<b><u>Bileşik</u></b>	<b><u>Kapalı Formülü</u></b>	<b>% Deneysel (% Teorik)</b>			
		<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>M</b>
H <sub>2</sub> L	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	55,11 (55,95)	4,76 (5,74)	21,50 (21,75)	- -
Co(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> CCl <sub>2</sub> Co	41,62 (41,88)	3,35 (4,30)	15,43 (16,28)	11,43 (11,42)
Ni(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Ni	45,87 (45,12)	3,89 (5,05)	17,43 (17,54)	13,41 (12,25)
Cu(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cu	44,80 (43,07)	3,74 (5,22)	16,78 (16,74)	15,60 (12,66)
Zn(HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Zn	44,57 (44,50)	4,41 (4,98)	14,31 (17,30)	13,50 (13,46)

**Çizelge 4. 4** Sentezlenen H<sub>2</sub>L ligandının CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri δ(ppm)

 <p style="text-align: center;"><b>H<sub>2</sub>L</b></p>	<b>δ(ppm)</b> <b>Deneysel/(Teorik)*</b>
<b>H<sub>1</sub></b>	2,2 (1H, s)/(2,32)
<b>H<sub>2</sub></b>	6,8 (2H, d)/(7,15)
<b>H<sub>3</sub></b>	6,95 (2H, d)/(6,34)
<b>H<sub>4</sub></b>	7,3 (1H, s)/(6,8)
<b>H<sub>5</sub></b>	7,6 (1H, s)/(4,0)
<b>H<sub>6</sub></b>	10,9 (1H, s)/(11,08)
<b>H<sub>7</sub></b>	11,0 (1H, s)/(11,26)

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

**Çizelge 4. 5** Sentezlenen H<sub>2</sub>L ligandının DMSO-d<sub>6</sub> içerisindeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri δ(ppm)

 <p style="text-align: center;"><b>H<sub>2</sub>L</b></p>	<b>δ(ppm)</b> <b>Deneysel/(Teorik)*</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	25,48/(24,3)
<b>C<sub>2</sub></b>	123,03/(128)
<b>C<sub>3</sub></b>	126,33/(116)
<b>C<sub>4</sub></b>	134,67/(129,8)
<b>C<sub>5</sub></b>	136,43/(141)
<b>C<sub>6</sub></b>	150,54/(163)
<b>C<sub>7</sub></b>	142,94/(149)

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

## 5. TARTIŞMA

Bu çalışmada, *anti*-klorglioksim ile *p*-toluidin bileşiğinin reaksiyona sokulması sonucunda (1Z, 2E)-N-hidroksil-2-hidroksiimino-N'-*p*-tolil-asetamidin (H<sub>2</sub>L) ligandı ve geçiş metalleri ile elde edilen metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen H<sub>2</sub>L ligandı ile geçiş metal komplekslerinin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

H<sub>2</sub>L ligandının ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin deneysel olarak bulunan elementel analiz ve ICP-OES metal sonuçları ile hesaplanan teorik değerler Çizelge 4. 2'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 2:1 olduğu bulunmuştur.

Sentezlenen bileşiklerin IR değerleri Çizelge 4. 2'de verilmiştir. H<sub>2</sub>L ligandının IR spektrumunda, Şekil 5. 1'deki yapıyı destekleyen titreşim bandları mevcuttur. 3502 cm<sup>-1</sup> tek ve keskin pik N-H ve 3290 cm<sup>-1</sup> yayvan pik O-H grubunun titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3003 cm<sup>-1</sup> ve 2815 cm<sup>-1</sup> deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-H gerilmelerinden ve alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1652 cm<sup>-1</sup> de gözlenen band ise oksimlerin için spesifik olan C=N grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır. 1601 cm<sup>-1</sup> ve 1522 cm<sup>-1</sup> deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-C gerilmelerinden ve alifatik C-C gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 980 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkan absorpsiyon bandı ise N-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Komplekslerinin IR spektrumunda, Şekil 5. 2, 5. 3, 5. 4 ve 5. 5'teki yapıyı destekleyen titreşim bandları mevcuttur. 3755 cm<sup>-1</sup> deki titreşim bandı N-H grubunun yapıda bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca 3290 cm<sup>-1</sup> deki zayıf geniş band, yapıda bulunan tek -OH grubunun titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3008 cm<sup>-1</sup> ve 2920 cm<sup>-1</sup> deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-H gerilmelerinden ve alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1515 cm<sup>-1</sup> ve 1556 cm<sup>-1</sup> deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-C gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1650 cm<sup>-1</sup> de gözlenen band ise oksimlerin için spesifik olan C=N grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır. 1235 cm<sup>-1</sup> de gözlenen keskin pik C-N grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır. 980 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkan absorpsiyon bandı ise N-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

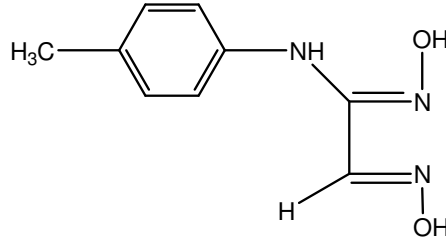
H<sub>2</sub>L ligandının DMSO-d<sub>6</sub> içerisinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 2,2 ppm'de 3H'lik singletin ortaya çıkması yapıdaki -CH<sub>3</sub> grubundan kaynaklanmaktadır. 6,8 ve 6,95 ppm'de



gelen ikişer hidrojenlik dublet pikler aromatik H pikleridir. 7,3 ppm'de ortaya çıkan 1H'lik singlet pik oksim grubu üzerindeki hidrojene aittir. 7,6 ppm'de ortaya çıkan 1H'lik singlet pik –NH pikine aittir. 2,75 ppm'deki pik çözücü olarak kullanılan  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$  pikine aittir. 10,9 ppm'de gelen 2H'lik singlet ise oksim grubunun protonunundan kaynaklanan piklerdir, bu pikler teorik olarak bulunan pikler ile uyum içindedir ve önerilen yapıyı desteklemektedir (Çizelge 4. 4).

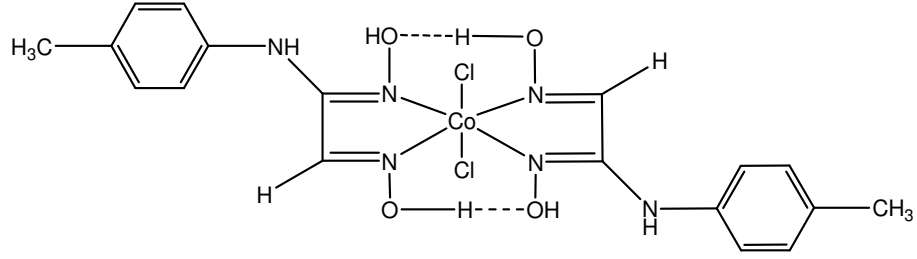
$\text{H}_2\text{L}$  ligandının  $\text{DMSO-d}_6$  ve  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$  içerisinde alınan  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda ise; yapıda bulunan farklı çevrelere sahip yedi adet karbona ait piklerin tamamı mevcuttur. 25,58 ppm'deki pik benzen halkasına bağlı metil grubunun karbonundan kaynaklanmaktadır. Spektrumda 126-136 ppm aralığında gelen dört adet pikin gözlenmesi ise yapıdaki dört adet farklı kimyasal çevreye sahip aromatik karbondan meydana gelmektedir. 153,31 ve 150,55 ppm'de gelen pikler ise yapıdaki oksim grubu karbonlarının varlığını göstermektedir ve bu pikler teorik olarak bulunan pikler ile uyum içindedir (Çizelge 4. 5).

$\text{H}_2\text{L}$  ligandın; IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve elementel analiz sonuçları ile yapısının Şekil 5. 1'deki gibi olduğu sonucuna varılmıştır.

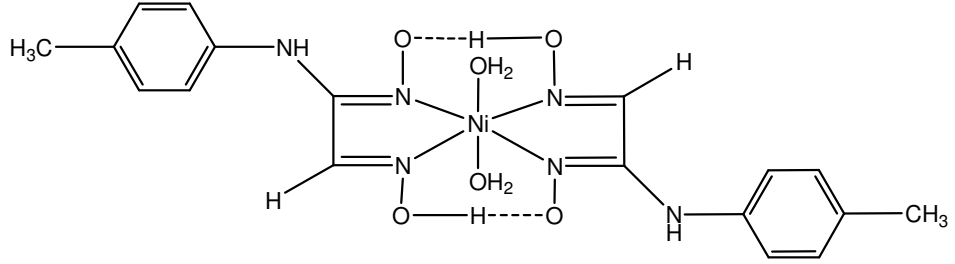


**Şekil 5. 1**  $\text{H}_2\text{L}$  Ligandının yapısı

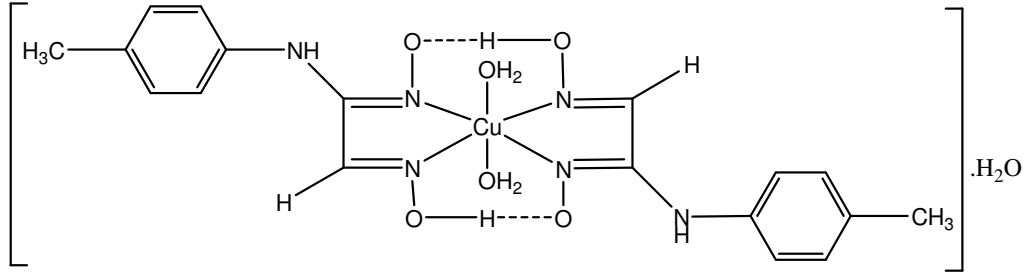
Elementel analiz sonuçlarından kobalt, nikel, bakır ve çinko komplekslerinin yapıları Şekil 5. 2, 5. 3, 5. 4 ve 5. 5'teki gibi önerilmiştir.



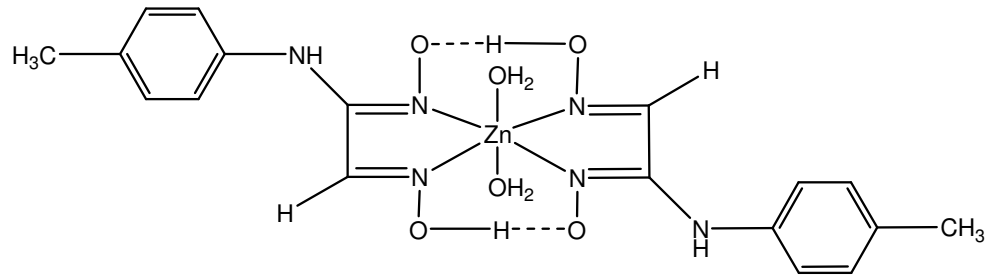
Şekil 5. 2 Kobalt-ligand kompleksinin yapısı



Şekil 5. 3 Nikel-ligand kompleksinin yapısı



Şekil 5. 4 Bakır-ligand kompleksinin yapısı



Şekil 5. 5 Çinko-ligand kompleksinin yapısı

Yapılarında su molekülü bulunan Cu kompleksinde suyun koordinasyon dikkate alınarak hidrat suyu olduğu düşünölmüştür. Ancak yapıdaki suyun, yapıda kristal suyu şeklinde mi bulunduğu veya koordine bağlarla metale mi bağlı olduğu sorusunun cevabı termogravimetrik analiz ile verilebilir. Bu çalışma kısa zamanda yapılacaktır.

## 6. ÖNERİLER

Bu tez çalışması için yapılacak önerileri iki bölümde toplayabiliriz.

1. İleriki çalışmalarda Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(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 alanlarının ve özellikle biyolojik aktivitelerinin araştırılması yönünde çalışmaların yapılması planlanmaktadır.

## 7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N., 1990, Anorganik Kimya I.
- [2] Gündüz, T., 1976, Koordinasyon Kimyası, Ankara Üni. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 324 s.
- [3] Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üni., Kimya Fakültesi, No: 1806, İstanbul, 59 s.
- [4] Dölen, R., 1983, Koordinasyon Kimyası Laboratuvar Denemeleri, Marmara Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, İstanbul, 59 s.
- [5] Purrell, G. and Kotz, J. C., 1977. Inorganic Chemistry W. B. Saunders Co., Philadelphia.
- [6] Mortimer, 1987, General Chemistry,.
- [7] Serin, S., 1980, 1,3-Difenil-2-tiyo-4,5-bis[hidroksiimino]-1,2,4,5-tetrahidro-imidazol eldesi, geometrik izomerleri ve bazı geçiş metalleri ile kompleks formasyonları., Doktora Tezi, Karadeniz Tek. Üni., Trabzon, 1-23 s.
- [8] Sarıkahya, Y., Güler, Ç. ve Sarıkahya F., 1987, Genel Kimya II
- [9] Schmidt, R., 1984, Fhb-Berichte, II. 1, 13 p.
- [10] Macit, M., 1996, Bazı yeni sübtitüe 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.
- [11] Preston, J. S., 1979, Solvent extraction of copper(II) with ortho-hydroxyoximes-II. Effect of aliphatic oximes on extraction kinetics., J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 42, 441-47 p.
- [12] Schrauzer, G. N. and Kohnle, J., 1964, Coenzym B<sub>12</sub>-Modelle Chem Ber, 97, 3056-64 p.
- [13] "Metal complexes may be beter anticancer drags", 1982, Chem. and Eng., News April 19, 36 p.
- [14] Shridhar, D. R., Sastry, R., Bansal, D. P., Rao, P., Singh, P. P., Tripathi, R. M., Seshaein Rao, C, Junnatkar, A. Y., and Thoraas, G. P., 1993, Indian J. Chem., 226, 1236 p.
- [15] Karljikovic-Rajic, K., Stankovic, B. and Granov, A., 1990, J. Phamaceutical & Biomedical Analysis, 8, 735 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)**

- [16] Chakravorty, A, 1974, Structural chemistry of transition metal complexes of oximes., *Coord. Chem Rev.*, 13, 1–46 p.
- [17] Oguchi, K., Sanui, K. and Ogata, N., 1990, *Polymer Engineering and Science* 30, 449 p.
- [18] Bo-Chan, K., Haresh, D., Hector, R-R., Donald, D. T. and Mali, Y., 1991, 3-substituted 2-pyridinecarbaldoximes., *J. Heterocyclic Chem.*, 28, 1315-24 p.
- [19] Szymanowski, J. and Prochaska, K., 1988, Interfacial activity of model 2-hydroxy-5-alkylbenzophenoneoximes and their intermediates., *J. Collid and Interface Science*, Vol 123, No 2, 456-65 p.
- [20] Bruno, G., Foti, F. and Grassi, G., 1989, The synthesis of n-benzoyl-1,2,4-triazole oximes. Structures of two isomers, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O: 5-methyl-3-phenyl-1,2,4-triazol-1-yl phenyl ketone oxime(I) and 3-methyl-5-phenyl-1,2,4-triazol-4-yl phenyl keton oxime(3), *Acta Cryst. C* 45, 653–56 p.
- [21] Charalambous, J., Barjesteh, H. and Chakrabarti, J, 1996, Metal complexes of pyrazole-4,5-dion-4-oximes: chrystallographic characterization and their reaction with dimethyl acetylenedicarboxyiate., *Polyhedron*, Vol. 15, No. 8, 1323–30 p.
- [22] Singh, R. B., Garg, B. S. and Singh, R. P., 1979, Oximes as spectrophotometric reagents-a review; *Tetrahedron* 26, 425-44 p.
- [23] Migrdichian, V., 1957, *Organic synthesis, open-chain saturated compounds.*, -Reinhold Pub. Corp. New York.
- [24] Koçak, M. and Bekaroğlu, Ö., 1984, Synthesis of ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and its complexes with nickel(II), cobalt(III), copper(II), cadmium(II) and uranyl(VI)., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14 (5), 689-701 p.
- [25] 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.
- [26] Ertaş, M, Koray, A. R. and Ahsen, V , 1987, A novel dithioferrocennophane with a vic-dioxime moiety in the bridgird chain., *J. Organometallic Chem.*, 319, 197-199 p.
- [27] Smith, P. A. S., 1966, *The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds.*, 2, New York, 29-68 p.
- [28] Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov, N. A., 1976, *Fundamentals of organic chemistry*, Moscow Mir Published, Moscova, vol.2, 166 p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [29] Özcan, E., 1985, Yeni *vic*-dioksim türevlerinin sentezi ve bunların Ni(II), Cu(II),Co(II), Pd(II) klorür tuzları ile verdikleri komplekslerin incelenmesi., Doktora Tezi, Selçuk Üni., Fen Bilimleri Ens. Kimya Ana Bilim Dalı, Konya, 46 s.
- [30] Meisenheimer J. and Theilacker, W., in K. Freudenberg's 1933, "Stereochemie" F. Deuticke, Leipsig, 1019 p.
- [31] Gök,Y., and Bekaroğlu, Ö., 1981, The synthesis and complex formation of stereoisomers of some new  $\alpha$ -dioximes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 11(7), 621-31 p.
- [32] Gök, Y., and Bekaroğlu, Ö., 1982, The synthesis and complex formation of stereoisomers of some new  $\alpha$ -dioksimes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 12, 889 p.
- [33] 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)., J. Of Molecular Structure, 249, 277 p.
- [34] Burger, K., 1973, Coordination chemistry experimental methods., London Butter Worths, London, 122 p.
- [35] Serin, S. and Bekaroğlu, Ö, 1983, Synthesis and complex formation of streoizomers of 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)imidazoline., Z. Anorg. Allg. Chem, 496, 197-204 p.
- [36] Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1982, The synthesis and complex formation of 5,6-dihydrocyclopent [f, g] acenaphthylene-1,2-dione dioxime., Synt. React. Inorg. Met-Org. Chem., 12(7), 889-97 p.
- [37] 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.
- [38] Guette, J. P., Armand, J. and Lacombe, L., 1967, C. R. Acad. Sci., Serie C, Paris, 264, 1509 p.
- [39] Oskay, E., 1990, Organik Kimya, Hacettepe Üni. Yayını, Ankara, A-62, 278s.
- [40] Kurtoğlu, M., 1999, Noniyonik grup içeren yeni oksim bileşiklerinin bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu., Doktora Tezi, Çukurova Üni. Fen Bilimleri Ens., Adana.
- [41] Varma, R. S., Varma, M. and Kabalka, G. W., 1985, A facile ketoxie preparation via the reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated nitroalkenes using sodium stannite., Tetrahedron Letters 26(49), 6013-14 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)**

- [42] Kabalka, G. W., Guindi, L. H. M. and Varma, R. S., 1990, Selected reduction of conjugated nitroalkenes., *Tetrahedron* 46(21), 7443-57 p.
- [43] Robertson, J. A., 1948, Preparation of oximes and n-alkylhydroxylamines by hydrogenation of  $\alpha$ -chloro nitro compounds., *J. Org. Chem.* 13,395-98 p.
- [44] Wagner, R. B. ve Zook, H. D., 1953, *Synthetic Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc, New York.
- [45] March, J., 1977, *Advanced Organic Chemistry*; 2nd. Press, Mc Graw-Hill Book Company, New York
- [46] Bischoff, A. C., and Nastvogel, O., 1980, Diphenly  $\alpha,\gamma$ - and  $\alpha,\beta$ - diacipiperazin, *Dtsch. Chem. Ges.*, 23, 2027-37 p.
- [47] Grundmann, C., Mini, V., Dean, S. M., and Frammeld, H. D., 1965, Dicyan-di-n-oxyd., *Liebigs Ann. Chem.*, 191-214, 687p.
- [48] Hantzsch, A., 1908, Über stereoisomerie bei glyoximen der fettreihe., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 105, 705 p.
- [49] Britzinger, H., and Titzman, R., 1952, Notiz über einige halogenierte aliphatische oxime., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 185, 344 p.
- [50] Ranise, A., Bondavalli, F., Bruno, O., Schenone, P., Faillace, G., Coluccino, A., Filippelli, W., Sarno, A. and Marmo E., 1990,  $\omega$ -dialkylaminoalkyl ethers of 3-exo-dialkylamino-(Z)-camphoroximes with antiarrhythmic and local anesthetic activities, *II Farmaco* 45 (2), 187-202 p.
- [51] Goldschmidt, H. and Koreff, R., 1885, Zur Kenntniss Des Camphers, *Chem. Ber.* 18, 1632-35 p.
- [52] Forman, S. E., 1964, Synthesis of oximes., *J. Org. Chem.*, 29(II), 3323-27 p.
- [53] Müller, E., 1968, Mechanism of the tübingen photooximation reaction., *Purc Appl. Chem.* 16(1), 153-67 p.
- [54] Serin, S., Oksal, Ş., and Serindağ, O., 1990, Synthesis of N-(substituted)arlyamino-glyoximato nickel(II) complexes., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 22(283), 195-200 p.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)**

- [55] Norman, M. and Angeuci, R. J., 1980, Novel transition-metal complexes of camphorquinone dioxime ligands., *J. Of Amer. Chem. Soc*, 19, No.2, 363–70 p.
- [56] Mixich, G. V., Thiele K. and Fischer, J., 1975, Verfahren zur herstellung von thidazolylmethylcarbonyl-oximthern., *Swiss. Pat.* 75/16, 768 p.
- [57] 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.
- [58] Van Dijk, J. and Davies, J. E., 1974, Treatment Of Depression. 3, 937, *US Pat.*, 841 p.
- [59] Gheorghiu, C. V. and Rucinski, E., 1957, Condensation of isothiocyanates with oximes, action of *p*-phenylazoisothiocyanate on oximes., *Rev. Chem., Acad. Rep. Populaire Roumaine* 2(1), 1-19 p., Ref: C.A. 52, 14635h (1958).
- [60] Richey, H. G. JR., Mclane, R. C. and Philips, C. J., 1976, Reactions of oximes with organolithium compounds; synthesis of hydroxylamines., *Tetrahedron Letters* 4, 233-34 p.
- [61] Steinkopf, W., and Jurgens, R., 1911, Zur aliphatscher nitrokorper, uber hydroxamsaurechloride., *J. Prakt. Chem.* 83, 415–57 p.
- [62] 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.
- [63] Van De Mark, M. R. and Scornavacca, A. M., 1981, The electrochemical oxidative hydrolysis of ketone oximes., *Org. Prep. Proceed.* 13(6), 395–99 p.
- [64] 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.
- [65] Hranisavljevic-Jacovljevic, M., Pexjkovic-Tadic, I. and Stojiljkovic, A., 1963, Thin-Layer chromatography of isomeric oximes, *J. Chromatog.* 12, 70 p.
- [66] 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).
- [67] Gibbs, D. E. and Barnes, D., 1990, Asymmetric synthesis of amines by action of Baker's yeast on oximes., *Tetrahedron Letters* 31 (39), 5555-58 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)**

- [68] Itsuno, S., Sakurai, Y., Shimizu, K. and Ito, K., 1990, Asymmetric reduction of ketoxime *o*-alkyl ethers with chirally modified NaBH<sub>4</sub>-ZrCl<sub>4</sub>., J. Chem. Perkin Trans. I(7), 1859–63 p.
- [69] 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..
- [70] Yhou, Q., Zhou, H., Wang, Q. and Lei, X., 1992, Reduction of oximes to amines by catalytic hydrogen transfer reaction., Zhongguo Yiyao Gongye Zazhi 22(7), 316-18 p., Ref:C.A. 116, 105731 F.
- [71] Iffland, D. C. and Yen, T. F., 1954, Preparation of amines by low pressure hydrogenation of oximes., J. Am. Chem. Soc. 76, 4180–1 p.
- [72] Chriba, T., Okimoto, M., Nagai, H. and Takata, Y., 1983, Electrocatalytic reduction using raney nickel., Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 719–23 p.
- [73] Sugden, J. K., 1969, Reduction of oximes., Chem. Ind. 9,260 p., Ref: C.A. 71,12164 V
- [74] 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.
- [75] Feuer, H. and Braunstein, D. M., 1969, The reduction of oximes, oxime ethers and oxime esters with diborane. a new synthesis of n-monosubstituted hydroxylamines., J. Org. Chem. 34(6), 1817–21 p.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] 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).
- [79] Fujita, M., Oishi, H. and Hiyama, T., 1986, Reduction of oximes with Hydrosilane/H<sup>+</sup> Reagent, Chem.Lett. 5, 837–38.
- [80] 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 (Devamı)**

- [81] 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
- [82] Freeman L. P., 1973, Less Familiar Reactions Of Oximes, Chem. Rev. 73 (4), 283–292 p.
- [83] 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.
- [84] Neber, W. D., and Frjeedolsheim, A., 1926, Ann. Chem., 449, 109 p.
- [85] Grellmann, K. H. and Tauer, E., 1974. The photochemical formation of ketimines from aromatic ketoximes., Tetrahedron Letters 42, 3707-10 p.
- [86] Hosokawa, T., Ohta, T., Okamoto, and Y. Vemurahashi, S. I., 1980, Pd(II)- catalyzed condensation reaction of ketoximes and dichloromethane using potassium superoxide., Tetrahedron Letters 21, 1259-60 p.
- [87] 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.
- [88] Gnichtel, H and Möller, B, 1981, Synthese and reaktionen von 2-[ $\alpha$ -(*E*)-(hydroxyimino)benzyl]3-imidazolin-3-oxiden., Chem. Ber., 3170-75 p.
- [89] Serin, S. and Gök, Y, 1994, Determination of nickel and copper using *vic*-dioximes and potentiometric titration., Analyst, Vol 119, 1629–31 p.
- [90] 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.
- [91] Ma, S. M. and Angeuci, R. J., 1980, Novel transition-metal complexes of camphorquinone dioxime ligands, J. Of Amer. Chem. Soc, 19, No. 2, 363–70 p.
- [92] Godycki, E. and Rundle, R. E., 1953, Acta Cryst., 6, 478 p.
- [93] Tschugaeff, L., 1907 Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40, 3498 p.
- [94] Bekaroğlu, Ö., 1974, Chmical Acta Turcia. 2, 131 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)**

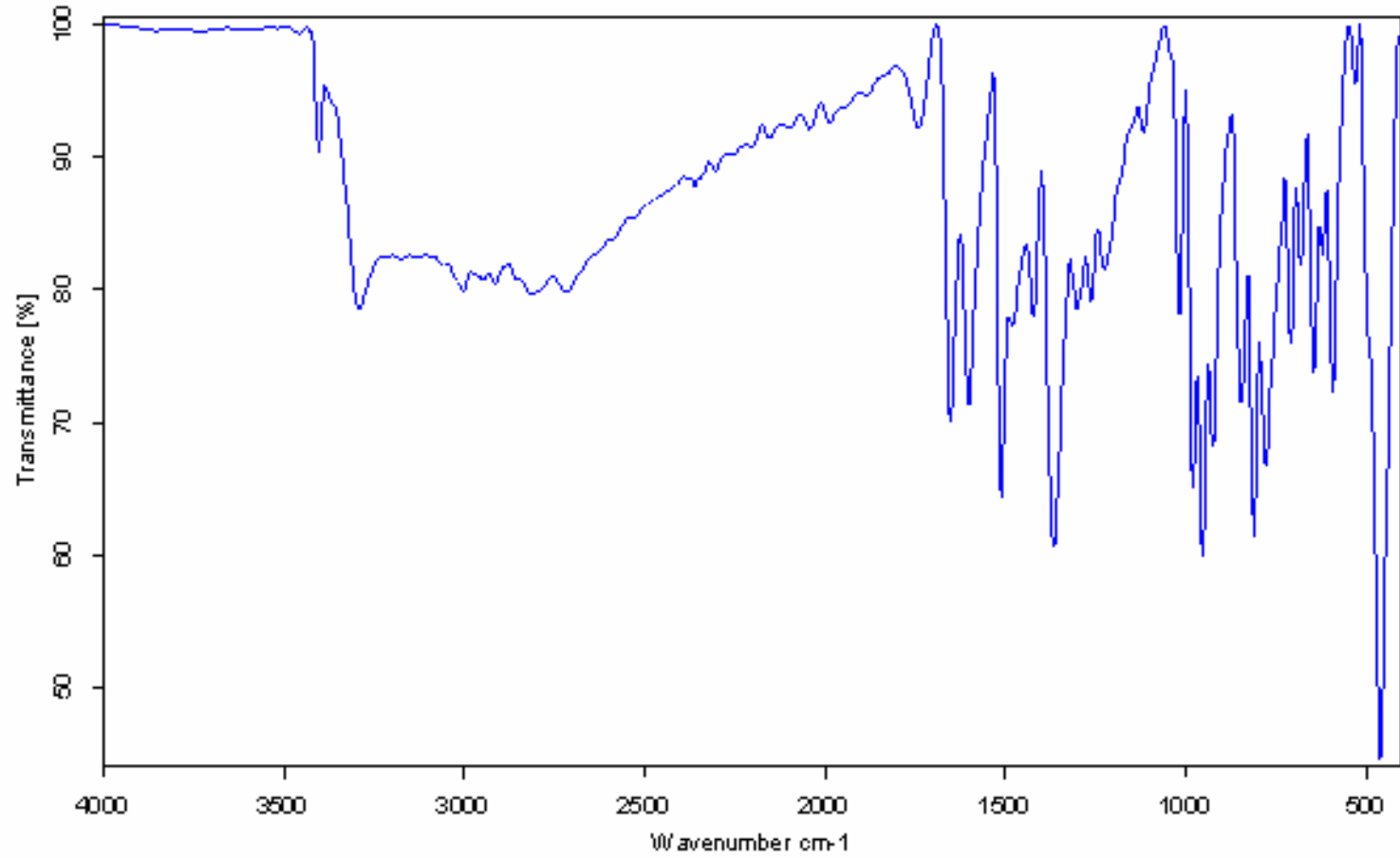
- [95] Gök, Y. and Demirbaş. A., 1989, The synthesis and complex formation of dibenzo[e.k.]-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4-diaza-7,10-dithia-2,3,8,9-tetrahydrocyclo-dodecine., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 19, 681-98 p.
- [96] Gök, Y. and Özcan, E., 1991, Synthesis and characterization of 2,3-bis(hidroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b] pyrazine and its Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II), Cadmium(II) and Cobalt(III) complexes., Transition Met. Chem., 16, 393-96 p.
- [97] İrez. G. and Bekaroğlu, Ö., 1983, The synthesis and complex formation of some new substituted amino and diamino glyoximes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 13,781–97 p.
- [98] Karadeniz, K. and Bekaroğlu, Ö., 1983, The synthesis and complex of four new macrocyclic *vic*-dioximes., Synth. React. İnorg. Met.-Org. Chem. 3, 1029–45 p.
- [99] Pfeifeer, P. and Richarz, J., 1928, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 61-103 p.
- [100] Koçak, M. and Bekaroğlu, Ö., 1985, The synthesis and complex formation of N-(2-methylpyridyl)aminoglyoxime., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 15, 479-91 p.
- [101] Jones, M. E., Thornton. D. A. and Webb, R. A., 1961, Macromole Chem., 49, 69 p.
- [102] Gök, Y., Ertepinar, H. and Yıldız, S. Z., 1990, The Spectroscopic investigation of *amphi*-, *anti*-isomerism and interconversion in a novel *vic*-dioxime and its complexes., Spectroscopy Letters, 23, 718-725 p.
- [103] Bank, C. and Bekaroglu, Ö., 1983, The synthesis and complex formation of dibenzo [e,k]-2,3-bis(hydroxyimino)1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahydrocyclo dodecine., Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 1047 p.
- [104] Gök, Y. and Kantekin, H., 1996, The synthesis and characterization of new (*E, E*)-dioxime and its mono and heteronuclear complexes containing 14-membered., Tetraaza Macrocyclic Moiety Polyhedron Vol. 16. No.14, 2413–20 p.
- [105] Gök, Y. and Kantekin, H., 1997, Synthesis and characterisation of novel (*E, E*)-dioxime and its mono- and heterotrinuclear complexes., Acta Chemica Scandinavica, 51, 664-71
- [106] 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.

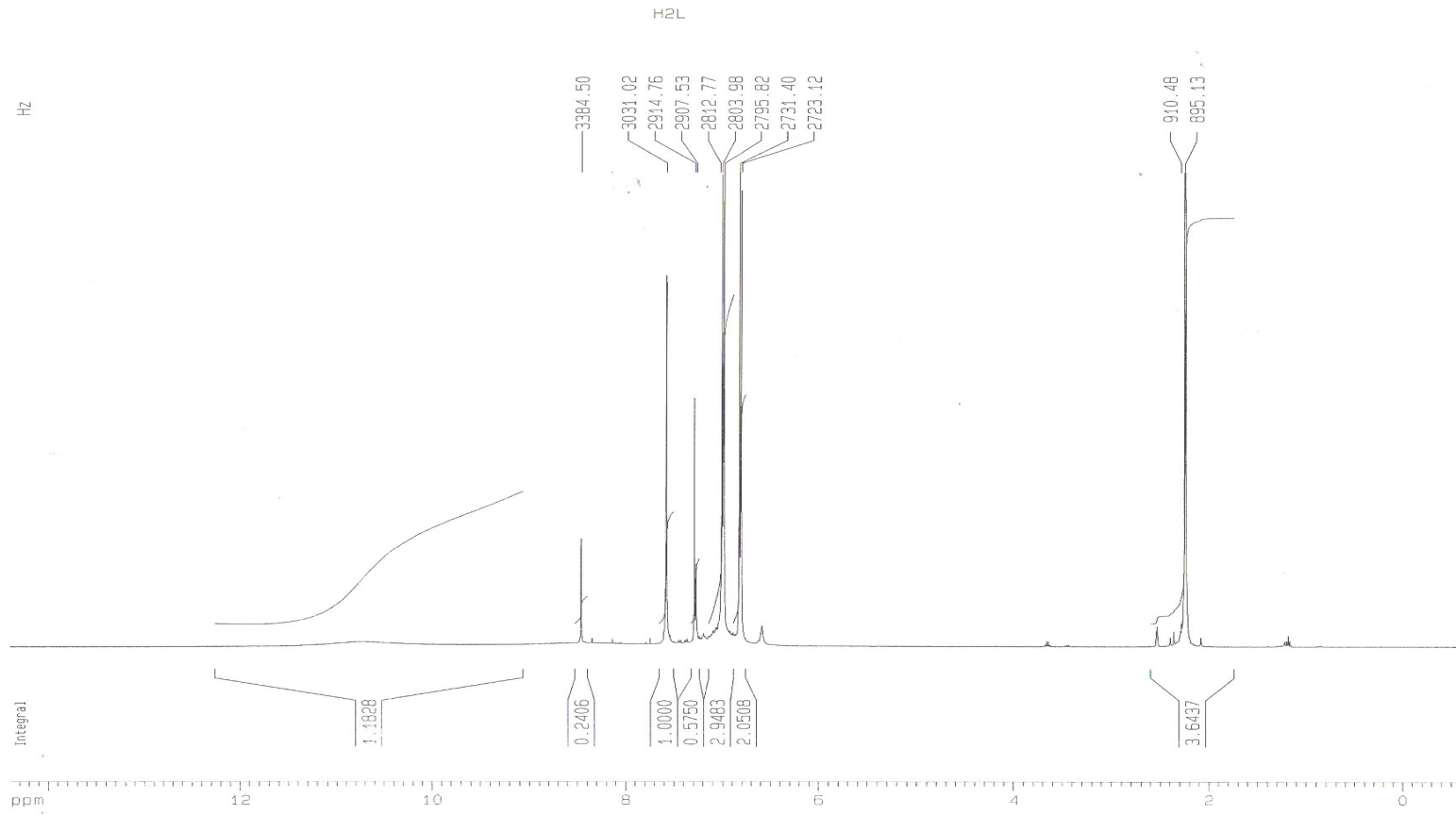
**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)**

- [107] 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.
- [108] Reddy, P. S. and Reddy, K. H., 2000, Transition metal complexes of benzil- $\alpha$ -monoxime (Bmo), x-ray structure determination of Co(Bmo)<sub>3</sub>., *Polyhedron*, 19, 1687-92 p.
- [109] Aydoğdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydoğdu, A., Tas, E. and Çukurovalı, A., 2003, Solid state electrical conductivity properties of copper of novel oxime compounds containing oxolane ring., *Materials Letters*, 4420, 1-6 p.
- [110] 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.
- [111] 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.
- [112] 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 <sup>99</sup>Tccl(Dmg)<sub>2</sub>(Bdi)Bet (Dmg= Dimethylglyoxime, Bdi= Butane-2,3-Dione Imine-Oxime), *Inorganic Chimica Acta*, 190, 249-55 p.
- [113] Karipcin, F., and Karataş, İ., 2001, The synthesis of substituted bis-(aminophenylglyoxim) methanes and their polymeric metal complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II) salts., *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, 31(10), 1817-29 p.
- [114] Bilgin, A. and Gök, Y. 2001, The synthesis and characterization of a new dioxime and its Cobalt(III) complexes as vitamin B<sub>12</sub> models., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 3(9), 1717-30 p.
- [115] Bilgin, A. And Gök, Y. 2001, The synthesis and characterization of a new dioxime and its Cobalt(III) complexes as vitamin B<sub>12</sub> models., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 3(9), 1717-30 p.
- [116] Kantekin H., Ocak, Ü., Gök, Y. and Alp, H., 2001, Synthesis and characterization of new (*E*, *E*)-dioxime and heterotrinnuclear complexes containing diokidithiadiaz macrobicycle moiety., *Polyhedron* 21 1865-70 p.

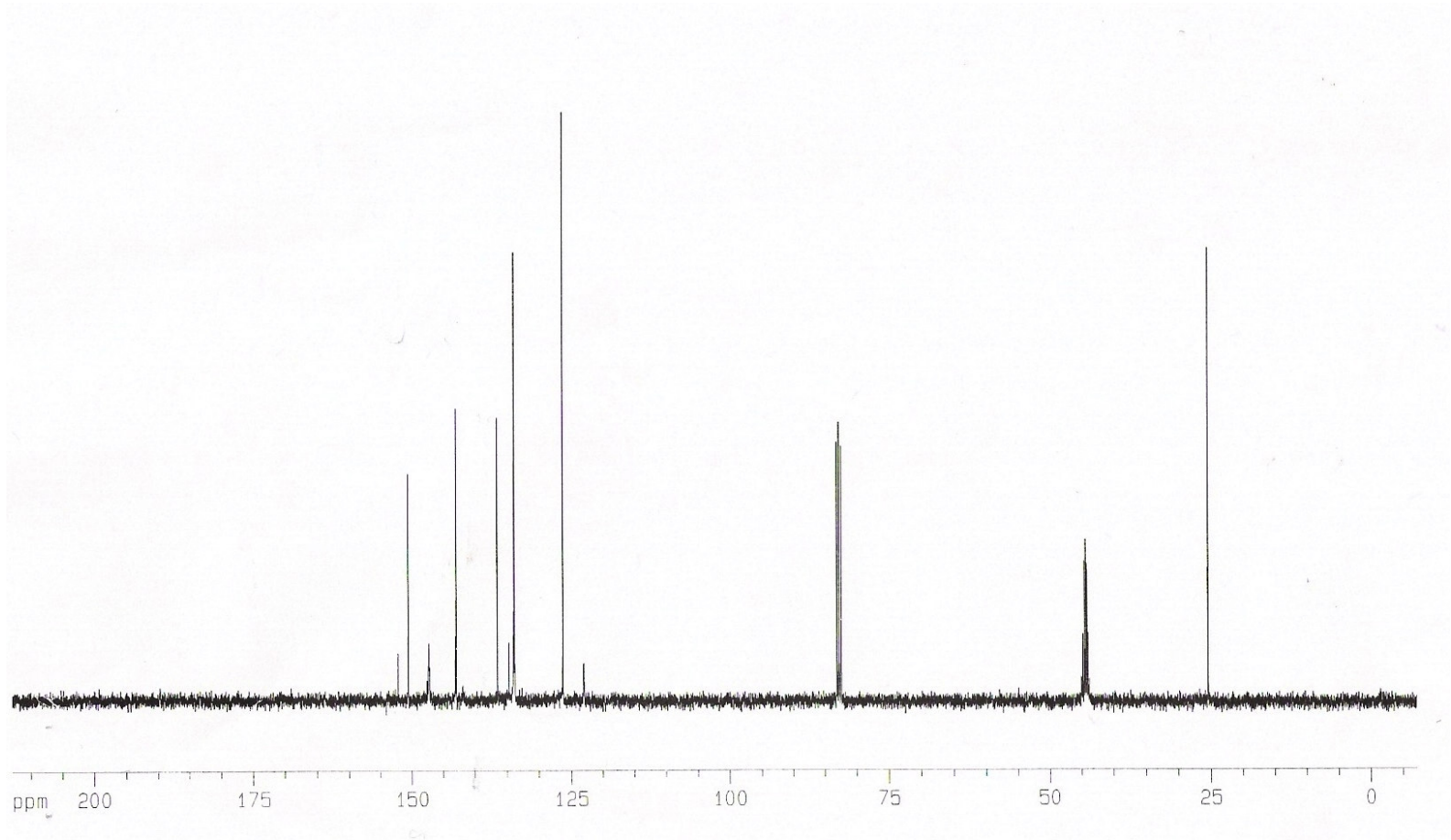
**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)**

- [117] Taş, K., Kaya, M. ve Şekerci, M., 1997, N-(8,9-*o*-propiliden-1,6-diazanonan)glioksim'in sentezi ve Ni(II), Cu(II), Co(III) komplekslerinin sentezi., Kimya 97 XI. Kimya Kongresi 16-20 Haziran 1997 Kongre Özeti Kitabı, Van, 462 s.
- [118] Gürol, I. ve Ahsen, V., 1997, Kimyasal sensör için *vic*-dioksim kompleksleri., Kimya 97 XI. Kimya Kongresi 16-20 Haziran 1997 Kongre Özeti Kitabı, Van, 84 s.
- [119] Meray, Ş. ve Bekaroğlu, O., 1997, Homo ve heteropentanükleer *vic*-dioksim komplekslerinin sentezi., Kimya 97 XI. Kimya Kongresi 16-20 Haziran 1997 Kongre Özeti Kitabı, Van, 88 p.
- [120] Dabak, S ve Ahsen, V., 1997, Polioksietilen zincirleri içeren *vic*-dioksimlerin ve komplekslerinin sentezi., Kimya 97 XI. Kimya Kongresi 16-20 Haziran 1997 Kongre Özeti Kitabı, Van, 90 p.
- [121] Fesenden, R. L, and Fesenden, 1993, Organik Kimya Çözümleri, Çev. Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, Ankara, 230 p.
- [122] Hourben, J. and Kaufman, H, 1913, Ber. Dtsch Chem., 46, 2821 p.
- [123] Ponzio, G. and Baldrocco, F., 1930, Gazz. Chim. Italy, 60, 415-429 p.

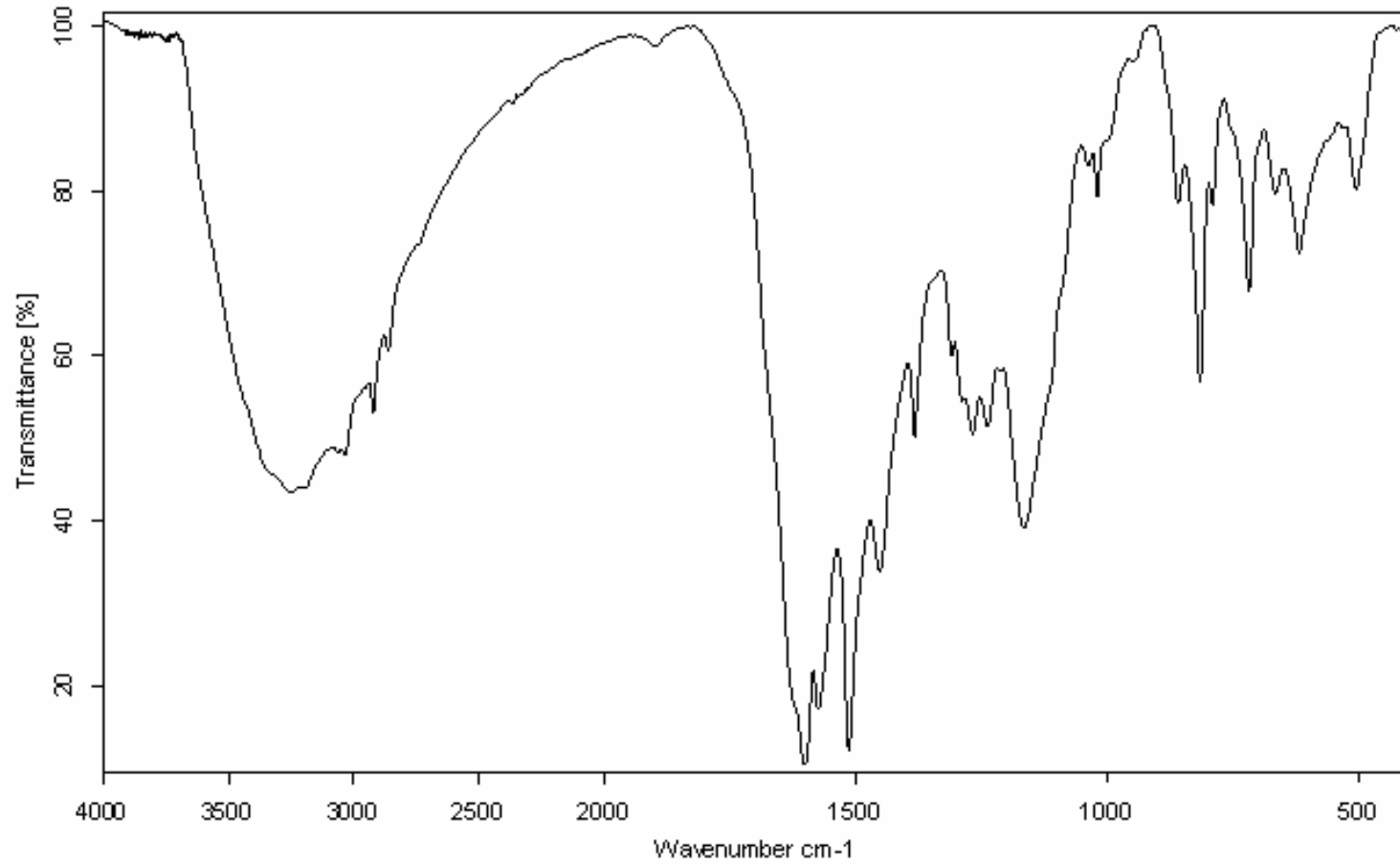
EK 1: H<sub>2</sub>L Ligandının IR Spektrumu

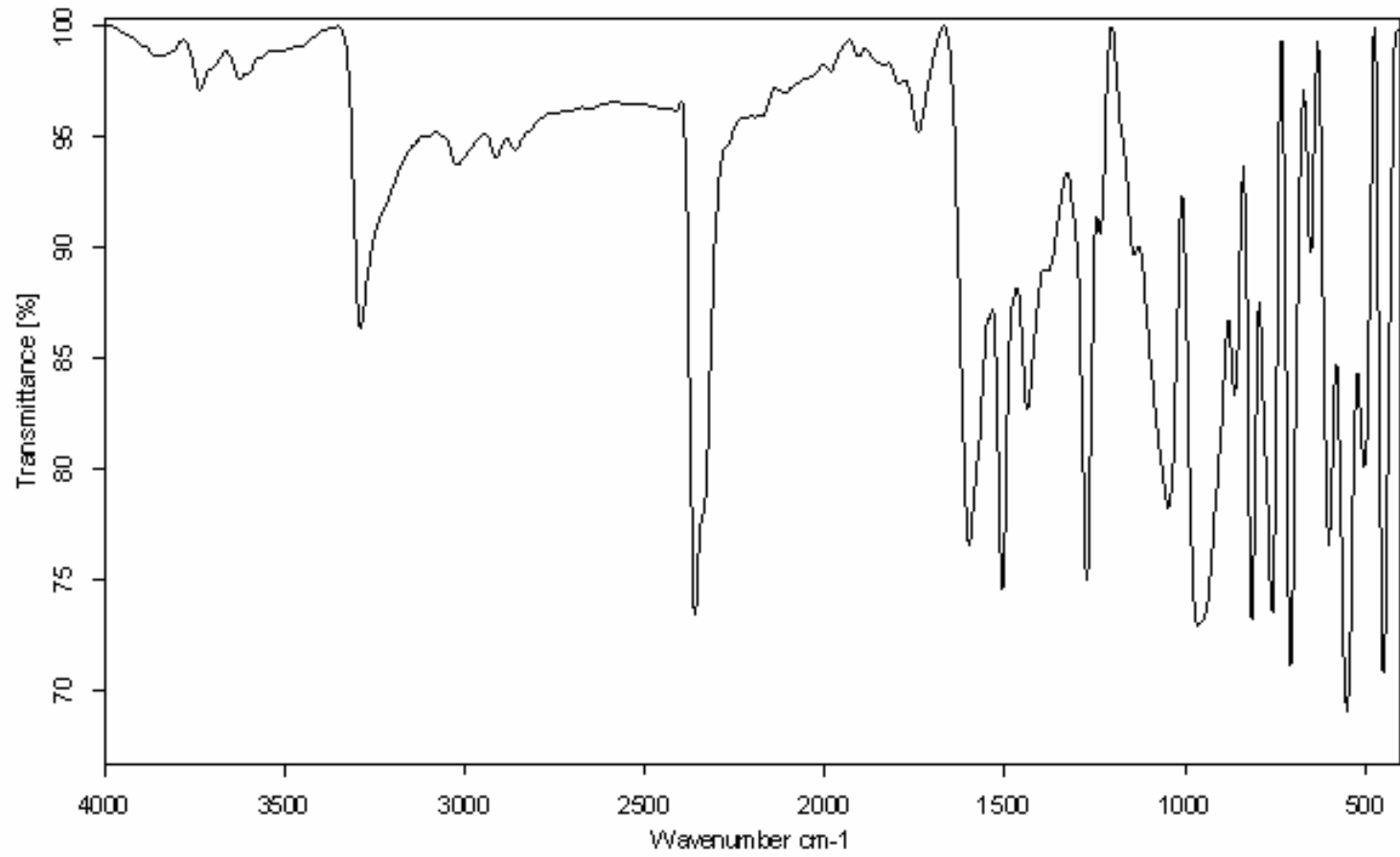
EK 2: H<sub>2</sub>L Lignan<sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

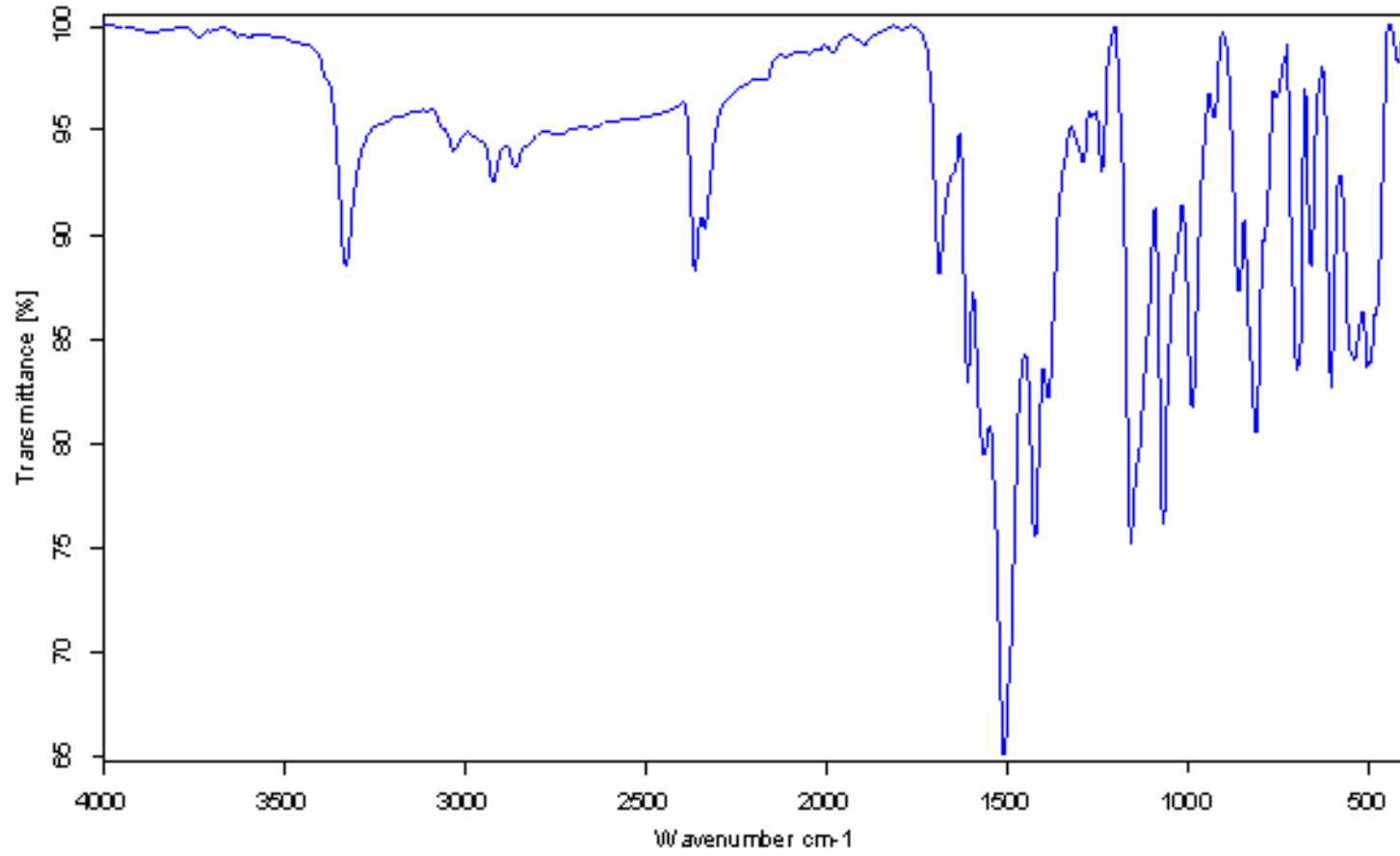


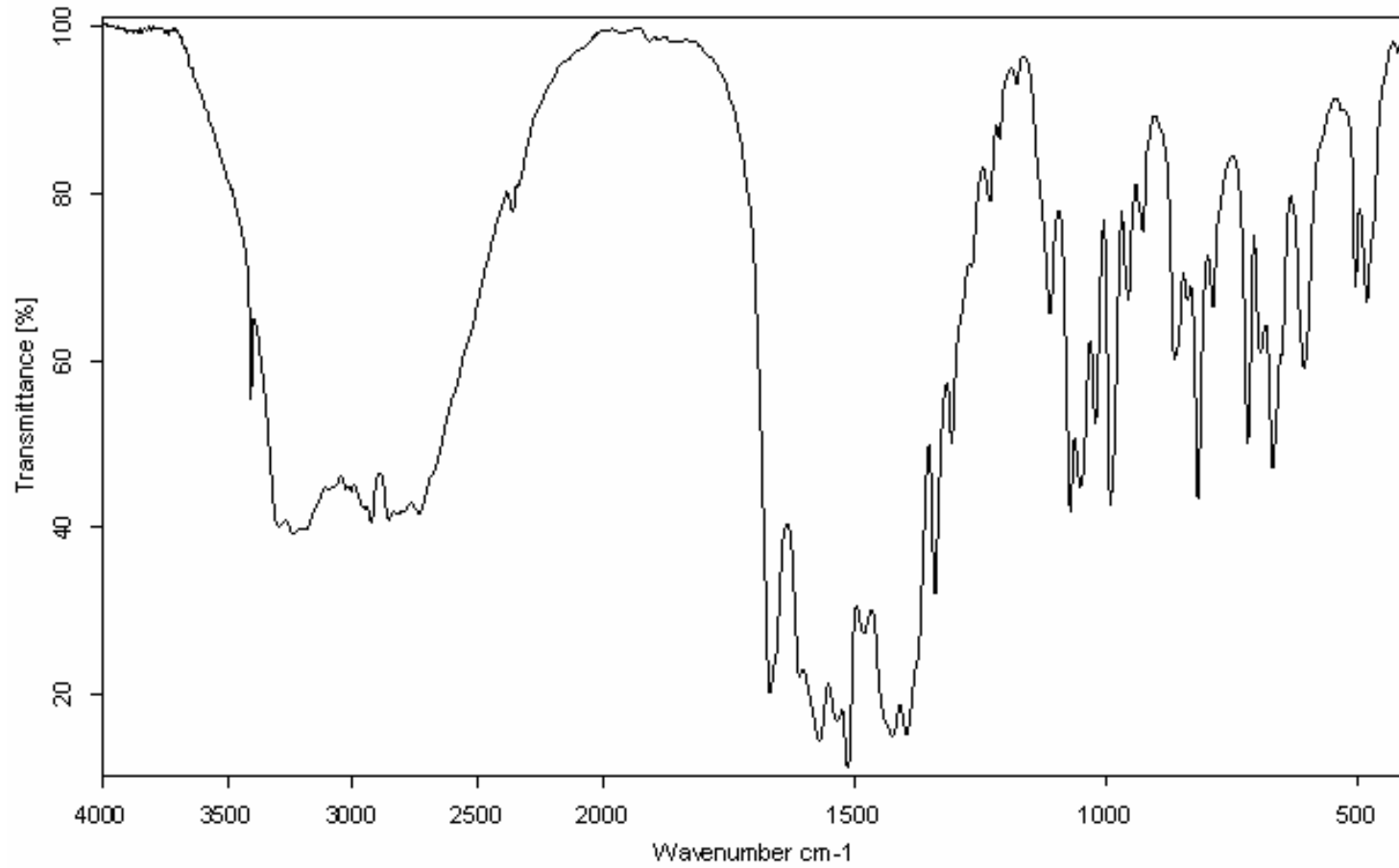


EK 3:  $\text{H}_2\text{L}$  Ligandın  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

EK 4: Co-H<sub>2</sub>L Kompleksinin IR Spektrumu

EK 5: Ni-H<sub>2</sub>L Kompleksinin IR Spektrumu

EK 6: Cu- H<sub>2</sub>L Kompleksinin IR Spektrumu

EK 7: Zn-H<sub>2</sub>L Kompleksinin IR spektrumu