

DEĐIŐİK SUBSTİTUE AMİN GRUPLARI BULUNDURAN FARKLI
2-NAFTİLGLİOKSİMLERİN SENTEZİ ve METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Selma YILDIRIM

Haziran 1996

NIĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK SUBSTİTUE AMİN GRUPLARI BULUNDURAN FARKLI
2- NAFTİLGLİOKSİMLERİN SENTEZİ ve METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Selma YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 1996

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Kayal

Prof.Dr.Kadriye KAYAKIRILMAZ
Enstitü Müdürü

Bu tezin, Yüksek Lisans (Master of science,Msc) derecesi için gereken tüm koşulları yerine getirmiş olduğunu onaylarım.

Kayal

Prof.Dr.Kadriye KAYAKIRILMAZ
Bölüm Başkanı

Tarafımızdan okunarak incelenmiş olan bu tezin, Kimya anabilim dalında, Bilim Uzmanlığı derecesi için gereken tüm koşulları yerine getirmiş olduğu belirlenmiştir.

Jüri Üyeleri :

Prof.Dr.Tevfik GEDİKBEY

T. Gedikbey

Prof.Dr.Kadriye KAYAKIRILMAZ

Kayal

Yrd.Doç.Dr.A.İhsan PEKACAR (Danışman)

A. İhsan Pekacar

ÖZET

DEĞİŞİK SUBSTİTUE AMİN GRUPLARI BULUNDURAN
FARKLI 2-NAFTİLGİOKSİMLERİN SENTEZİ ve METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Selma YILDIRIM

Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Ali İhsan PEKACAR

Haziran 1996, 55 Sayfa

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak, 2-Asetilnaftalin kullanıldı. 2-Asetilnaftalin, sodyum etoksitli ortamda n-bütülnitrit ile nitrozolanarak, isonitroso-2-asetilnaftalin elde edildi. İsonitroso-2-asetilnaftalin, bazik ortamda, hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyon vererek, 2-naftilglioksimin anti formu sentezlendi. Elde edilen 2-naftilglioksim, kloroform içinde, 20-25°C'de klorlanarak, 2-naftilkloroglioksim izole edildi. 2-naftilkloroglioksimin değişik aromatik aminlerle reaksiyonu sonunda birer dioksim olan, dört adet substitue amino-2-naftilglioksim'lerin sentezi ve diaminlerle reaksiyonu sonunda birer tetraoksim olan, dört adet aril-bis(substitue amino-2-naftilglioksim)'lerin sentezi yapıldı.

Ligandların alkollü çözeltilerine, suda çözülmüş olan, Ni(II) , Cu(II) ve Co(II)'nin klorlu tuzları ilave edilerek, substitue amino-2-naftil-glioksim'lerin bi moleküler kompleksleri ve aril-bis(substitue amino-2-naftilglioksim)'lerin polimerik kompleksleri elde edildi.

Sonuç olarak, sekiz ligand ve yirmidört kompleks izole edildi. Bunların yapıları; ¹H NMR, IR, A.A.S. ve elementel analiz sonuçlarına göre aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: vic-dioksim, tetraoksim, glioksim, metal kompleks, spektroskopik yapı tayini.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF DIFFERENT 2-NAPHTLYGLYOXIMES WITH
VARIOUS SUBSTITUTED AMINES AND INVESTIGATION
OF THEIR METAL COMPLEXES

Selma YILDIRIM

University of Niğde

Graduate school of Natural and Applied science

Department of Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan PEKACAR

June 1996, 55 Pages

In this work 2-acetylnaphtalin was used as a starting material. Isonitroso-2-acetylnaphtalin has been isolated through the nitrosation reaction between 2-acetylnaphtalin and butyl nitrite in sodium ethoxide medium. Similarly 2-naphtlyglyoxime has been synthesized by the reaction of isonitroso-2-acetylnaphtalin and hydroxylamine hydrochloride in alkaline medium. Finally powdered anti 2-naphtlyglyoxime was suspended in dry chloroform at 20-25°C and upon treatment with Cl_2 , 2-naphtlychloroglyoxime was obtained. By reacting 2-naphtlychloroglyoxime with various aromatic amines, nine different substituted amino-2-naphtlyglyoximes were synthesized, each of which is a dioxime, and by reacting 2-naphtlyglyoxime with aromatic diamines nine separate aryl-bis(substituted amino-2-naphtlyglyoximes) were synthesized each of which were tetraoximes.

The polymeric complexes of aryl-bis(substituted amino-2-naphtlyglyoxime) and complexes of substituted amino-2-naphtlyglyoxime were prepared by adding aqueous solutions of Ni(II), Cu(II) and Co(II) into alcoholic solutions of the ligands.

As a conclusion of above work 8 separate ligands and 24 complexes were isolated and their structures characters were determined employing by 1H NMR, IR, AAS and elemental analytical technics.

Key Words: vic-dioximes, tetraoximes, glyoximes, metalcomplexes, spectroscopic identification.

TEŞEKKÜR

Tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve himayelerini esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr.A.İhsan Pekacar'a en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarında kullandığım kimyasal maddelerin temininde yardımlarını esirgemeyen, Konya Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Deneylerim sonucunda elde etmiş olduğum maddelerimin Elementel ve ¹H NMR analizlerinin alınmasında bana yardımcı olan TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı müdürü Prof.Dr.Tuncel Özden'e candan teşekkür ederim.

Araştırma görevlisi olarak yetişmemde ve yüksek lisans eğitimimde önemli katkıları olan, başta bölüm başkanımız Prof. Dr. Kadriye Kayakırılmaz olmak üzere diğer Kimya Bölümü hocalarıma derin saygı ve teşekkürlerimi arz ederim. Ayrıca çalışmalarım sırasında ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Mustafa Uçan'a teşekkür ederim.

Bilhassa çalışmalarım esnasında çok büyük manevi desteğini gördüğüm kıymetli hocam Prof.Dr.Tevfik GEDİKBEY'e saygı ve şükranlarımı sunar teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT..	II
TEŞEKKÜR..	III
İÇİNDEKİLER.	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR	VIII
1. GİRİŞ.	1
2. OKSİMLER	1
2.1. Oksimlerin isimlendirilmesi ve özellikleri	1
2.2. Oksimlerin eldesi	5
2.3. Oksimlerin spektroskopik özellikleri	7
2.4. Oksimlerin Kompleksleri	8
3. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI	14
4. MATERYAL VE METOT.	15
4.1. Materyal	15
4.1.1. Kullanılan cihazlar	15
4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	15
4.2. Metot.	16
5. DENEYSEL BULGULAR	17
5.1. İsonitroso-2-asetilnolnaftalin'in Sentezi.	20
5.2. 2-Naftilglioksim'in Sentezi	21
5.3. 2- Naftilkloroglioksim'in Sentezi	21
5.4. Ligandlar ve Komplekslerin sentezi	22
5.4.1. Anilino-2-naftilglioksim'in sentezi	23
5.4.1.1. Anilino-2-naftilglioksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri.	23
5.4.2. Benzilamino-2- naftilglioksim'in sentezi.	24
5.4.2.1. Benzilamino-2- naftilglioksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri	24

5.4.3. p-Toluidino -2- naftilglioksim'in sentezi	25
5.4.3.1. p-Toluidino -2- naftilglioksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri	26
5.4.4. N(1-naftil)amino-2- naftilglioksim'in sentezi	26
5.4.4.1. N(1-naftil)amino-2-naftilglioksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri.	27
5.4.5. 1.4-Fenilen-bis(amino-2-naftilglioksim)'in sentezi	28
5.4.5.1. 1.4-Fenilen-bis(amino-2-naftilglioksim)'in polimerik Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri	28
5.4.6. 1.5-naftil-bis(amino-2-naftilglioksim)'in sentezi	29
5.4.6.1. 1.5-naftil-bis(amino-2-naftilglioksim)'in polimerik Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri	30
5.4.7. Difenilmetilen-4,4'-bis(amino-2-naftilglioksim)'in sentezi.	30
5.4.7.1. Difenilmetilen-4,4'-bis(amino-2-naftilglioksim)'in polimerik Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksi.	31
5.4.8. Difeniletilen-4,4' bis(amino-2-naftilglioksim)'in sentezi	32
5.4.8.1. Difeniletilen-4,4'- bis(amino-2-naftilglioksim)'in polimerik Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri	32
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	
6.1.Sonuçlar	39
6.2.Öneriler	49
7. KAYNAKLAR DİZİNİ	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	2-Hidroksiimino propiyonik asit	2
Şekil 2.2.	Syn-Asetaldoksim	2
Şekil 2.3.	Syn-Etilmetil ketoksim , anti-Etilmetil ketoksim	2
Şekil 2.4.	<u>vic</u> -Dioksimlerde -OH gruplarının syn-, amphi- ve anti- izomerleri.	3
Şekil 2.5.	Syn- ve amphi- izomerlerinin HCl ile reaksiyonu	3
Şekil 2.6.	Syn- , amphi- ve anti-fenilglioksimlerin erime noktaları	4
Şekil 2.7.	X-ışınları ile kristalografi metoduyla asetonoksim yapısının tayin sonuçları	4
Şekil 2.8.	Bis(dimetilglioksim) kobalt kompleksi	9
Şekil 2.9.	B ₁₂ Vitamini ve Koenzim Komplekslerinin yapısı	10
Şekil 2.10.	1 ⁺ değerlikli kobalt içeren dioksim kompleksinin yapısı	11
Şekil 6.1.	Anti-2-naftilkloroglioksim'in izomer yapısı	40
Şekil 6.2.	Substitüe amino-2-naftilglioksim izomer yapısı	40
Şekil 6.3.	Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin stereo yapısı	42
Şekil 6.4.	Ligandların Co(II) komplekslerinin izomer yapısı	43
Şekil 6.5.	Komplekslerin izomer yapıları	44
Şekil 6.6.	Aril-bis(amino-2-naftilglioksim)	45
Şekil 6.7.	Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin stereo yapısı	47
Şekil 6.8.	Ligandların Co(II) komplekslerinin izomer yapısı	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Sentezlenen Ligand ve Metal Komplekslerinin Deneysel Bulguları.	17
Çizelge 2. Sentezlenen Ligandların Bazı Çözücülerdeki Çözünürlükleri.	19
Çizelge 3. Ligandların ve Komplekslerin Karakteristik I.R. Bantları	34
Çizelge 4. Ligandların ve Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları.	36
Çizelge 5. Ligandların ve Komplekslerin ¹ H-NMR Spektrumları	38



SİMGELER ve KISALTMALAR

DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamid
CCl ₄	: Karbontetraklorür
CHCl ₃	: Kloroform
B	: Baz
mL	: Mililitre
R	: Alkil
H-bağ	: Hidrojen bağı
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
IR	: İnfrared spektrometresi
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
Ar	: Aromatik
KBr	: Potasyumbromür
DGM	: Dimetilgliksim
Pyr	: Pridin
Ph	: Fenil

1. GİRİŞ

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte, gittikçe önem kazanmaktadır [1].

Koordinasyon bileşikleri, teknikte, ilaç kimyasında boyar madde olarak ve daha birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde de yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için, bir veya bir kaç yöntem kullanılabileceği gibi, denenmemiş yeni bir yöntem aramak da gerekebilir. Ancak, seçilecek yöntem ve teknik, elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır [1].

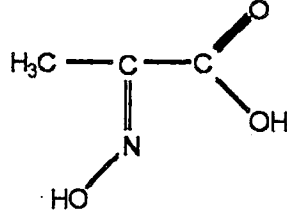
Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti tümör etkilerinin bulunması, kompleksler "özellikle vic-dioksim kompleksleri" üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Bilimde, vic-dioksim komplekslerinin vitamin B₁₂ ve bitkilere yeşil renk veren maddeye (klorofil) benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini artırmıştır [2,3].

2. OKSİMLER

2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi ve Özellikleri:

(R₁R₂C=NOH) oksi-imin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler, zayıf bazik karakterli (C=N-) grubu ile zayıf asidik karakterli (-OH) grubunu ihtiva eden amfoter maddelerdir [3].

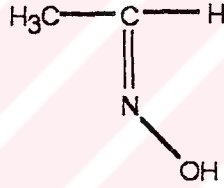
Oksim genel bir isimlendirmedir. Önceleri, aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilirdi. Aseton oksim [(CH₃)₂C=NOH], asetal oksim CH₃-CH=NOH, benzaldoksim (C₆H₅-CH=NOH) v.b. gibi. Bugün ise, ana gurup keton veya aldehit olmak şartıyla, "hidroksi imino" eki ile isimlendirilmektedir [3].



Şekil 2.1.: 2-Hidroksiimino propiyonik asit

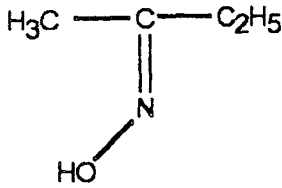
Oksimler (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R ve R' (R ve R', alkil, yada aril) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür ve genellikle, syn-, amphi- ve anti- ön ekleriyle gösterilir [4].

Asimetrik keton ve aldehit gruplarının ayırdedilmesi gerekir. Aldehitlerde hidrojen ve oksijenlerin aynı tarafta olması durumunda syn eki kullanılır.

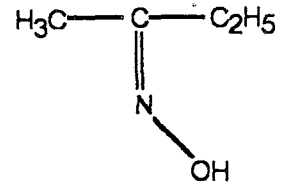


Şekil 2.2. syn-Asetaldoksim

Asimetrik ketonlar ile ketoksim grupları bulunan oksimlerde bu ekler referans olarak alınan süstitüentün yerine göre seçilir (Şekil 2. 3.).



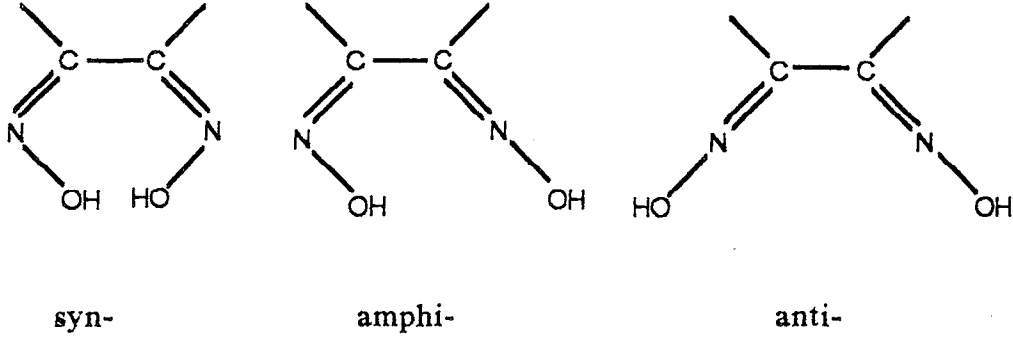
syn-Etilmetil ketoksim



anti-Etilmetil ketoksim

Şekil 2.3. Ketoksimler

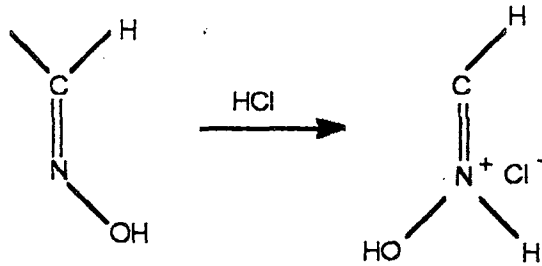
vic-Dioksimlerde ise bu ekler; -OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır [5] (Şekil 2. 4.).



Şekil 2.4. vic-Dioksimlerde -OH gruplarının syn-, amphi- ve anti- izomerleri

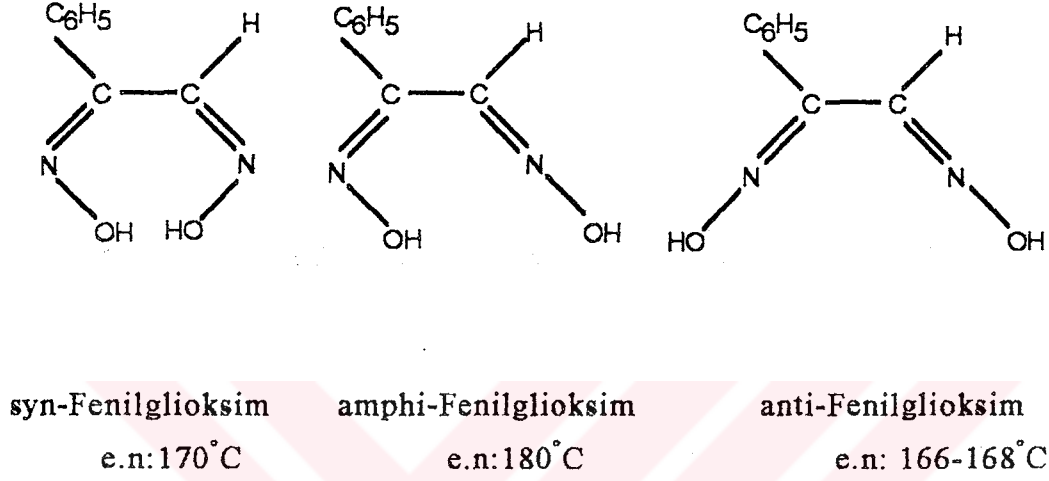
Çok sayıda aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bunların bir çoğu birbirlerine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0,5 ile 5 kcal/mol arasında değişir. İzomerizasyon ısıları yapılarına bağlıdır [5].

syn ve amphi- izomerleri HCl ile reaksiyona girer ve anti- izomerlerinin hidroklorürleri oluşur [4].



Şekil 2.5. syn- ve anti- izomerlerinin HCl ile reaksiyonu

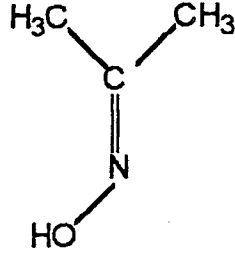
Genellikle vic-dioksim konfigürasyonlarında anti-formu amphi- formuna göre daha düşük enerjili yani daha karardır. Aynı zamanda anti-formlarının erime noktası amphi- ve syn-formlarına göre daha yüksektir [6]. Ancak bunun istisnaları da vardır [7].



Şekil 2.6. syn-, amphi- ve anti-Fenilglioksimlerin erime noktaları

Oksimlerin zayıf asidik özellikleri vardır ve sulu NaOH'de çözünecek kuvvete sahiptir. Fakat CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'sı 10-12 arasındadır [8]. anti-Keto grubunun asit gücünü artırmasından dolayı anti-dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asitlerdir [9]. Glioksimlerde, pKa: 9 iken, dimetilglioksimlerde pKa:10,7 civarındadır. Aminoglioksimlerde, R-gruplarının yerine -NH₂ grubunun geçmesiyle molekülün bazikliğinin artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir [4,10,11,12].

X-ışınları kristalografi metoduyla değişik oksim türevlerinin yapıları incelenmiş ve şekil 2.7. de görülen değerler asetonoksim için tayin edilmiştir [4].



Şekil 2.7. X-Işınları, kristalografi metodu ile asetonoksim yapısının tayin sonuçları

C = N : 1,49 Å	N - O : 1,36 Å	C - C (Syn -) : 1,49 Å
C - C (anti -) : 1,55 Å	CNO : 111°	CCN (Syn -) : 131°
CCN (anti -) : 113°		

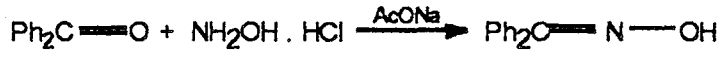
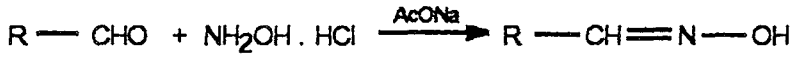
2.2. Oksimlerin Eldesi

vic-Dioksimlerin sentezi için klasik yöntem; Anti-diketonların uygun bir çözücüde ve uygun bir baz yanında, hidroksilamin hidroklorür tuzu ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir [4]. Kloralhidrattan çıkılarak elde edilen anti-klorogliksim ve amphi-klorogliksim ile değişik amin türevlerinin reaksiyonu sonucu birçok vic-dioksim elde edilebilir [7,10,11].

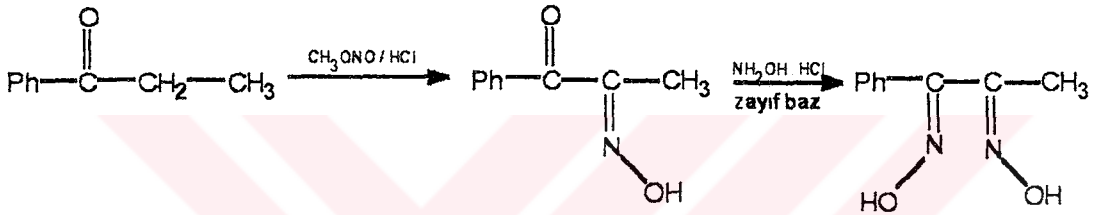
Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği çok önemlidir. Reaksiyon hızı çözelti pH'sına bağlı olarak incelendiğinde nötral noktaya yakın bir yerde maksimum olduğu gözlenir [12]. Zor çözünen ketonların oksimlenmesinde hem baz hem de çözücü görevini piridin yapar [13,14].

Aktif metilen grubuna sahip ketonların nitrolanmasıyla oksimler sentezlenebilir [15]. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle veya primer aminlerin yükseltgenmesiyle çeşitli oksimler üretilebilir [16].

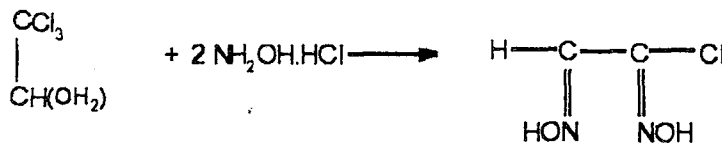
a- Aldehit ve ketonların hidroksil aminle reaksiyonlarında: Reaksiyon sulu alkollü ortamda oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve uygun pH'larda gerçekleştirilir [19].



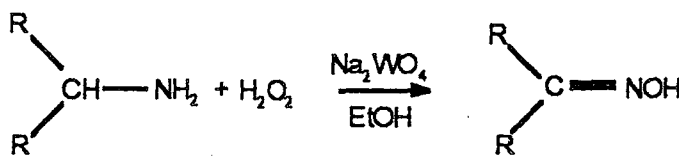
b- Nitrolama metodu: α -Ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır. Metod daha ileriye götürülerek dioksimler elde edilir [17].



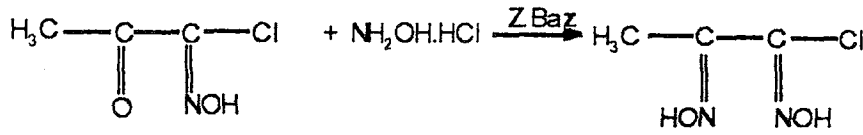
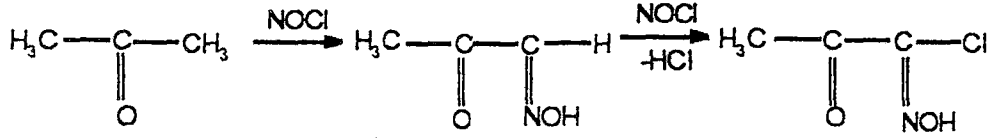
c- Kloralhidrat ile hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak kloroglioksim izomerleri elde edilir [20,21].



d- Primer aminlerin H_2O_2 ile oksitlenmesi ile oksimler elde edilir [18].



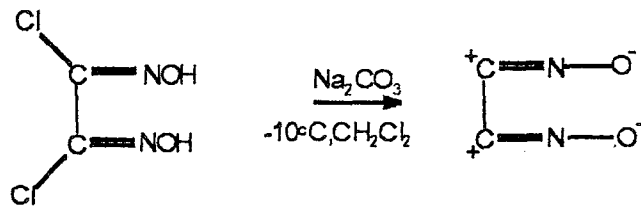
e- Ketonların (aseton) nitrozil klorür ile reaksiyonundan, kloro-metilgliksim elde edilir [22,23].



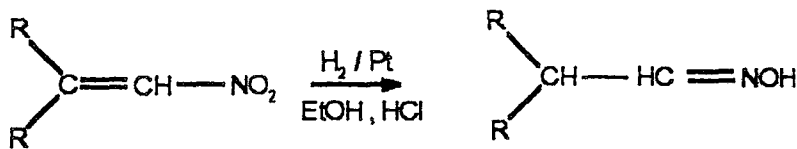
f- Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonu ile oksimler elde edilir [19].



h- Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla: Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı bir yoldur. Grundman ve arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit katılması ile substitue amitoksimler elde edilmiştir [26,27].



g- Alifatik nitro bileşiklerin indirgenmesi ile oksimler elde edilir [18].



2.3. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerde (C=N) bağı için ölçülebilen değerler genellikle $+0,02 \text{ A}^\circ$ luk bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterir.

X-ışını difraksiyon çalışmaları yapılamayan oksimlerin yapısını aydınlatmak için IR ve ^1H NMR spektrumları geniş ölçüde yardımcı olur. Aldoksim ve ketoksimler için karakteristik bantlar $3300-3130 \text{ cm}^{-1}$ deki (OH), $1660-1600 \text{ cm}^{-1}$ deki (C=N) ve $1000-930 \text{ cm}^{-1}$ deki (NO) titreşimleridir.

Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksimin (OH) grubuna ait stretching titreşimi $3600-3500 \text{ cm}^{-1}$ de çıkar, bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasıdır. vic-Dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirine göre 3 farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. Anti-Dioksimlerde (OH) grupları birbirine zıt doğrultularda yönelmiştir [28].

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde (C=N) bandı $1685-1650 \text{ cm}^{-1}$ de görülürse de vic-dioksimlerde söz konusu bant 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. anti-Glioksimlerde (C=N) titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir bant olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir.

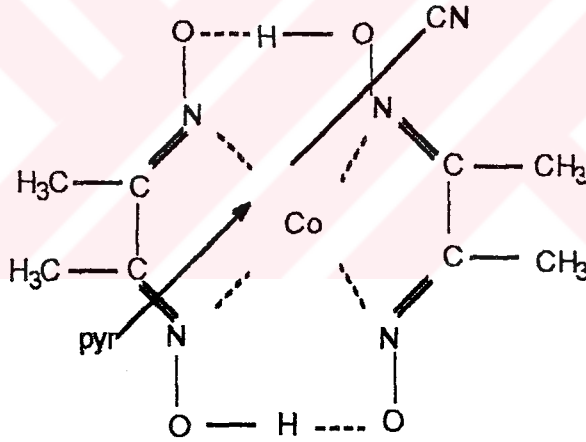
Oksimlerde bir çift bağı komşu (N-O) titreşimine tekabül eden (N-O) bandı, $970-925 \text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı süstitüentlerin özelliğine göre değişir. Dimetilglioksimde 952 cm^{-1} , anti glioksimlerde 978 cm^{-1} , anti-diklorglioksimlerde ise 1000 cm^{-1} de görülür [29,30,31,32].

Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tesbit edilen (OH) kimyasal kaymaları $11.00-10.00 \text{ ppm}$. arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde $12.50-11.00 \text{ ppm}$. arasında değerler ölçülmüştür [33,34].

2.4. Oksimlerin Kompleksleri

vic-Dioksimlerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler hakkında oldukça fazla çalışma vardır [29,30,31,32,33,34,35,36].

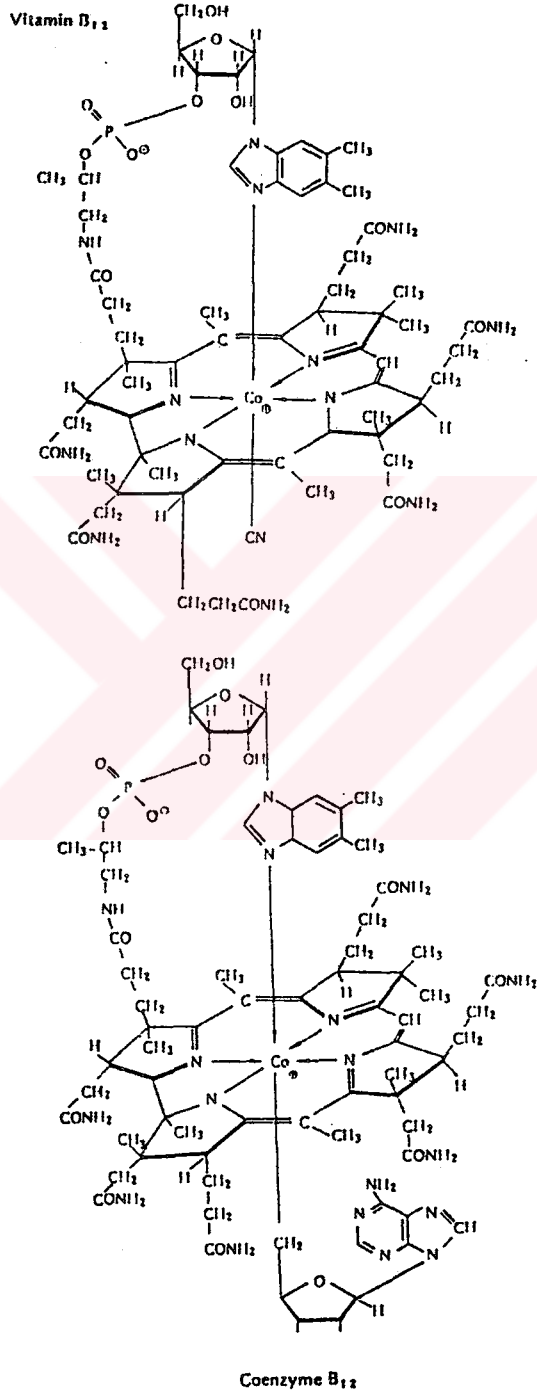
İlk defa 1905'de Tschugaeff [37] tarafından nikel dimetilgliksimin elde edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Yine Tschugaeff tarafından 1907'de DMG'in Co(III) ile verdiği kompleksin elde edilmesi ve daha sonra elde edilen vic-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için, model bileşik olarak kullanılması vic-dioksimlerin önemini daha da arttırmıştır [38]. Bu kompleksler Tschugaeff tarafından genel olarak $CoX(D_2H_2)B$ şeklinde verilmiştir. Burada X, bir asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- , v.b.) ve B, bir bazdır (piridin, imidazol v.b.). Açık bir formül verilmemesine rağmen, oktahedral tipinde oldukları anlaşılan bu kompleksler de, Co-X bağının reaksiyon verme yatkınlığına sahip olduğu ve daha sonraki çalışmalarda kobalt atomunun, aynen B_{12} vitamini ve koenzim komplekslerinde olduğu gibi, beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir [39].



Şekil 2.8. Bis(dimetilgliksim) kobalt kompleksi

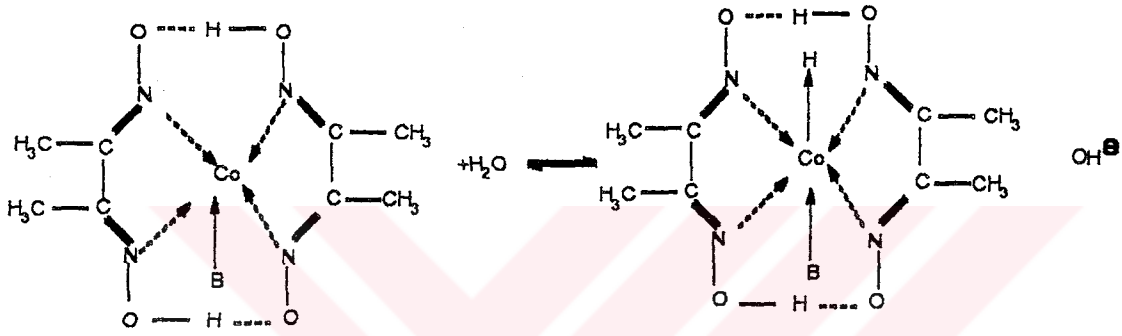
Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması açısından bis(dimetilgliksim) kobalt kompleksi önem kazanarak üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi, iki dimetilgliksim molekülü, karedüzlem simetride bir molekül oluşturarak ve her bir dimetilgliksimin oksim grupları üzerinde bulunan hidrojenler, bir hidrojen

köprüsü oluşturarak sağlam bir yapı meydana getirir. Bu yapı kompleksin stabilitesini o kadar yükseltir ki, kompleks bozulmadan kobalt atomu 1^+ değerliğe kadar indirgenebilir [39]. Böyle indirgenmiş kobalt içeren komplekse, B_{12} vitaminine uygun olarak, "Kobaloksim_s" denilmektedir.



Şekil 2.9. B₁₂ Vitamini ve Koenzim komplekslerinin yapısı

Bu madde azot gazı altında, çözeltide mevcut olup indirgenmiş B₁₂ vitaminine "Vitamin B_{12s}" benzer reaksiyonlar verdiği gözlenmiştir. Yapıdaki kararlı Co-N bağı mümkün olabildiğinden, değişik gruplar bağlamak suretiyle bir dizi kompleks elde edilmiş ve bu komplekslerle yerdeğiştirme reaksiyonları yapılarak B₁₂ vitamini ve koenzimlerinin biyolojik mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 2.9. 1⁺ değerlikli kobalt içeren kompleksin yapısı

1⁺ değerlikli kobalt içeren bu dioksim kompleksinin yapısı (Şekil 2.9.) görüldüğü gibi d_{z^2} orbitaline, spinleri birleşmiş serbest elektron çiftinden dolayı, bir protonu bağlamak mümkün olabilmektedir. Ancak, azot atmosferinde ve çözelti halinde elde edilebilen son kompleks diamagnetik olup, hava ile temasa gelir gelmez derhal paramagnetik Co(II) üzerinden diamagnetik Co(III) haline geçmektedir [39].

Co-N bağı kolaylıkla parçalanmaktadır; zayıf asidik ortamlarda olefinler oluşmakta, fakat alkali çözeltide ise ürünlerin aldehit ve keton olduğu gözlenmektedir [39].

Ayrıca, vic-dioksimleri tabii reçinelere fonksiyonel grup olarak bağlamak suretiyle elde edilen türevlerin kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilceği ve

kromatografik olarak nükleosid ve nükleotidlerin ayrılmasında kullanılabileceği gösterilmiştir [40].

vic-Dioksimlerin biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, anti tümör etkisi gösterdiğinden dolayı kanser araştırmalarında önem kazanması vic- dioksim komplekslerinin önemini daha da arttırmıştır. Konu ile ilgili şimdiye kadar yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Gök, ve Bekaroğlu, 1982 yılında klor anti-glioksimden çıkararak diklor anti-glioksimi elde etmişler ve bundan da 1,4- difenil -2,3 -bis-hidroksimino-piperazin ve bis(-merkaptopridil)glioksim'i sentezlemişlerdir. Bu oksimlerin Cu(II) , Ni(II) , ve Co(II) ile kompleksleri yapıp IR ,¹H NMR ve elementel analiz teknikleriyle yapılarını aydınlatmışlardır (11).

İrez, ve Bekaroğlu, 1983 yılında anti-kloroglioksimin alkollü çözeltilisine, anilin, 1-naftilamin, 2-naftilamin ve benzidinin alkollü çözeltilerini ilave ederek, N-(1-naftil)aminoglioksim, N-(2-naftil)aminoglioksim, 1,1'-bifenil-4,4'-bis(aminoglioksim), N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksim ve N,N'-(2-naftil)-diaminoglioksimleri sentezlemişler ve bunların Cu(II) , Co (II) ve Zn (II) klorür ; UO₂ (VI) asetat tuzları ile metal kompleksleri yapıp, ¹H NMR, IR ve elementel analiz teknikleriyle yapılarını aydınlatmışlardır [10].

Özcan, ve Mirzaoğlu, 1985 yılında antikloroglioksimin alkollü çözeltilisine sülfanilamid, p-Toluidin ve o-Toluidinin alkollü çözeltilerini ilave ederek sırasıyla N-(4-sülfamidfenil)aminoglioksim, N-(4-tolil)aminoglioksim, N-(2-tolil)-aminoglioksim ve N-(4-nitro fenil)aminoglioksimleri sentezlemişler ve bunların Ni (II), Cu (II), Co (II) ve Pd (II) klorür tuzları ile metal komplekslerini elde etmişlerdir. NMR, IR ve elementel analiz teknikleriyle yapılarını aydınlatmışlardır [20].

Sevindir, ve Mirzaoğlu, 1992 yılında p-Tolilglioksimin alkollü çözeltilisine, anilin, p-toluidin, o-toluidin, benzilamin ve p-anisidinin alkollü çözeltilerini ilave ederek anilino-p-tolilglioksim, benzilamino-p-tolilglioksim, p-toluidino-p-tolilglioksim, p-anisidino-p-tolilglioksim ve o-toluidino-p-tolilglioksim ligandlarını sentezlemişler ve bunların Ni (II), Cu (II) ve Co(II) komplekslerini

elde etmişlerdir. Bunların yapılarını NMR, IR, ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır [34].

Uçan ve Mirzaoğlu 1990 yılında klorofenilglioksimin alkollü çözeltisine, anilin, p-toluidin, o-toluidin, benzilamin, p-anisidin ve naftil(1) amin'in alkollü çözeltilerini ilave ederek anilinofenilglioksim, benzilaminofenilglioksim, p-anisidinofenilglioksim ve naftil(1)aminofenilglioksim ligandlarını sentezlemişler ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerini elde etmişlerdir. Yapılarını NMR, IR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır [33].

Pekacar ve Özcan 1994 yılında p-klorofenilkloroglioksimin alkollü çözeltisine, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenilether, 4,4'-diaminodifenilmetil ve 4,4'-diaminodifeniletıl ' in alkollü çözeltilerini ilave ederek 1,4-fenil-bis(amino-p-klorofenilglioksim), 1,1'-bifenil-4,4'-bis(amino-p-klorofenilglioksim), 1,1'-difeniloksi-4,4'-bis(amino-p-klorofenilglioksim), 1,1'-difenilmetilen-4,4'-bis(amino-p-klorofenilglioksim) ve 1,1'-difeniletilen-4,4'-bis(amino-p-klorofenilglioksim) ligandlarını sentezlemişlerdir. Bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metalleriyle polimerik komplekslerini elde etmişlerdir. Yapılarını ¹H NMR, IR, AAS ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır [41].

Pekacar, A., İ., ve Özcan, E., 1995 yılında p-klorofenilglioksimin alkollü çözeltisine, anilin, benzilamin, p-toluidin ve p-anisidin'in alkollü çözeltilerini ilave ederek anilino-p-klorofenilglioksim, benzilamino-p-kloroglioksim, p-toluidino-p-kloroglioksim ve p-anisidino-p-kloroglioksim ligandlarını sentezlemişler ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerini elde etmişlerdir. Yapılarını ¹H NMR, IR, AAS ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır [42].

3. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI

Teknikte, boya sanayinde ve biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılan ve antitümör etkisinden dolayı kanser araştırmalarında da önem kazanan vic-dioksimler ve stereoizomerleri gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Litetatürlerde az sayıda bulunan bu bileşiklere yeni ilaveler yapmak ve elde edilen vic-dioksim'lerin, tetraoksim'lerin ve komplekslerinin geometrik yapılarını açıklıyarak, bu alandaki yapılan çalışmalara faydalı olması bu çalışmanın amacını oluşturmuştur.

Bunun için, anti-2-Naftilkloroglioksim ile çeşitli aromatik amin bileşiklerinden; Anilino-2-Naftilglioksim, Benzilamino-2-Naftilglioksim, p-Toluidino-2-Naftilglioksim, N(-1-Naftil)amino-2-Naftilglioksim ligandları ve diamin bileşiklerinden; 1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftilglioksim), 1,5-Naftil-bis(amino-2-Naftilglioksim), Difenilmetilen-4-4'-bis(amino-2-Naftilglioksim), Difeniletilen-4-4'-bis(amino-2-Naftilglioksim) ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen dioksim ve tetraoksim ligandların yapıları, elementel analiz, IR , AAS ve ¹H NMR yardımı ile aydınlatılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen bu ligandların, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri ve polimerik yapıli kompleksleri izole edilip, yapıları IR, AAS ve elementel analiz yardımıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

4. MATERYAL METOT

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan cihazlar

- IR Spektrofotometresi : JASCO,FT/IR-300E Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-NİĞDE

- ^1H NMR. Spektrofotometresi : TÜBİTAK-Enstrumental Analiz Laboratuvarı Beşevler - ANKARA

- Elementel Analizler : TÜBİTAK- Enstrumental Analiz Laboratuvarı Beşevler - ANKARA

- Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Varian AA-175, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü - KONYA

- pH-metre ORION 420A pHmetre ve TRIOD cam elektrod Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-NİĞDE

4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Carlo Erba'dan temin edilmiştir.

4.2. Metot

Bu çalışmada elde edilen organik maddelerin sentezleri ve metal kompleksleri literatür kısmında verilen Uçan, Sevindir ve Pekacar'ın çalışmaları gözönüne alınarak, bölümümüz kimya laboratuvarındaki şartlarda 2-asetilnaftalin'den çıkılarak sentezlenmiştir [33,34,44].

2-Asetilnaftalin sodyum etoksitli ortamda n-bütilnitrit ile nitrozolarak, isonitroso-2-asetilnaftalin elde edildi. İsonitroso-2-asetilnaftalin, bazik ortamda, hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyon vererek, 2-naftilglioksim'in anti formu sentezlendi. Elde edilen 2-naftilglioksim, kloroform içinde 20-25°C'de klorlanarak 2-naftilkloroglioksim elde edildi. 2-Naftilkloroglioksim'in alkollü çözeltilisine, anilin, benzilamin, p-toluidin, 1-naftilamin, 1,4-fenilendiamin, 1,5-naftildiamin, 4,4'-diaminofenilmetil ve 4,4'-diaminofeniletıl'in alkollü çözeltilerini ilave ederek aşağıdaki ligandların sentezi yapılmıştır.

- 1- Anilino-2-Naftilglioksim
- 2- Benzilamino-2-Naftilglioksim
- 3- p-Toluidino-2-Naftilglioksim
- 4- N(-1-Naftil)amino-2-Naftilglioksim
- 5- 1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftilglioksim)
- 6- 1,5-Naftil-bis(amino-2-Naftilglioksim)
- 7- Difenilmetilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim)
- 8- Difeniletılilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim))

Ligandların alkollü çözeltilerine, suda çözülmüş olan Ni(II), Cu(II) ve Co(II)'nin klorlu tuzları ilave edilerek, substitue amino-2-naftilglioksimlerin bi moleküler kompleksleri ve aril-bis(substitueamino-2-naftilglioksim)'lerin polimerik kompleksleri elde edildi. Yapıları ¹H NMR, IR, AAS ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

5.DENEYSEL BULGULAR

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin deneysel çalışma sonucunda bulunan fiziksel özellikleri ile ilgili bulguların özeti çizelge 1 ve çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge. 1. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin deneysel bulguları

Sentezlenen Bileşik Adı	E.N. °C	Verim %	RENK
İsonitroso-2-asetilnaftalin	115	71	Kırmızı
2-Naftilglioksim	184-186	92	Krem
2-Naftilkloroglioksim	196-198	80	Beyaz
Anilino-2-Naftilglioksim	194	96	Krem
Anilino-2-Naftilglioksim’in Ni(II) Kompleksi	291	95	Kiremit Kırmızısı
Anilino-2-Naftilglioksim’in Cu(II) Kompleksi	273	82	Siyah-Kahve
Anilino-2-Naftilglioksim’in Co(II) Kompleksi	280	83	Koyu kahverengi
Benzilamino-2-Naftilglioksim	190	87	krem
Benzilamino-2-Naftilglioksim’in Ni(II) Kompleksi	257	92	Koyu -Kırmızı
Benzilamino-2-Naftilglioksim’in Cu(II) Kompleksi	177	96	Siyah-Kahve
Benzilamino-2-Naftilglioksim’in Co(II) Kompleksi	182	81	Koyu kahverengi
p-Toluidino-2-Naftilglioksim	178	94	Krem

Çizelge. 1 (Devam). Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin deneysel bulguları

Sentezlenen Bileşik Adı	E.N. °C	Verim %	RENK
p-Toluidino-2-Naftilglioksim'in Ni(II) Kompleksi	242	91	Koyu Kırmızı
p-Toluidino-2-Naftilglioksim'in Cu(II) Kompleksi	279	87	Siyah-Kahve
p-Toluidino-2-Naftilglioksim'in Cu(II) Kompleksi	263	85	Koyu kahverengi
N(1-Naftil)amino-2-Naftilglioksim	145	81	Mor
N(1-Naftil)amino-2-Naftilglioksim'in Ni(II) Kompleksi	296	82	Koyu Kırmızı
N(1-Naftil)amino-2-Naftilglioksim'in Cu(II) Kompleksi	279	91	Siyah-Kahve
N(1-Naftil)amino-2-Naftilglioksim'in Co(II) Kompleksi	264	84	Koyu kahverengi
1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftilglioksim)	179	88	Açık Eflaton
1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Ni(II) kompleksi	216	93	Koyu Kırmızı
1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Cu(II)kompleksi	246	91	Siyah-Kahve
1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Co(II) kompleksi	242	87	Koyu kahverengi
1,5-Naftil-bis(amino-2-Naftilglioksim)	189	94	Mor
1,5-Naftil-4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Ni(II) kompleksi	232	87	Koyu Kırmızı
1,5-Naftil- 4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Cu(II)kompleksi	188	89	Siyah-Kahve
1,5-Naftil-4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Co(II) kompleksi	252	91	Koyu kahverengi

Çizelge. 1 (Devam). Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin deneysel bulguları

Sentezlenen Bileşik Adı	E.N. °C	Verim %	RENK
Difenilmetilen-4,4'- bis(amino-2-Naftilglioksim)	130	84	Kirli Sarı
Difenilmetilen-4,4'- bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Ni(II) kompleksi	331	89	Koyu Kırmızı
Difenilmetilen-4,4'- bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Cu(II)kompleksi	195	91	Siyah-Kahve
Difenilmetilen-4,4'- bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Co(II) kompleksi	295	90	Koyu kahverengi
Difeniletilen-4,4'- bis(amino-2-Naftilglioksim)	172	90	Krem
Difeniletilen-4,4'- bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Ni(II) kompleksi	233	90	Koyu Kırmızı
Difeniletilen-4,4'- bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Cu(II)kompleksi	194	95	Siyah-Kahve
Difeniletilen-4,4'- bis(amino-2-Naftilglioksim)'in polimerik Co(II) kompleksi	285	93	Koyu kahverengi

Çizelge. 2. Sentezlenen ligandların bazı çözücülerdeki çözünürlükleri

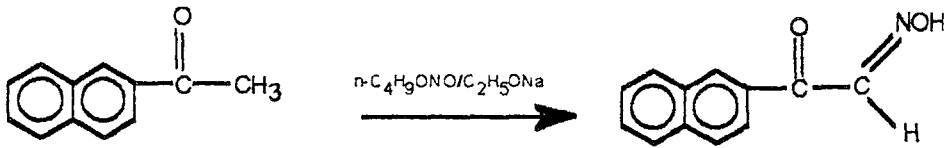
Bileşikler	DMSO	DMF	Pyr	CCl ₄	CHCl ₃	Eter	Dioksan
İsonitroso-2-asetilnaftalin	+	+	+	az	az	+	+
2-Naftilglioksim	+	+	+	az	az	+	+
2-Naftilkloroglioksim	+	+	+	-	-	+	+
Anilino-2-Naftilglioksim	+	+	+	-	-	+	+

Çizelge 2 (Devam). Sentezlenen ligandların bazı çözücülerdeki çözünürlükleri

Bileşikler	DMSO	DMF	Pyr	CCl ₄	CHCl ₃	Eter	Dioksan
Benzilamino-2-Naftil-glioksim	+	+	+	-	-	+	+
p-Toluidino-2-Naftil-glioksim	+	+	+	-	-	+	+
N(1-Naftil)amino-2-Naftil-glioksim	+	+	+	-	-	+	+
1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftil-glioksim)	+	+	+	-	-	+	+
1,5-Naftil-bis-(amino-2-Naftil-glioksim)	+	+	+	-	-	+	+
Difenilmetilen-4,4'- bis-(amino-2-Naftilglioksim)	+	+	+	-	-	+	+
Difeniletilen-4,4'- bis-(amino-2-Naftilglioksim)	+	+	+	-	-	+	+

3.1. İsonitroso-2-Asetilnaftalin'in Sentezi:

Literatürdeki Ponzio, Norman ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalar ışığında, 2-asetilnaftalinden çıkılarak sodyum etoksitli ortamda n-bütilnitrit ile nitrozolanarak, isonitroso-2-asetilnaftalin sentezlendi [47,48].



2-Asetilnaftalin

İsonitroso-2-Asetilnaftalin

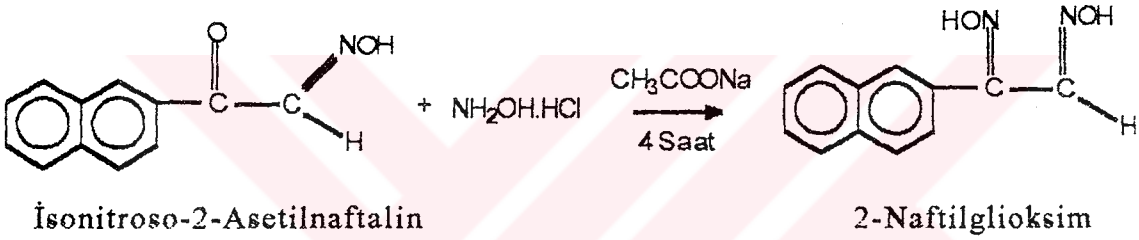
0.1000 mol(2.300 g) sodyum metali 50 ml mutlak etanolde çözülür. Üzerine oda sıcaklığında 20-30 dakika karıştırılarak 0.1000 mol(10.30 g) bütil nitrit

yavaş yavaş damlatılır. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra üzerine karıştırılarak 0.1000 mol(17.02 g) 2-Asetilnaftalin 20-30 dakika da damlatılır. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan kırmızı kristaller süzülür, eterde birkaç defa yıkanır, asgari miktarda su ile çözülür. Çözelti, asetik asit ile asitlendirildiğinde, oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/2) karışımında kristallendirilir.

Verim : 14.40 g (% 72), e.n.: 115°C (bozunma)

Bu bileşik, etanol, DMSO, DMF, piridinde çözünür. CCl₄, CHCl₃ de az çözünür, suda çözünmez.

5.2. 2-Naftilglioksim'in Sentezi:



2-Naftilglioksim literatürler ışığında sentezlendi [49,50]. Ancak verimin yükselmesi için kullanılan hidroksilaminhidroklorür ve sodyum asetat'ın miktarları stokiometrik miktardan daha fazla alınmıştır. Kristallendirme yapılırken aseton-kloroform, benzen-etilasetat yerine etanol-su(1/2) karışımı kullanıldı.

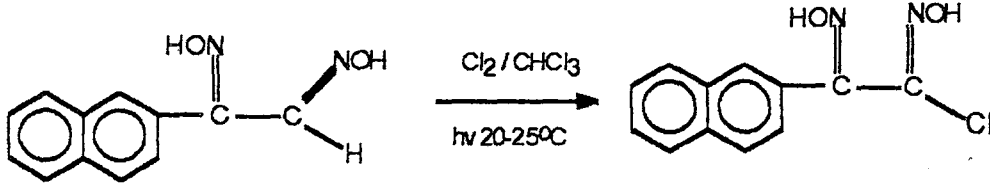
Verim : 8.470 g (%92), e.n.:184-186°C (bozunma)

2-Naftilglioksim etanol, DMSO, DMF de çözünür; CCl₄, CHCl₃ de az çözünür, suda çözünmez.

5.3. 2-Naftilkloroglioksim'in Sentezi:

Literatürde metilglioksim için verilen klorlama metodu [45,46] bazı şartları (sıcaklık, çözücü ve uv-ışığı) değiştirilerek 2-Naftilglioksim'in,

2-Naftilklorogliksim haline dönüştürülmesinde kullanılır.



2-Naftilgliksim

2-Naftilklorogliksim

5,000 g 2-Naftilgliksim kristalleri havanda iyice öğütülerek kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek, onbeş dakika, güneş ışığı altında, kuru Cl_2 gazı geçirilir. Yavaş yavaş 2-Naftilgliksim kirli beyaz renge döner, sonra uv-ışığı altında (254 nm) Cl_2 gazı geçirmeye yarım saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 20-25°C civarında tutulur, karışım tamamen beyazlaşarak çökelti halinde, kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışımın içinden yarım saat hava geçirilerek klorun fazlası uzaklaştırılır. Çökelek süzülüp kloroform ile yıkanır. Etanol-su(1/2) karışımında kristallendirilir.

Verim : 4.000 g (%80), e.n.: 196-198 °C

Alkol, DMSO, DMF, pridin'de çözünür, CCl_4 , $CHCl_3$ ve suda çözünmez.

5.4. Ligandların ve Komplekslerinin Sentezi:

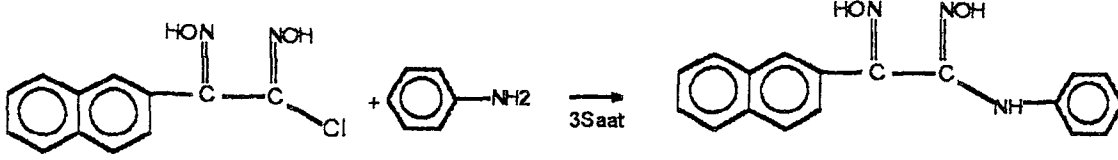
Bu çalışmada 2-Naftilklorogliksim ile çeşitli mono ve di aminler kullanılarak aşağıda isim ve numaraları verilen bileşikler(ligand) elde edilmiştir:

- 1- Anilino-2-Naftilgliksim
- 2- Benzilamino-2-Naftilgliksim
- 3- p-Toluidino-2-Naftilgliksim
- 4- N(-1-Naftil)amino-2-Naftilgliksim
- 5- 1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftilgliksim)
- 6- 1,5-Naftil-bis(amino-2-Naftilgliksim)
- 7- Difenilmetilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilgliksim)
- 8- Difeniletilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilgliksim))

ligandları ve bunların Ni(II), Cu(II), Co(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Literatürlerde bulunmayan bu ligandların ve Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri aşağıda belirtildiği şekilde sentezlenmiştir.

5.4.1. Anilino-2-Naftilgliksim $C_{18}H_{15}N_3O_2$:



2-Naftilgliksim

Anilino-2-Naftilgliksim

0,6216 g (10^{-2} mol) 2-Naftilgliksim, 20 ml mutlak alkolde çözülerek, taze destillenmiş 1ml (10^{-2} mol) anilin 30 ml etanoldeki çözeltisi, damla damla ilave edilir. Üç saat karıştırıldıktan sonra hacminin iki katı kadar su ilave edilir. krem renkli çökelek oluşmaya başlar, 2 saat daha karıştırılır. Karışım bir gece buzdolabında dinlenmeye bırakılır, sonra çöken ligand süzülerek bol su ile yıkanır, kurutulur, etanol-su (1/2) sisteminde kristallendirilir.

Verim : 0.7350 g (%96), e.n.: 194°C (bozunma)

Etanol, DMSO, DMF, Dioksan, eterde çözünür, su ve CCl_4 'de çözünmez.

5.4.1.1. Anilino-2-Naftilgliksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksi;

0.1010 g (10^{-3} mol) $C_{18}H_{15}N_3O_2$, 20 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye karıştırarak yavaş yavaş 0.1190 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.0850 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.1190 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzlarının sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 6-6.5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzlarının ilavesinden sonra 3-3.5 civarına kadar düşer. Düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda

bekletilen kompleks tamamen çöker. çöken kompleks süzülerek, su alkol ve eterde yıkanır. Etüvde 100°C'de kurutulur.

$[C_{18}H_{14}N_3O_2]_2.Ni$: Kiremit kırmızısı, verim: 0.2100 g (%95),

e.n.: 291°C (bozunma)

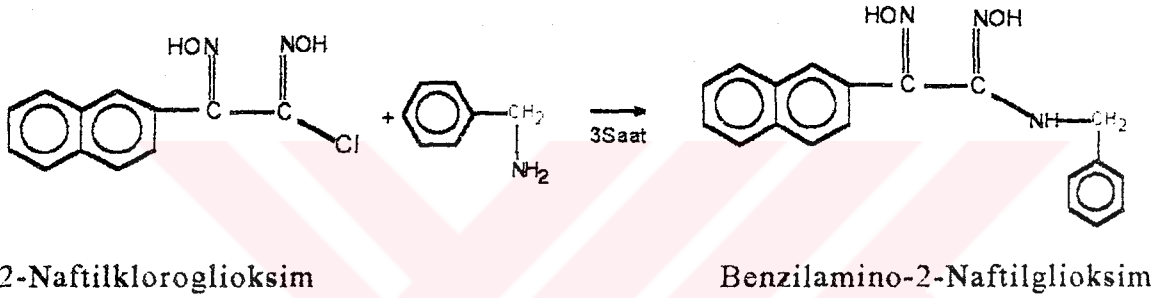
$[C_{18}H_{14}N_3O_2]_2.Cu$: Siyah-kahve, verim: 0.182g (%82),

e.n.: 273°C (bozunma)

$[C_{18}H_{14}N_3O_2]_2.Co.(H_2O)_2$: Koyu-kahve, verim: 0.218g (%83),

e.n.: 280°C (bozunma)

5.4.2. Benzilamino-2-Naftilglioksim $C_{19}H_{17}N_3O_2$:



0,6216 g (10^{-2} mol) 2-Naftilkloroglioksim, 20 ml mutlak etanolde çözümlenerek, taze destillenmiş 2.2 ml ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) benzilamin'in 30 ml etanoldeki çözeltisi, damla damla ilave edilir. Üç saat karıştırılarak, pH 5.5'da 3 saat daha karıştırılır. çözeltilinin hacmi su ile iki katına çıkarılır. iki saatlik bir karıştırma sonunda krem renkli çöken ligand süzülerek bol su ile yıkanır, kurutulur. Etanol-su(1/2) sisteminde kristallendirilir.

Verim : 0,7000 g (%87) , e.n.: 190°C (bozunma)

Etanol, DMSO, DMF, Dioksan, eterde çözünür, su ve CCl_4 'de çönmür.

5.4.2.1. Benzilamino-2-Naftilglioksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksi;

0.1350 g (10^{-3} mol) $C_{19}H_{17}N_3O_2$, 20 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye karıştırılarak yavaş yavaş 0.1190 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.0850g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1190g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 6-6.5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzlarının ilavesinden sonra 3-3.5 civarına kadar düşer. Düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. çöken kompleks süzülerek, su alkol ve eterde yıkanır. Etüvde 100°C 'de kurutulur.

$[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{Ni}$: Koyu-kırmızı, verim : 0.2725 g (%92),

e.n.: 257°C (bozunma)

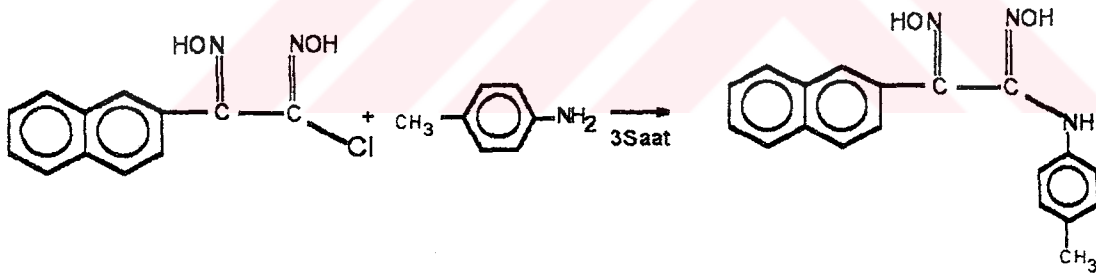
$[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{Cu}$: Siyah-kahve, verim : 0.2860 g (%96),

e.n.: 177°C (bozunma)

$[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{Co} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$: Koyu-kahve, verim: 0.1670 g (%81),

e.n.: 182°C (bozunma)

5.4.3. *p*-Toluidino-2-Naftilgliksim $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$:



2-Naftilchlorogliksim

p-Toluidino-2-Naftilgliksim

0,6216 g (10^{-2} mol) 2-Naftilchlorogliksim, 20 ml etanolde çözülür ve 1.070g (10^{-2} mol) *p*-Toluidin'in 30 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Üç saat karıştırıldıktan sonra pH: 6-6.5 getirilerek hacminin iki katı su ile seyreltilir. 2 saat daha karıştırılır. çöken krem renkli ligand süzülerek, bol su ile yıkanır, kurutulur ve etanol-su(1/2) sisteminde kristallendirilir.

Verim : 0.7500 g (%94), e.n.: 178°C (bozunma)

Etanol, DMSO, DMF, Dioksan, eterde çözünür, su ve CCl₄'de çönmür.

5.4.3.1. *p*-Toluidino-2-Naftilgliksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksi

0.1010 g (10^{-3} mol) C₁₉H₁₆N₃O₂, 20 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye karıştırarak yavaş yavaş 0.1190g (5.10^{-4} mol) NiCl₂.6H₂O, 0.0850g (5.10^{-4} mol) CuCl₂.2H₂O, 0.1190g (5.10^{-4} mol) CoCl₂.6H₂O metal tuzlarının sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 6-6.5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzlarının ilavesinden sonra 3-3.5 civarına kadar düşer. Düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su alkol ve eterde yıkanır. Etüvde 100°C'de kurutulur.

[C₁₉H₁₆N₃O₂]₂.Ni: Koyu-kırmızı, verim : 0.2001 g (%91),

e.n.: 242°C (bozunma)

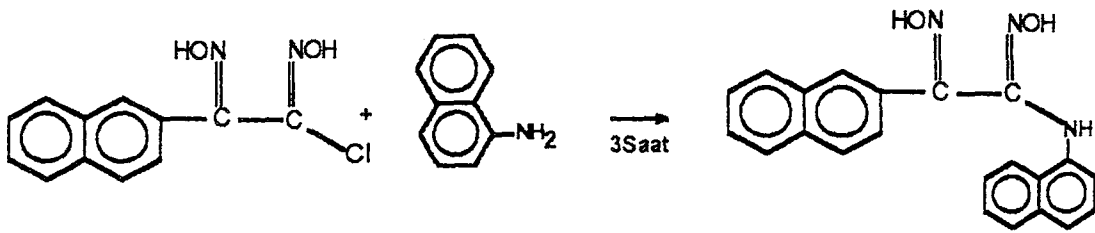
[C₁₉H₁₆N₃O₂]₂.Cu: Siyah-kahve, verim : 0.1914 g (%87),

e.n.: 279°C (bozunma)

[C₁₉H₁₆N₃O₂]₂.Co.(H₂O)₂:Koyu-kahve, verim:0.1974 g(%85),

e.n.: 263°C (bozunma)

5.4.4. *N*(1-Naftil)amino-2-Naftilgliksim C₂₂H₁₇N₃O₂:



2-Naftilchlorogliksim

N(1-Naftil)amino-2-Naftilgliksim

0.6216 g (10^{-2} mol) 2-Naftilkloroglioksim, 20 ml mutlak alkolde çözülür, karıştırılarak 1.4300 g (10^{-2} mol) 1-naftilamin'in 30 ml etanoldeki çözeltisi, damla damla ilave edilir. Üç saat karıştırıldıktan sonra çözeltiye, hacminin iki katı kadar, su ilave edilir, çökelek oluşmaya başlar, 2 saat daha karıştırılmaya devam edilir, sonra mor renkli çöken ligand süzülerek bol su ile yıkanır, kurutulur, etanol-su (1/2) sisteminde kristallendirilir.

Verim : 0.5100 g (%81), e.n.: 145°C (bozunma)

Etanol, DMSO, DMF, Dioksan, eterde çözünür, su ve CCl_4 'de çözünmez.

5.4.4.1. *N*(1-Naftil)amino-2-Naftilglioksim'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksi;

0.0700 g (10^{-3} mol) $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$, 20 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiye karıştırılarak yavaş yavaş 0.1190g (5.10^{-4} mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0850g (5.10^{-4} mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1190g (5.10^{-4} mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının sudaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 6-6.5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzlarının ilavesinden sonra 3-3.5 civarına kadar düşer. Düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su alkol ve eterde yıkanır. Etüvde 100 °C'de kurutulur.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{Ni}$: Koyu-kırmızı, verim : 0.1240 g (%82),

e.n.: 296°C (bozunma)

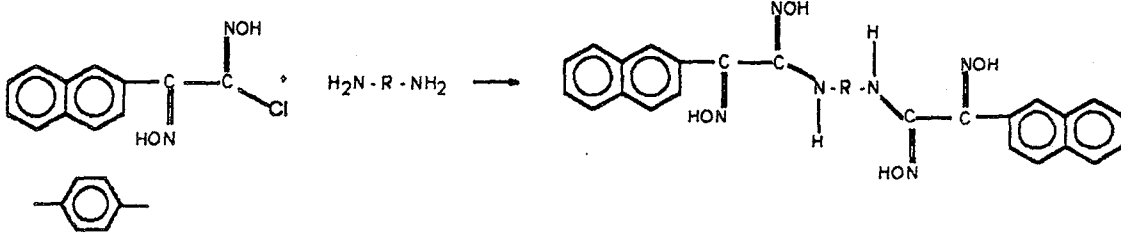
$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{Cu}$: Siyah-kahve, verim : 0.0309 g (%91),

e.n.: 279°C (bozunma)

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{Co} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$: Koyu-kahve, verim: 0.1329 g (%84),

e.n.: 264°C (bozunma)

5.4.5. 1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftilglioksim) $C_{30}H_{24}N_6O_4$:



2-Naftilkloroglioksim

1,4-Fenilen-bis(amino-2-Naftilglioksim)

1.2432g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) 2-Naftilkloroglioksim, 20 ml mutlak alkolde çözülür ve karıştırılarak, 0.2700g (10^{-2} mol) 1,4-fenilendiaminin'in 15 ml etanoldeki çözeltisi, damla damla ilave edilir. Üç saat karıştırıldıktan sonra çözeltiliye, hacminin iki katı kadar, su ilave edilir. Açık eflatun çökelek oluşmaya başlar, 2 saat daha karıştırılmaya devam edildikten sonra çöken ligand süzülerek bol su ile yıkanır, kurutulur, etanol-su (1/2) sisteminde kristallendirilir.

Verim : 1.0900 g (%88), e.n.: 179 °C (bozunma)

Etanol, DMSO, DMF, Dioksan, Eterde çözünür, suda çözünmez.

5.4.5.1. 1,4-Fenilen-bis(amino-2-naftilglioksim)'in Polimerik Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksi;

0.2001g (10^{-3} mol) $C_{30}H_{24}N_6O_4$, 20 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye karıştırılarak yavaş yavaş 0.2380g (10^{-3} mol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.1700g (10^{-3} mol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.2380g (10^{-3} mol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzlarının alkoldaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 6-6.5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzlarının ilavesinden sonra 3-3.5 civarına kadar düşer. Düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda

bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su alkol ve eterde yıkanır. Etüvde 100°C'de kurutulur.

$[C_{30}H_{22}N_6O_4.Ni]_n$: Koyu-kırmızı, verim : 0.2058 g (%93),

e.n.: 216°C (bozunma)

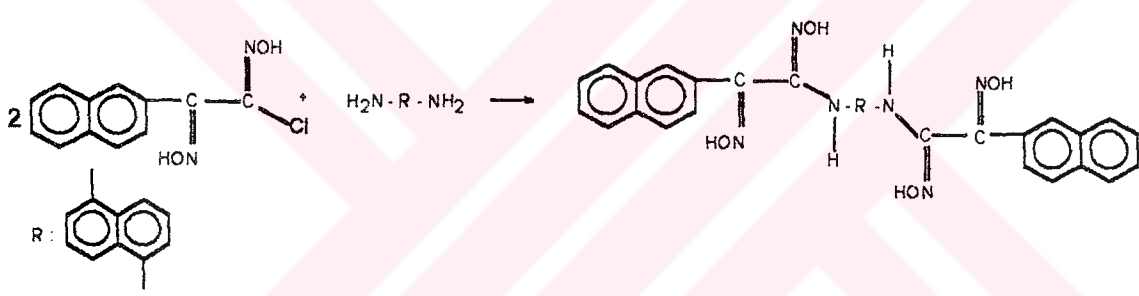
$[C_{30}H_{22}N_6O_4.Cu]_n$: Siyah-kahve, verim : 0.2031 g (%91),

e.n.: 246 °C (bozunma)

$[C_{30}H_{22}N_6O_4.Co.(H_2O)_2]_n$: Koyu-kahve, verim: 0.2040 g (%87),

e.n.:242°C(bozunma)

5.4.6. 1,5-Naftil-bis(amino-2-naftilglioksim) $C_{34}H_{26}N_6O_4$:



2-Naftilchloroglioksim

1,5-Naftil-bis(amino-2-naftilglioksim)

1.2432g (2.10^{-2} mol) 2-Naftilchloroglioksim, 20 ml mutlak alkolde çözülür ve karıştırılarak, 0.3950g (10^{-2} mol) 1,5-naftildiaminin 15 ml etanoldeki çözeltisi, damla damla ilave edilir. Üç saat karıştırıldıktan sonra çözeltiliye hacminin iki katı kadar, su ilave edilir. Mor çökelek oluşmaya başlar, 2 saat daha karıştırılmaya devam edildikten sonra süzülerek bol su ile yıkanır, kurutulur, etanol-su (1/2) sisteminde kristallendirilir.

Verim : 2.2000 g (%94), e.n.: 189°C (bozunma)

Etanol, DMSO, DMF, Dioksan, eterde çözünür, suda çözünmez.

5.4.6.1. 1,5-Naftil-4,4'-bis(amino-2-naftilglioksim)'in Polimerik Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksi

0,2001g (10^{-3} mol) $C_{34}H_{26}N_6O_4$, 20 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye karıştırarak yavaş yavaş 0.2380g (10^{-3} mol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.1700g (10^{-3} mol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.2380g (10^{-3} mol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzlarının alkoldaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 6-6.5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzlarının ilavesinden sonra 3-3.5 civarına kadar düşer. Düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su alkol ve eterde yıkanır. Etüvde $100^\circ C$ 'de kurutulur.

$[C_{30}H_{24}N_6O_4 \cdot Ni]_n$: Koyu-kırmızı, verim : 0.1925 g (%87),

e.n.: $232^\circ C$ (bozunma)

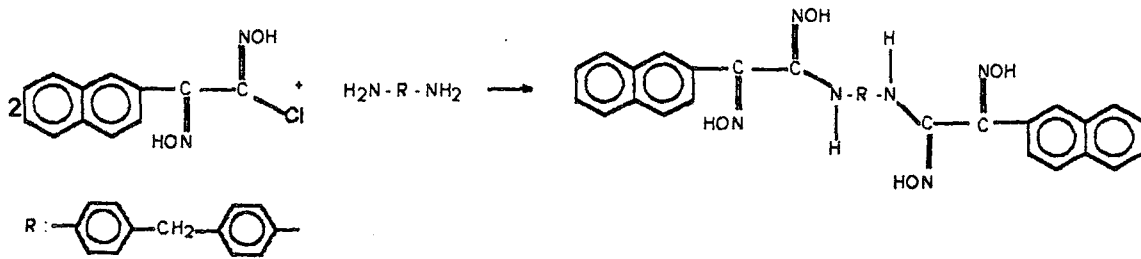
$[C_{30}H_{24}N_6O_4 \cdot Cu]_n$: Siyah-kahve, verim : 0.1977 g (%89),

e.n.: $188^\circ C$ (bozunma)

$[C_{30}H_{24}N_6O_4 \cdot Co \cdot (H_2O)_2]_n$: Koyu-kahve, verim: 0.2120 g (%91),

e.n.: $252^\circ C$ (bozunma)

5.4.7. Difenilmetilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim) $C_{29}H_{24}N_6O_4Cl_2$:



2-Naftilglioksim

Difenilmetilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim)

1.2432 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) 2-Naftilklorogliksim, 20 ml mutlak alkolde çözülür ve karıştırılarak, 0.4950g (10^{-2} mol) 4,4'-diaminodifenilmetan'ın 15 ml etanoldeki çözeltisi, damla damla ilave edilir. Üç saat karıştırıldıktan sonra çözeltiye, hacminin iki katı kadar su ilave edilir. Kirli sarı çökelek oluşmaya başlar, 2 saat daha karıştırılmaya devam edilir, sonra çöken madde süzülerek bol su ile yıkanır, kurutulur, etanol-su (1/2) sisteminde kristallendirilir.

Verim : 2.6400 g (%84), e.n.: 130°C (bozunma)

Etanol, DMSO, DMF, Dioksan, eterde çözünür, suda çözünmez.

5.4.7.1. *Difenilmetilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilgliksim)'in Polimerik Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksi;*

0.1802 g (10^{-3} mol) $C_{37}H_{30}N_6O_4$, 20 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.2380 g (10^{-3} mol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.1700 g (10^{-3} mol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.2380g (10^{-3} mol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzlarının alkoldaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 6-6.5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzlarının ilavesinden sonra 3-3.5 civarına kadar düşer. Düşen pH%1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su alkol ve eterde yıkanır. Etüvde 100°C'de kurutulur.

$[C_{37}H_{28}N_6O_4 \cdot Ni]_n$: Koyu-kırmızı, verim : 0.1786 g (%89),

e.n.: 331°C (bozunma)

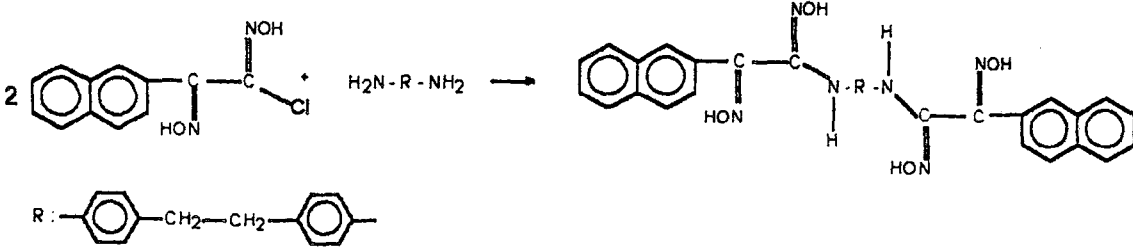
$[C_{37}H_{28}N_6O_4 \cdot Cu]_n$: Siyah-kahve, verim : 0.1840 g (%91),

e.n.: 195°C (bozunma)

$[C_{37}H_{28}N_6O_4 \cdot Co \cdot (H_2O)_2]_n$: Koyu-kahve, verim: 0.1902 g (%90),

e.n.: 295°C bozunma)

5.4.8. Difeniletilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim) $C_{30}H_{26}N_6O_4Cl_2$:



2-Naftilchloroglioksim

Difeniletilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim)

1.2432 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) 2-Naftilchloroglioksim, 20 ml mutlak alkolde çözülür ve karıştırılarak, 0.5300 g (10^{-2} mol) 4,4'-diaminodifeniletan'ın 15 ml etanoldeki çözeltisi, damla damla ilave edilir. Üç saat karıştırıldıktan sonra çözeltiye, hacminin iki katı kadar, su ilave edilir. Krem renkli çökelek oluşmaya başlar, 2 saat daha karıştırılmaya devam edilir, sonra çöken ligand süzülerek bol su ile yıkanır, kurutulur, etanol-su (1/2) sisteminde kristallendirilir.

Verim :2.8728 g (%90), e.n.: 172°C (bozunma)

Etanol, DMSO, DMF, Dioksan, eterde çözünür, suda çözünmez.

5.4.8.1. Difeniletilen-4,4'-bis(amino-2-Naftilglioksim)'in Polimerik Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksi;

0.1802 g (10^{-3} mol) $C_{38}H_{32}N_6O_4$ 20 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.2380g (10^{-3} mol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.1700g (10^{-3} mol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.2380g (10^{-3} mol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzlarının alkoldaki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçta 6-6.5 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı, metal tuzlarının ilavesinden sonra 3-3.5 civarına kadar düşer. Düşen pH %1'lik NaOH çözeltisi ile pH 5.5-6'ya kadar yükseltilir. 15-20 dakika su banyosunda

bekletilen kompleks tamamen çöker. Çöken kompleks süzülerek, su alkol ve eterde yıkanır. Etüvde 100°C'de kurutulur.

$[C_{38}H_{30}N_6O_4.Ni]_n$: Koyu-kırmızı, verim : 0.2520 g (%90),

e.n.: 233°C (bozunma)

$[C_{38}H_{30}N_6O_4.Cu]_n$: Siyah-kahve, verim : 0.2673 g (%95),

e.n.: 194 °C (bozunma)

$[C_{30}H_{24}N_6O_4Cl_2.Co.(H_2O)_2]_n$: Koyu-kahve, verim: 0.2700 g (%93),

e.n.:285 °C (bozunma)

Çizelge. 3. Ligandların ve Komplekslerin I.R. Bantları (cm^{-1}) (KBr Pellet)

No	Bileşikler	N-H	O-H	C=C Ar.	C-H Ar.	C=N	C=O	O-H...O	N-O	C-N	C-H Ar.
	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$	--	3420	1600	3000	1650	1680	--	1000	--	760
	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$	--	3320	1600	3040	1680	--	--	1000	--	760
	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	--	3380	1600	3100	1690	Cl 680	--	960	--	760
1	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	3360	3160	1530	2850	1660	--	--	970	1240	750
	$(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ni}$	3320	--	1520	3080	1610	--	1640	930	1230	760
	$(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}$	3300	--	1510	3060	1620	--	1640	940	1120	770
	$(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	--	3400 3500	1510	3040	1610	--	1650	970	1130	740
2	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	3410	3310	1510	2880	1600	CH_2 1460	--	950	1220	760
	$(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ni}$	3370	--	1510	3040	1640	1430	1720	940	1160	760
	$(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}$	3360	--	1540	3080	1620	1430	1700	930	1140	790
	$(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	--	3410 3600	1510	3060	1630	1460	1710	930	1130	780
3	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	3380	3120	1505	2890	1610	CH_3 1450	--	960	1260	760
	$(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ni}$	3420	--	1515	3060	1610	1440	1720	950	1240	830
	$(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}$	3380	--	1510	3040	1620	1430	1700	940	1140	810
	$(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	--	3360 3600	1520	3080	1610	1420	1710	930	1250	830
4	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	3410	3230	1520	3040	1620	--	--	960	1100	780
	$(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ni}$	3390	--	1500	3060	1590	--	1730	960	1100	760
	$(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}$	3410	--	1510	3080	1620	--	1730	950	1110	780
	$(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	--	3410 3600	1560	3070	1610	--	1720	940	1120	760

Çizelge. 3 (Devam). Ligandların ve Komplekslerin I.R. Bantları (cm^{-1}) (KBr Pellet)

No	Bileşikler	N-H	O-H	C=C Ar.	C-H Ar.	C=N	O-H...O	N-O	C-N	C-H Ar.	CH ₂
5	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$	3420	3280	1500	2980	1610	--	950	1120	760	--
	$[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Ni}]_n$	3380	--	1510	3080	1640	1720	970	1120	740	--
	$[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Cu}]_n$	3440	--	1520	3090	1610	1730	980	1110	780	--
	$[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	--	3320 3500	1510	3060	1640	1700	940	1100	760	--
6	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4$	3410	3280	1510	3000	1640	--	940	1130	810	--
	$[\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Ni}]_n$	3380	--	1520	3040	1650	1720	970	1110	800	--
	$[\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Cu}]_n$	3360	--	1510	3060	1640	1710	950	1115	810	--
	$[\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	--	3340 3460	1500	3080	1650	1720	940	1110	800	--
7	$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4$	3440	3260	1530	3040	1650	--	940	1110	820	1415
	$[\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Ni}]_n$	3390	--	1520	3060	1620	1730	980	1110	840	1400
	$[\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Cu}]_n$	3360	--	1520	3040	1620	1720	960	1120	830	1410
	$[\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	--	3320 3480	1510	3060	1610	1730	990	1100	820	1420
8	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4$	3370	3230	1520	2900	1640	--	950	1100	830	1410
	$[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Ni}]_n$	3340	--	1510	3020	1640	1720	970	1110	830	1420
	$[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Cu}]_n$	3370	--	1500	3060	1620	1710	950	1120	820	1410
	$[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4 \text{ Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	--	3300 3530	1490	3040	1610	1715	980	1100	830	1430

Çizelge. 4. Ligandların ve Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları

No	Bileşikler	%Hesaplanan		(Bulunan)	
		C	H	N	M
	$C_{12}H_9NO_2$	71.98 (72.35)	4.33 (4.55)	7.15 (7.03)	—
	$C_{12}H_{10}N_2O_2$	66.45 (67.28)	4.50 (4.70)	13.03 (13.07)	—
	$C_{12}H_9N_2O_2Cl$	40.83 (40.93)	2.52 (2.57)	7.72 (7.98)	Cl 20.01 (20.13)
1	$C_{18}H_{15}N_3O_2$	69.85 (70.80)	4.64 (4.95)	13.57 (13.82)	—
	$(C_{19}H_{14}N_3O_2)_2.Ni$	65.08 (64.79)	4.14 (4.22)	12.80 (12.59)	8.63 (8.79)
	$(C_{19}H_{14}N_3O_2)_2.Cu$	64.18 (64.32)	4.42 (4.19)	12.76 (12.50)	9.34 (9.45)
	$(C_{19}H_{14}N_3O_2)_2.Co.(H_2O)_2$	61.33 (61.45)	4.62 (4.58)	11.86 (11.94)	8.42 (8.37)
2	$C_{19}H_{17}N_3O_2$	71.63 (71.45)	5.30 (5.36)	13.46 (13.21)	—
	$(C_{19}H_{16}N_3O_2)_2.Ni$	65.22 (65.63)	4.34 (4.63)	12.23 (12.08)	8.40 (8.44)
	$(C_{19}H_{16}N_3O_2)_2.Cu$	65.43 (65.17)	4.80 (4.60)	12.12 (12.00)	9.10 (9.07)
	$(C_{19}H_{16}N_3O_2)_2.Co.(H_2O)_2$	63.94 (62.38)	3.79 (4.95)	11.21 (11.48)	8.14 (8.05)
3	$C_{19}H_{17}N_3O_2$	71.13 (71.45)	5.56 (5.36)	13.30 (13.21)	—
	$(C_{19}H_{16}N_3O_2)_2.Ni$	65.42 (65.63)	4.65 (4.63)	12.01 (12.08)	8.34 (8.44)
	$(C_{19}H_{16}N_3O_2)_2.Cu$	65.07 (65.17)	4.56 (4.60)	12.11 (12.00)	8.97 (9.07)
	$(C_{19}H_{16}N_3O_2)_2.Co.(H_2O)_2$	62.42 (62.38)	4.97 (4.95)	11.34 (11.48)	8.12 (8.05)
4	$C_{22}H_{17}N_3O_2$	74.04 (74.35)	4.87 (4.82)	11.61 (11.82)	—
	$(C_{22}H_{16}N_3O_2)_2.Ni$	68.92 (68.86)	4.18 (4.20)	11.02 (10.95)	7.73 (7.64)

Cizelge. 4 (Devam). Ligandların ve Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları

No	Bileşikler	%Hesaplanan			(Bulunan)
		C	H	N	M
	$(C_{22}H_{16}N_3O_2)_2.Cu$	68.57 (68.42)	4.22 (4.17)	10.97 (10.88)	8.05 (8.22)
	$(C_{22}H_{16}N_3O_2)_2.Co.(H_2O)_2$	65.64 (65.75)	4.32 (4.51)	10.05 (10.45)	7.43 (7.33)
5	$C_{30}H_{24}N_6O_4$	67.90 (67.65)	4.54 (4.54)	15.47 (15.78)	--
	$[C_{30}H_{22}N_6O_4.Ni]_n$	60.93 (61.15)	3.75 (3.76)	14.02 (14.26)	9.76 (9.96)
	$[C_{30}H_{22}N_6O_4.Cu]_n$	60.70 (60.65)	3.75 (3.73)	14.06 (14.14)	10.62 (10.69)
	$[C_{30}H_{22}N_6O_4.Co.(H_2O)_2]_n$	57.50 (57.60)	4.13 (4.18)	13.28 (13.43)	9.32 (9.42)
6	$C_{34}H_{26}N_6O_4$	70.49 (70.09)	4.49 (4.49)	14.12 (14.42)	--
	$[C_{34}H_{24}N_6O_4.Ni]_n$	63.77 (63.87)	3.62 (3.78)	13.02 (13.14)	9.02 (9.18)
	$[C_{34}H_{24}N_6O_4.Cu]_n$	63.07 (63.39)	3.54 (3.75)	13.19 (13.04)	9.74 (9.86)
	$[C_{34}H_{24}N_6O_4.Co.(H_2O)_2]_n$	60.41 (60.44)	4.37 (4.17)	12.85 (12.43)	8.36 (8.72)
7	$C_{37}H_{30}N_6O_4$	72.20 (72.67)	4.64 (4.94)	13.99 (13.74)	--
	$[C_{37}H_{28}N_6O_4.Ni]_n$	65.08 (65.22)	4.37 (4.14)	12.57 (12.33)	8.42 (8.62)
	$[C_{37}H_{28}N_6O_4.Cu]_n$	64.83 (64.76)	4.01 (4.11)	12.30 (12.24)	9.14 (9.26)
	$[C_{37}H_{28}N_6O_4.Co.(H_2O)_2]_n$	61.54 (61.92)	4.49 (4.49)	11.48 (11.71)	7.97 (8.21)
8	$C_{38}H_{32}N_6O_4$	71.11 (71.68)	5.26 (5.06)	13.23 (13.19)	--
	$[C_{38}H_{30}N_6O_4.Ni]_n$	46.23 (46.11)	3.14 (3.05)	8.28 (8.49)	--
	$[C_{38}H_{30}N_6O_4.Cu]_n$	45.76 (45.89)	3.12 (3.04)	8.48 (8.44)	--
	$[C_{38}H_{30}N_6O_4.Co.(H_2O)_2]_n$	44.74 (44.48)	3.27 (3.34)	8.23 (8.19)	--

Çizelge.5. Ligandların ve Komplekslerin DMSO-d₆ da ¹H NMR Spektrumları (ppm)

No	Bileşikler	H _{Arom}	O-H ^a	O-H ^a	N-H ₂	C-H	O-H..O
	C ₁₂ H ₉ NO ₂	7.55-7.23 (7H)	12.24 (1H) (s)	--	--	8.66 (1H) (s)	--
	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂	7.73-7.19 (7H)	11.11 (1H) (s)	11.07 (1H) (s)	--	8.28 (1H)	--
	C ₁₂ H ₉ N ₂ O ₂ Cl	8.59-7.46 (7H)	12.03 (1H) (s)	11.96 (1H) (s)	--	--	--
1	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₂	8.19-7.53 (12H)	12.00 (1H) (s)	11.93 (1H) (s)	8.55 (1H) (s)	--	--
2	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂	8.14-7.51 (12H)	12.00 (1H) (s)	11.94 (1H) (s)	8.55 (1H) (t)	CH ₂ 3,74-2,33 (2H) (s)	--
	(C ₁₉ H ₁₆ N ₃ O ₂) ₂ .Ni	8.12-7.52 (24H)	--	--	8.52 (2H) (s)	3.30-2.50 (4H)	13.17 (2H)
3	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂	8.19-7.44 (11H)	11.99 (1H) (s)	11.93 (1H) (s)	8.55 (1H) (s)	CH ₃ 2,78 (3H) (s)	--
4	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂	8.28-6.68 (14H)	12.02 (1H) (s)	11.95 (1H) (s)	8.62 (1H) (s)	--	--
5	C ₃₀ H ₂₄ N ₆ O ₄	8.19-7.49 (18H)	12.15 (2H) (s)	11.83 (2H) (s)	8.54 (2H) (s)	--	--
6	C ₃₄ H ₂₆ N ₆ O ₄	8.14-7.53 (20H)	12.12 (2H) (s)	11.98 (2H) (s)	8.66 (2H) (s)	--	--
7	C ₃₇ H ₃₀ N ₆ O ₄	8.14-6.41 (22H)	12.09 (2H) (s)	11.83 (2H) (s)	8.49 (2H) (s)	CH ₂ 2,73 (2H) (t)	--
8	C ₃₈ H ₃₂ N ₆ O ₄	8.14-7.45 (22H)	12.04 (2H) (s)	11.88 (2H) (s)	8.59 (2H) (s)	3.07-2.70 (4H) (t)	--

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

6.1. SONUÇLAR

Ligandların IR spektrumları Çizelge 3'de, elementel analiz sonuçları Çizelge 4'de, ^1H NMR spektrumları Çizelge 5'de verilmiştir. isonitroso-2-asetilnaftalin, alkol-su (1/2) karışımında kristallendirildiğinde %72 verimle elde edilir. 115°C 'de bozunarak eriyen maddenin yapısı ^1H NMR, IR spektrumları alınarak elementel analizleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. ^1H NMR değerleri incelendiğinde; 7.55-7.23 ppm de (C-Harom), 8.66 ppm de [-C(=N)H], 12.24 ppm de (-OH) kimyasal kayma değerleri literatürdeki verilerle uyum içindedir (33,34). IR spektrumları; 1650 cm^{-1} de (C=N), 1680 cm^{-1} de (C=O) keton karakteristik pikleri, 1000 cm^{-1} de (N-O), 3420 cm^{-1} de (O-H) pikleri bu tür bileşiklerde beklenen piklerdir. Ayrıca, isonitroso-2-asetilnaftalinin yapısını elementel analiz sonuçları doğrulamaktadır.

isonitroso-2-asetilnaftalin, literatürde ifade edildiği gibi, sodyumasetat katalizörlüğünde $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ile anti-2-naftilglioksim'e dönüştürülmüştür [49,50].

Elde edilen 2-naftilglioksim alkol-su (1/2) karışımında kristallendirildiğinde $184\text{-}186^\circ\text{C}$ 'de bozunarak eridiği görülmüştür. 2-naftilglioksim'in ^1H NMR, IR ve elementel analizi yapılarak yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. ^1H NMR' da incelendiğinde 7.73-7.19 ppm de (C-H aromatik), 8.28 ppm de (C-H aldehit protonları), 11.11 ppm ve 11.07 ppm de (OH) protonlarının kimyasal kayma değerleri gözlenmiştir. Ayrıca 2-naftilglioksim'in Ni(II) kompleksinin kırmızı-kahve renginde olması da elde edilen maddenin 2-naftilglioksim'in anti-formunda olduğunu desteklenmektedir. Bu sonuç literatürdeki verilerle uyum içindedir [49,50].

2-Naftilkloroglioksim ise, Ponzio ve Avogadro'nun metilglioksimin klorlanması kullandıkları metod literatüre uygun olarak 2-naftilglioksim'e uygulanarak klorlanmıştır [45,46].

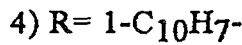
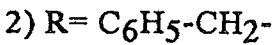
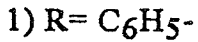
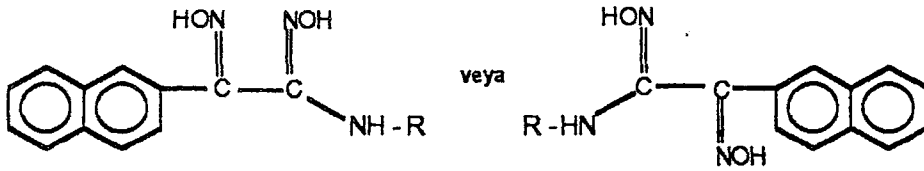


Şekil 6.1. Anti-2-naftilchlorogliksim'in izomer yapısı

^1H NMR' da incelendiğinde 8.59-7.46 ppm de (C-H aromatik), 12.03ppm ve 11.96 ppm'de (OH) protonlarının kimyasal kayma değerleri gözlenmiştir. IR' leri alındığında; 1690cm^{-1} de (C=N), 1600cm^{-1} de (C=C arom), 1190cm^{-1} de (C-C) kapling, 960cm^{-1} de (N-O), 680cm^{-1} de (C-Cl), 3380cm^{-1} de şiddetli (OH) pikleri vermiştir. Elementel analiz değerleri Çizelge 4'de verilmiştir. Bütün bu verilerin literatürdeki benzerleri ile uyum içinde olması bu molekülün yapısının belirttiğimiz tarzda (Şekil 6.1.) olduğunu doğrulamaktadır. E.n.: $196-198^\circ\text{C}$ 'dir. IR, ^1H NMR, elementel analiz, ve e.n.ları ile aydınlatılan anti-2-naftilchlorogliksim'in izomer yapısı şekil 6.1.'de gösterilmiştir.

Sentezlenen anti-2-naftilchlorogliksim ile aromatik amin ve diaminlerle literatürlerde bulunmayan ligandlar elde edilmiştir. Amin ve diaminlerle elde edilen ligandlar farklı olduğundan ayrı ayrı açıklamak daha iyi olacaktır.

Sentezlenen anti-2-naftilchlorogliksim ile çeşitli aromatik aminlerden yeni amino-2-naftilgliksimler sentezlendi.



Şekil 6.2. : Substitue amino-2-naftilgliksim'in izomer yapısı

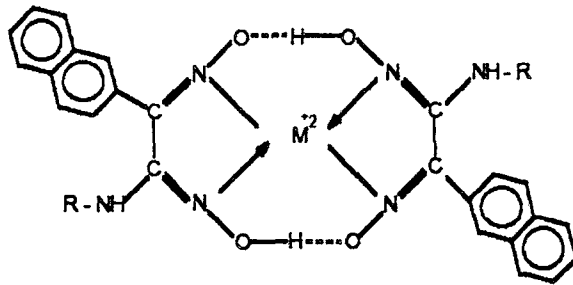
Çizelge 5'de görüldüğü gibi Anilino-2-naftilglioksim'in (O-H) protonları 12.00-11.93 ppm, Benzilamino-2-naftilglioksim'in (O-H) protonları 12.00-11.94 ppm, p-Toluidino-2-naftilglioksim'in (O-H) protonları 11.99-11.94 ppm, 1-Naftil-2-naftilglioksim'in (O-H) protonları 12.02-11.95 ppm'lerde kimyasal kayma değerleri göstermektedir. Singlet olan bu bantlar, amino-2-naftilglioksim'in türevlerinde oksim protonlarının yapılarını aydınlatmaktadır. Kimyasal çevreleri farklı tür -OH protonu için iki farklı kimyasal kayma değerleri gözlenmesi molekülün anti-trans yapıda olmasını gerektirmektedir [10,12,33,34,43]. Bu değerler Gök, Konishi, Uçan, Sevindir ve Pekacarın literatürdeki çalışmalarıyla uyum içindedir. Söz konusu kimyasal kayma değerlerinden daha küçük alanda görülen (11.06-10.41 ppm) fenil grubuna doğrudan bağlı (O-H)'a aittir. Zira diğer pik süstitüentlere bağlı olarak büyük farklar (10.88-8.45 ppm) göstermektedir. Oksim gruplarına komşu (N-H) protonları 8.95-8.09 ppm civarında tesbit edilmiştir. Literatürdeki benzerleriyle uyum içinde olması ligandın şekil-6.1.2'de gösterildiği gibi olduğunu gösterir. Benzilamino-2-naftilglioksim'de triplet (N-H) kimyasal kayma göstermesinin nedeni komşu (-CH₂-) protonlarından ileri geldiği anlaşılmıştır. Diğer amino-2- edildiğinde naftilglioksimlerin (N-H) pikleri de singlet vermiştir. Çözeltiye D₂O ilave deuteriyum ile yer değiştirerek ¹H NMR spektrumunda kaybolan bantların (O-H) ve (N-H) protonlarına ait oldukları kesin olarak belirlenmiştir. p-Toluidino-2-naftilglioksim ligandındaki (CH₃) kimyasal kayma 2.78 ppm de singlet, Benzilamino-2-naftilglioksim ligandındaki (-CH₂-) protonları komşu (N-H) protonlarının etkisiyle 3.74-2.33 ppm'lerde singlet kimyasal kayma değerleri göstermektedir. Literatürdeki Karataş, Uçan, hüseyinzade ve Pekacar'ın çalışmalarıyla uyum içindedir [30,35,44].

Ligandların IR spektrumları da çizelge 3'de görüldüğü gibi (N-H) gerilme titreşimleri 3410-3340 cm⁻¹ civarında ortaya çıkmıştır. (N-O-H) bantları ise 3340-3320 cm⁻¹ arasında görülmüştür. Bu değerler aminoglioksimler için ölçülen değerlere uyum göstermektedir [43,44]. (C=N) bantları 1700-1610 cm⁻¹ ve (N-O) bantları 1010-920 cm⁻¹ civarında görülmektedir. p-Toluidino-2-

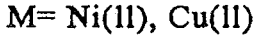
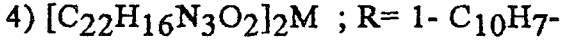
naftilgliksim (CH_3 -) esneme bantları 1450 cm^{-1} , Benzilamino-2-naftilgliksim ligandındaki ($-\text{CH}_2$ -) bantları 1460 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Sentezi yapılan 4 ayrı süstitüe amino-2-naftilgliksim ligandlarının Ni(II), Cu(II), Co(II) kompleksi elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerin çözünürlükleri Benzilamino-2-naftilgliksim'in Ni(II) kompleksi haricinde yeterli olmadığı için ^1H NMR spektrumları alınamamıştır. Yapılarının aydınlatılmasında IR, AAS ile elementel analiz sonuçlarından faydalanılmıştır. Benzilamino-2-naftilgliksim Ni(II) kompleksinin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde (N-H) protonları 8.52 ppm de singlet, ($-\text{CH}_2$ -) protonları da 3.74-2.33 ppm de singlet kimyasal kayma değerleri gözlenirken 13.17 ppm de ortaya bir kimyasal kayma değeri çıkmıştır. Bu değer literatürde belirtilen (O-H..O)köprüsünü oluşturan ($-\text{OH}$) protonlarına ait olan değerlerdir [21,45,46]. Bu da bize kompleksin kare düzlem yapıda (Şekil 6.3'de) görüldüğü gibi olduğunu destekler.

Komplekslerin elementel analizleri, iki değişik yapıda kompleks olduğunu göstermektedir. Bu ligandların Ni(II), Cu(II) kompleksleri kare düzlem yapıya sahiptirler, metal/ligand oranı 1/2 şeklindedir ve literatürdeki çalışmalarla benzer şekildedir [3,6,10,11,20,44]. (Şekil-6.3.)

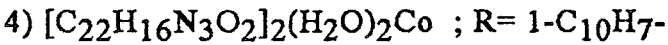
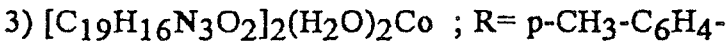
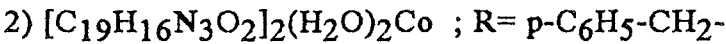
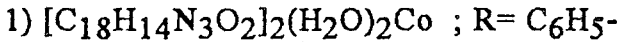
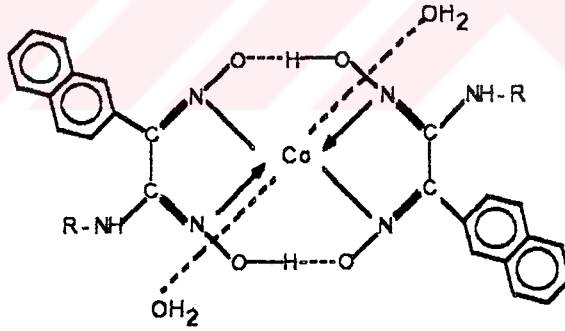


- 1) $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{M}$; R= C_6H_5 -
- 2) $[\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{M}$; R= p- C_6H_5 - CH_2 -



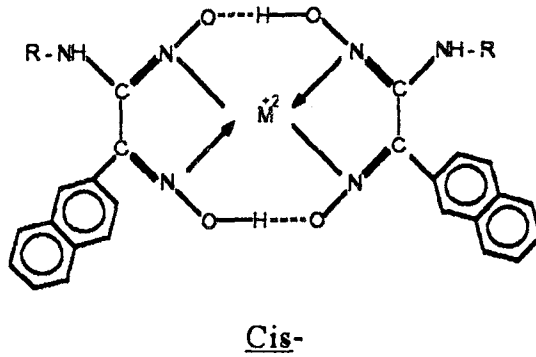
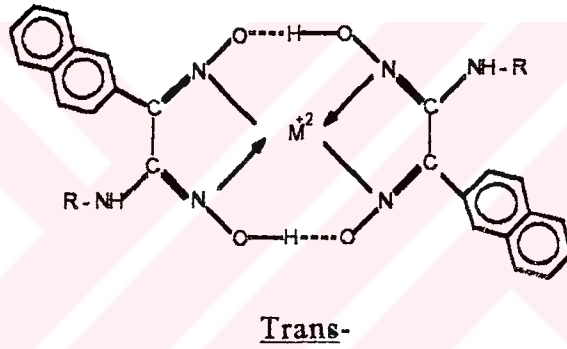
Şekil 6.3. Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin stereo yapısı

Dimetilgliksimato Ni(II) komplekslerinde çok iyi bilinen 5 üyeli şelat yapı oluşturmaktadır. Metal iyonu oksim gruplarının (N) atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Ayrıca iki dioksim molekülünden birer proton kopması sonucu iki (O-H..O) köprüsü olmuştur. Sentezi yapılan komplekslerde zayıf (O-H..O) vibrasyonları literatürdeki verilere benzer olarak 1710-1650cm⁻¹ civarında görülmüştür [3]. (C=N) titreşimlerinde N üzerinden koordinasyon sebebiyle daha düşük frekanslara (1630-1590 cm⁻¹) doğru bir kayma meydana gelmiştir. Bu değer bize literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğunu göstermektedir [26,29,34,51] Şekil 6.4.



Şekil 6.4. Ligandların Co(II) komplekslerinin izomer yapısı

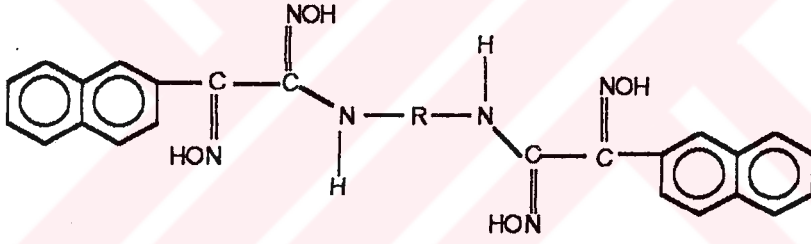
Bütün ligandların kobalt komplekslerinde Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinden farklı olarak oktahedral bir yapının ortaya çıktığı elementel analiz ve IR verilerinden anlaşılmıştır. Burada kare düzlemsel N,N-şelati oluşturan vic-dioksimlerden başka, iki su molekülünün aksial pozisyonlarda bağlandığı düşünülmektedir. IR spektrumlarında $3500-3280\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen geniş band koordinasyona giren su moleküllerinin varlığını doğrulamaktadır [6,38]. Bu sonuç literatürde verilen Koçak, Ahsen ve arkadaşlarının çalışmaları ile benzerdir. 3400 cm^{-1} civarındaki (N-H) bandı da H_2O tarafından örtülmektedir. Ligandların Co(II) komplekslerine ait izomer yapısı Şekil 6.4. de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Komplekslerin izomer yapıları

Bu çalışmada kullanılan ligandlar simetrik yapıda olmadığından kompleksler için iki farklı izomer yapısı söz konusudur. Bu izomer yapılar Şekil 6.5. de verilmiştir.

Oluşan kompleks ürünün hangi izomere ait olduğu ^1H NMR yardımı ile belirlenebilir. Cis- yapısında iki farklı O-H..O köprüsü mevcutken, trans yapısında tek bir çeşit H- köprüsü bulunmaktadır. ^1H NMR spektrumu ölçülebilen çözünür Benzilamino-2-naftilglioksim Ni(II) kompleksinde O-H..O köprüsüne ait tek bir kimyasal kayma (15.00 ppm) de gözleendiğinden trans- yapısında oldukları sonucuna varılmıştır [33,34,43]. Bu sonuç literatürde verilen Uçan, Sevindir ve Pekacar'ın çalışmaları ile uyumludur. Sentezlenen anti-2-naftilkloroglioksim ile çeşitli aromatik diaminlerden yeni aril-bis(amino-2-naftilglioksim)'ler sentezlendi.



- 5) R= 1,4 -C₆H₄-
- 6) R= 1,5 -C₁₀H₆-
- 7) R= 4,4'-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-
- 8) R= 4,4'-C₆H₄-(CH₂)₂-C₆H₄

Şekil 6.6. Aril-bis(amino-2-naftilglioksim)

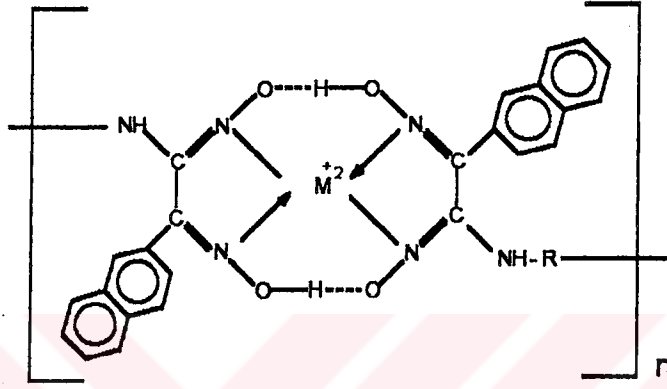
Çizelge 5'de görüldüğü gibi 1,4-Fenilen-bis(amino-2-naftilglioksim)'in (O-H) protonları 12.15-11.83 ppm, 1,5-Naftil-bis(amino-2-naftilglioksim)'in (O-H) protonları 12.12-11.98 ppm, Difenilmetilen-4,4'-bis(amino-2-

naftilglioksim)'in (O-H) protonları 12.09-11.83 ppm, Difeniletilen-4,4'-bis(amino-2-naftilglioksim)'in (O-H) protonları 12.04-11.88 ppm'lerde kimyasal kayma değerleri göstermektedir. Singlet olan bu bantlar, aril-bis(amino-2-naftilglioksim)'in türevlerinde oksim protonlarının yapılarını aydınlatmaktadır. Kimyasal çevreleri farklı tür -OH protonu için iki farklı kimyasal kayma değerleri gözlenmesi molekülün anti-trans yapıda olmasını doğrulamaktadır [10,12,33,34]. Bu sonuç literatürdeki çalışmalarla benzerdir. Söz konusu kimyasal kayma değerlerinden daha küçük alanda görüleni (12.07-11.61 ppm) fenil grubuna doğrudan bağlı (O-H)'a aittir. Zira diğer pik süstitüentlere bağlı olarak büyük farklar (11.17-10.30 ppm) göstermektedir. Oksim gruplarına komşu (N-H) protonları 8.65-8.20 ppm civarında tesbit edilmiştir. Literatürdeki benzerleriyle uyum içinde olması ligandın şekil 6.6'da gösterildiği gibi olduğunu gösterir. çözeltiye D₂O ilave edildiğinde deuteriyum ile yer değiştirerek ¹H NMR spektrumunda kaybolan bantların (O-H) ve (N-H) protonlarına ait oldukları kesin olarak belirlenmiştir. Difenilmetilen-4,4'-bis(amino-2-naftilglioksim) ligandındaki (-CH₂-) kimyasal kayma değerleri 2.73 ppm de singlet, Difeniletilen-4,4'-bis (amino-2-naftilglioksim) ligandındaki (-CH₂-) protonları komşu (CH₂) protonlarının etkisiyle 3.07-2.70 ppm'lerde triplet kimyasal kayma değerleri göstermektedir [30,35,44]. Literatürde verilen Hüseyinzade, Pekacar, Uçan ve arkadaşlarının çalışmaları ile benzerdir.

Ligandların IR spektrumları da görüldüğü gibi (N-H) gerilme titreşimleri 3440-3380 cm⁻¹ civarında ortaya çıkmıştır. (N-O-H) bantları ise 3300-3180 cm⁻¹ arasında görülmüştür. Bu değerler aminoglioksimler için ölçülen değerlere uyum göstermektedir. (C=N) bantları 1640-1610 cm⁻¹ ve (N-O) bantları 1010-940cm⁻¹ civarında görülmektedir.

Sentezi yapılan 4 ayrı aril-bis(amino-2-naftilglioksim) ligandlarının Ni(II), Cu(II), Co(II) polimerik komplekleri elde edilmiştir. Elde edilen polimerik komplekslerin çözünürlükleri yeterli olmadığı için ¹H NMR spektrumları alınamamıştır. Yapılarının aydınlatılmasında IR., AAS ile elementel analiz sonuçlarından faydalanılmıştır.

Komplekslerin elementel analizleri, iki değişik yapıda kompleks olduğunu göstermektedir. Bu ligandların Ni(II), Cu(II) kompleksleri kare düzlem yapıya sahiptirler, metal/ligand oranı 1/2 şeklindedir [3,6,10,11,20,30,35,44]. Şekil 6.7'de gösterildiği gibi literatürde verilen çalışmalar ile benzerdir.

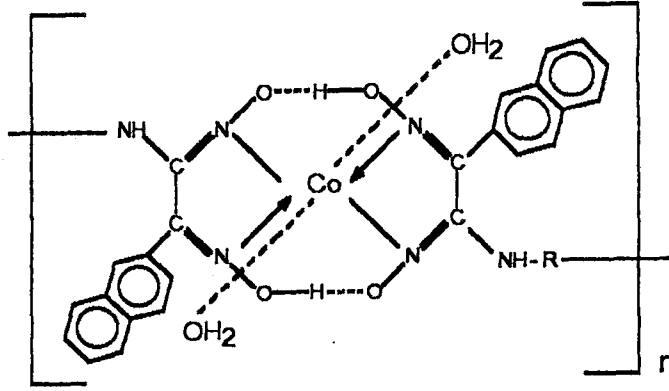


- 5) $[C_{30}H_{22}N_6O_4M]_n$; R= 1,4 -C₆H₄-
 - 6) $[C_{34}H_{24}N_6O_4M]_n$; R= 1,5 -C₁₀H₆-
 - 7) $[C_{37}H_{28}N_6O_4M]_n$; R= 4,4'-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-
 - 8) $[C_{38}H_{30}N_6O_4M]_n$; R= 4,4'-C₆H₄-(CH₂)₂-C₆H₄-
- M= Ni(II), Cu(II)

Şekil 6.7. Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin stereo yapısı

Dimetiloksimato Ni(II) komplekslerinde çok iyi bilinen 5 üyeli Şelat yapı oluşturmaktadır. Metal iyonu oksim gruplarının (N) atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Ayrıca iki dioksim molekülünden birer proton kopması sonucu iki (O-H··O) köprüsü olmuştur. Literatürdeki çalışmalarla benzer olarak, sentezi yapılan komplekslerde zayıf (O-H··O) vibrasyonları 1710-1650 cm⁻¹ civarında görülmüştür [3]. (C=N) titreşimlerinde N üzerinden koordinasyon

sebebiyle daha düşük frekanslara ($1630-1590 \text{ cm}^{-1}$) doğru bir kayma meydana gelmiştir.



- 5) $[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ Co}]_n$; R= 1,4 - C_6H_4 -
- 6) $[\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ Co}]_n$; R= 1,5 - C_{10}H_6 -
- 7) $[\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ Co}]_n$; R= 4,4'- C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4 -
- 8) $[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ Co}]_n$; R= 4,4'- C_6H_4 - $(\text{CH}_2)_2$ - C_6H_4 -

Şekil 6.8. Ligandların Co(II) komplekslerinin izomer yapısı

Bütün ligandların kobalt komplekslerinde Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinden farklı olarak oktahedral bir yapının ortaya çıktığı elementel analiz, ve IR verilerinden anlaşılmıştır. Burada kare düzlemsel N,N-şelatı oluşturan tetraoksimlerden başka, iki su molekülünün aksial pozisyonlarda bağlandığı düşünülmektedir. IR spektrumlarında $3500-3280 \text{ cm}^{-1}$) civarında görülen geniş band koordinasyona giren su moleküllerinin varlığını doğrulamaktadır [6,38,41]. Bu sonuç literatürde verilen çalışmalarla uyum içinde olduğunu göstermektedir. 3400 cm^{-1} civarındaki (N-H) bandı da H_2O tarafından örtülmektedir. Ligandların Co(II) komplekslerine ait izomer yapısı şekil 6.8.'de gösterilmiştir.

6.2.Öneriler

Bu tez çalışmasında 2-Naftilkloroglioksimin alkollü çözeltilisine, anilin, benzilamin, p-toluidin, 1-naftilamin, 1,4-fenilendiamin, 1,5-naftildiamin 4,4'-diaminofenilmetil, ve 4,4'-diaminofeniletıl'in alkollü çözeltileri ilave edildiğinde sekiz ligand ve yirmidört kompleks sentezlenmiştir. Bunların yapıları ¹H NMR, IR, AAS ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Yüksek lisans tezi çalışmasında gerçekleştiremediğimiz aşağıdaki ileri sürülen öneriler üzerinde çalışılarak yapılan araştırmaların günlük hayatta bilime faydalar sağlayacağı inancındayız.

1. 2-Naftilkloroglioksim'e yukarıdaki amin ve diaminlerden başka daha değişik amin ve diaminler katılarak başka ligandların sentezlenmesi.
2. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metallereinden başka, geçişmetalleri de kullanılarak değişik komplekslerin sentezlenmesi.
3. Sentezlenen dioksim ve tetraoksim ligandların Mass Spektrometresi ile molekül yapılarının doğruluğu daha da kanıtlanabilir.
4. Sentezlenen vic-dioksimlerin pKa değerleri tayin edilerek analitik işlemlerde kullanılabilirliğinin incelenmesi.
5. Elde edilen metal komplekslerin Magnetik Süssebtibilitelerine bakılarak molekül yapılarının doğruluğu daha da kanıtlanması.
6. Daha önce yapılan değişik vic-dioksimlerin Amerika'da kanser araştırmalarında kullanıldığı gibi yaptığımız yeni vic-dioksimlerde kanser araştırmalarında kullanılmasının araştırılması.
7. Bu çalışmada elde edilen 2-naftilkloroglioksim'in değişik aromatik amin ve diaminlerle meydana getirdiği ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri kolon dolgu maddesi olarak arzu edildiğinde ligand değiştirici olarak kullanılmasının araştırılması.

7. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu , Ö . , "Koordinasyon Kimyası", İ.Ü. Kimya Fak. Yayını, İstanbul, 1972.
2. "Metal Complexes May be Better Anticancer Drugs" Chem. and Eng. News April 19, 36, 1982.
- 3) Chakravorty , A . , "Coordination Chemistry" , Rev. , 13 , 1, 1974.
- 4) Smith , P . A . S . , "The Chemistry of Open-Chain, Organic Nitrogen Compounds" , 2 , Newyork , Benjamin 28 , 1966 .
- 5) Nesmeyanov , A. N . , and Nesmeyanov , N. A . , "Fundamentals of Organic Chemistry", 2 , Moscow 166 , 1974.
- 6) Koçak , M . , and Bekaroğlu , Ö . , "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-Methylpyridyl)amino-glyoxime" , Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 15,4, 479, 1985.
7. Serin , S . , and Bekaroğlu , Ö . , "The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5- bis (Hydroximino)-Imidazoline", Z. Anorgem. Allg., Chem., 496, 197, 1983.
8. Drew, G.B., Kisenyl, M., "Studies of Dioxamide and Dithio-oxamide Metal Complexes", J. Chem. Soc., p.p. 946, 2271, 1982.
9. Pedersen, S.B., and Larsen, E., "anti-amphi and cis-trans Isomerisms in Some Bis(dioxsimato) nickel(II) Complexes", Acta Chemica Scandinavica, 27, 3291., 1973.

10. İrez, G., and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis ., and Complex Formation of Some New Substituted Amino Diaminoglyoximes", Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 13, 781., 1983.
11. Gök, Y., and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New vic-Dioximes" , Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.,11, 621., 1981.
12. Nakamura, A., Konishi, A., and Otsuka, S., "Cobalt(II) and Some Other Transition-metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands from Derived from D-Camphor and L-b-Pienc", J. Chem. Soc. Dalton, 488., 1979.
13. Weyl, H., "Methoden der Organic Chime",Band 10/IV, Stuttgart, George Thieme Verlag, 335., 1968.
14. Gül , A., and Bekaroğlu, Ö ., "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-dihydrocyclopent[f,g] Ace-naphthylene-1,2- Dione Dioxime", Synth. React.Inorg., 1982., Met-Org.Chem.,12,7,889
15. Peng, S., Gordon, G. C.,and Goedken, L., "Template Condensations: Metal-Ion-Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazone and Aldehydes or Ketones", Am. Chem. Soc.17, 1, 119. 1978.
16. Thompson, M. C., Busch, D.E., "Reactions of Coordination Ligands VI", J.Am.Chem.Soc., 86, 213., 1963.
17. Hussan, M.S., Al-Hamuod, S. A., Aziz, El-Faer, M. Z., Khan, A., "A Short Hydrogen Bonded Columnnar Structure: Synthesis, Spectroscopic Studies and X-ray Structure of a Palladium(II) Complex of Alfa-Furil Dioxime", J. Coord. Chem., 14, 91., 1985.
18. Sezgin, M., "Sterokimya Ders Notları", 1986.

19. Linstromberg, W. W., "Modern Organik Kimya"(Tercüme). 8.Baskı. Ankara., 1986.
20. Özcan, E., and Mirzaoğlu, R., "Synthesis of Four New Substituted Arylamino-glyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II),and Palladium(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem., 18, 6, 559., 1988.
21. Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihydrocyclopent[f,g] Ace-naphtylene-1,2,Dione Dioxime", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2537, 1983.
22. Green, M., Smith, J., and Tasker, P.A., ",Catalytic Formation of Cyclic Schiff's Bases by Metal Ions. A Template Process", Inorg.Chimica Acta,5, 17, 1971.
23. David, T. M., and Hary, A., Stansbury, J. R., "1,2-Dicarbonyl Derivatives Resuting from the Action of Nitrosyl Chloride on Alcohols".J. Org. Chem., 28, 1673, 1973.
24. Scheinbaum, M.L.,"1,2-Hydroxylamino Oximes and Pyrazine N,N-Dioximes", J. Org. Chem., 35, 2785, 1970.
25. Steinkopf, B., "a-Anilino-a,b-dioksimino-aethan", Der.Deutsch. Chem. Ges., 40, 1639, 1907.
26. Uçan, H. İ., "Değişik Süstitüent ihtiva Eden vic-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin incelenmesi", Doktora Tezi S.Ü.Fen-Ed.Fak.Kimya Böl. Konya, 1989.

27. Grundmann, C., Mini, V., Dean, J. M., "Dicyan-di-N-Oxyd. Leigbig's", Ann. Chem., 687, 191, 1965.
28. Avram, M., and Gh.Mateescu, "Infrared Spectroscopy" New York, Wiley Interscience, 1972.
29. Karataş, İ., and İrez, G., "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II) Salts", Macromolecular Reports, A 30,241, 1993.
30. Karataş, İ., Uçan, H. İ., and İrez, G., "Synthesis of Some Substituted Bis(vic-Dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", Chimica Acta Turcica, 20, 167, 1992.
31. İrez, G., Gedikbey, T., "N-Fenilaminogliksim ile Yeni Bir Nikel Tayini Metodu", S.Ü. Fen-Ed. Fak., Fen Dergisi, sayı 5, 43, 1986.
32. Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H. İ., and Bedük, A. D., "The Synthesis of Some New Bis(1,2-Dioximes) and Their Some Polymeric Metal Complexes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21(6-7), 1031, 1991.
33. Uçan, H.İ., and Mirzaoğlu, R., "Synthesis and complex formation of six new asymmetrical vic-dioximes" Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437, 1990.
34. Sevindir, H. C., and Mirzaoğlu, R., "Synthesis and complex formation of four asymmetrical vic-dioximes" Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 22, 851, 1992.
35. Hüseyinzade, A., and İREZ, G., "Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21 (2), 301, 1991.

36. Hüseyinzade, A., and İrez, G., "Bazı Aminogliksimlerin Pd Komplekslerinin Sentezi", S.Ü. Fen- Ed.Fak.Fen Dergisi, sayı 8, 157, 1988.
37. Tschugaeff, L., "Benzildioxime", Ber. Deusch. Chem. Ges., 40, 3498, 1907.
38. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., "Synthesis and Complexation of 1,2-bis(2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,10,13,7-benzotetra-oxa-azacylopenta-decin-7-yl)glyoxime", J. Chem. Research (S), 146, 1990.
39. Tan, N., "1,2-Asenaftilendion Dioksim'den Bazı Organometalik Bileşiklerin Sentezi ve B₁₂ Modeli Bileşiklerle Karşılaştırılması ",Doktora Tezi, İ.T.Ü. Kimya Bölümü, İstanbul, 1981.
40. Ersöz, M., Yıldız, S., and Pehlivan, E., "Separation of Nucleosides and Nucleic Acid Bases by Ligand-exchange Chromatography Using Co²⁺-and Ni²⁺ Loaded Glyoximated Diaminosporopollenin Derivatives" , Journal of Chromatographic Science, 31, 61, 1993.
41. Pekacar , A., İ., and Özcan , E., Macromolecular Reports , 31 , 651- 661, 1994.
42. Pekacar , A., İ., and Özcan , E., Synth. Reac. Inorg. Met.-Org. Chem., 25, 859 - 868 , 1995.
43. Pekacar. A., İ., and Özcan , E, Macromolecular Reports, 32, 1161-1169, 1995.
44. Mercimek , B., Pekacar , A., İ., and Özcan , E., Synth. Reac. Inorg. Met.-Org. Chem., 25, 1571-1579, 1995.
45. Ponzio, G., Gazz. Chim . ital., 53, 15-19, 1923.

46. Avogadro, L., *Gazz. Chim. ital.*, 53 , 698-707 , 1923.
47. Norman, J. J., Heggie, R. M. , and Larose, J. B., "The synthesis of some substituted 2-oximinoacetophenones ' *Canada J. Chem.*, 40, 1547-1553, 1962.
48. Ponzio, G., "Dioxo-Verbindungen", *Gazz. Chim. ital.*, 57, 137, 1923.
49. Burakevich, J. V., Lore, A. M., and Volpp, G. P., "Phenyglyoxime. Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers", *J. Org. Chem.*, 36, 1-4, 1971.
50. "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie"4th ed, vol.VII. Proger, B. Jochson,P.,Schmidt,P.,and Stern,D. Ed., Springer Verlag, Berlin, pp. 672 - 673, 2an Suppl, F. Richter, Ed., 1948, pp, 601-602, 1925.
51. Pekacar , A. İ., Mercimek , B., and Özcan, E., *Synth. Reac. Inorg. Met . - Org. Chem.*, (Baskıda)