

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ VIC-DİOKSİM LİGANDLAR VE ONLARIN GEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE REDOKS ÖZELLİKLERİ**

Hatice KARA

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2007

Doç. Dr. Eşref TAŞ danışmanlığında, Hatice KARA' nın hazırladığı “Yeni vic-dioksim Ligantlar ve Onların Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Redoks Özellikleri” konulu bu çalışma 13 / 04 / 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç.Dr. Eşref TAŞ

Üye :

Üye :

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 744

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1 Oksimler.....	4
2.1.1. Oksimlerin adlandırılması.....	7
2.1.2. Oksimlerin özellikleri.....	9
2.1.3. Oksimlerin geometrik özellikleri.....	11
2.1.4. Oksimlerin eldesi.....	12
2.1.5. Oksimlerin kullanım yerleri.....	15
2.1.6. Oksimlerin kompleksleri.....	16
2.1.7. Oksimlerin spektroskopik özellikleri.....	21
2.1.8. Oksimlerin reaksiyonları.....	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	26
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	26
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	27
3.2. Yöntem.....	28
3.2.1. Anti-p-tolilkloroglioksim sentezi.....	28
3.2.1.1. İzonitrozometil-p-tolil keton sentezi.....	28
3.2.1.2. p-tolilglioksim sentezi.....	28
3.2.1.3. Anti-p-tolilkloroglioksim sentezi.....	29
3.2.2. N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-p-tolilglioksim (L ₁ H ₂) Sentezi.....	30
3.2.3. L ₁ H ₂ Ligandının komplekslerinin sentezi.....	31
3.2.3.1. L ₁ H ₂ ligandının Ni ile kompleksi [Ni(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O].....	31
3.2.3.2. L ₁ H ₂ ligandının Cu ile kompleksi [Cu(L ₁ H) ₂].....	32
3.2.3.3. L ₁ H ₂ ligandının Co ile kompleksi [Co(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O].....	33
3.2.4. Diklorglioksim sentezi.....	33
3.2.5. N'N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-anti-glioksim (L ₂ H ₂) sentezi.....	35
3.2.6. L ₂ H ₂ ligandının komplekslerinin sentezi.....	36
3.2.6.1. L ₂ H ₂ ligandının Ni ile kompleksi [Ni(L ₂ H) ₂ .2H ₂ O].....	36
3.2.6.2. L ₂ H ₂ ligandının Cu ile kompleksi [Cu(L ₂ H) ₂].....	36
3.2.6.3. L ₂ H ₂ Ligandının Co ile Kompleksi [Co(L ₂ H) ₂ .2H ₂ O].....	37
3.2.7. Ligand ve komplekslerin elektrokimyasal davranışları.....	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	39
4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması.....	39
4.1.1. N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-p-tolilglioksim (L ₁ H ₂).....	39
4.1.2. L ₁ H ₂ Ligandının metal kompleksleri [(L ₁ H) ₂ M].....	41
4.1.3. N,N'(4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-antiglioksim (L ₂ H ₂).....	43
4.1.4. L ₂ H ₂ Ligandının metal kompleksleri [(L ₂ H) ₂ M].....	44
4.1.5. Metal komplekslerin elektrokimyasal davranışları.....	49
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	60

	Sayfa No
EKLER.....	61
ÖZET.....	71
SUMMARY.....	73

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

YENİ VİC-DİOKSİM LİGANTLAR VE ONLARIN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE REDOKS ÖZELLİKLERİ

Hatice KARA

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Eşref TAŞ
Yıl: 2007, Sayfa : 74

Bu çalışmada iki yeni ligand ve onların geçiş metal kompleksleri sentezlendi. Çalışmanın birinci kısmında, yeni bir dioksim, N (4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin) p-tolilglioksim (L_1H_2), anti-p-tolilkloroglioksim ve 4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin'in saf THF'deki reaksiyonuyla hazırlandı. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile metal-ligand oranı 1:2 olan tek çekirdekli kompleksler hazırlandı. Çalışmanın ikinci kısmında, yeni bir dioksim, N'N (4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin) antiglioksim (L_2H_2), dikloroglioksim ve 4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin'in saf THF'deki reaksiyonuyla hazırlandı. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile metal-ligand oranı 1:2 olan tek çekirdekli kompleksler sentezlendi. Komplekslerden Cu kompleksi karedüzlem, Co ve Ni komplekslerinin ise oktahedral yapıda olduğu anlaşılmıştır. Ligand ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında, Elementel Analiz, FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu ve Magnetik Süsseptibilite kullanılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Oksim, Glioksim, Metal Kompleks

ABSTRACT

MSc Thesis

NEW VIC-DIOXIMES AND THEIRS TRANS METALS COMPLEXES OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REDOX FEATURES

Hatice KARA

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Eşref TAŞ

Year: 2007, Page: 74

In this work, two new ligands and their transition metal complexes were synthesized. In the first part of this work, A novel dioxime, N (4-amino 2,2,6,6 tetramethyl piperidine)-p-tolylchloroglyoxime (L_1H_2) was synthesized by reaction of *anti*-p-tolylchloroglyoxime and 4-amino 2,2,6,6 tetramethyl piperidine in absolute THF. Mono nuclear complexes with a metal-ligand ratio of 1:2 were prepared with Ni(II), Cu(II) and Co(II). In the second part of this work, A novel dioxime, N'N (4-amino 2,2,6,6 tetramethyl piperidine) anti-glyoxime (L_2H_2) was prepared by reaction of *anti*-dichloroglyoxime and 4-amino 2,2,6,6 tetramethyl piperidine in absolute THF. Mono nuclear complexes of Ni(II), Cu(II) and Co(II) with metal to ligand ratio of 1:2 were synthesized. It has been observed that the structure of the complex of and Cu(II) were square-planar and Co(II) and Ni(II) complexes was octahedral. To elucidate the structures of the ligand and complexes, elemental analyses, FT-IR, UV-VIS, 1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra and magnetic susceptibility measurements.

KEY WORDS: Oxime, Glyoxime, Metal Complexes

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde gerek maddi gerek manevi her konuda yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Eşref TAŞ'a teőekkürü bir borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında çok emeği geçen Arő. Gör. Mustafa DURGUN' a ve Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Çalıőmamıza maddi olarak destekte bulunan HÜBAK' a, TÜBİTAK'a ve hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. n-bütüldoksım.....	8
Şekil 2.2. Syn-benzaldoksım.....	8
Şekil 2.3. Anti-benzaldoksım.....	8
Şekil 2.4. Syn-p-tolilfenil ketoksım veya anti-fenil-p-tolil ketoksım.....	8
Şekil 2.5. Syn.....	9
Şekil 2.6. Amphi.....	9
Şekil 2.7. Anti.....	9
Şekil 2.8. Dimetilglioksımın hidroklorür tuzu.....	10
Şekil 2.9. Benzildioksımın stereozomerleri.....	12
Şekil 2.10. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları.....	13
Şekil 2.11. Ketiminlerden oksım eldesi.....	13
Şekil 2.12. Nitrolama yöntemiyle oksım eldesi.....	13
Şekil 2.13. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi.....	14
Şekil 2.14. Siyonogen -di-N-oksit ile oksım eldesi.....	15
Şekil 2.15. Monooksım komplekslerinde bağ tipleri.....	17
Şekil 2.16. Dioksımlerde bağ tipleri.....	17
Şekil 2.17. Oksımlerin yapısı.....	18
Şekil 2.18. Vic-dioksım-metal komplekslerinin genel gösterimi.....	19
Şekil 2.19. Vic-dioksımlerin iç kompleks tuzları.....	20
Şekil 2.20. Oksalendiüreamiddioksımın amonyaklı Nikel(II) kompleksi.....	20
Şekil 2.21. Diaminoglioksım Cu(II) kompleksi.....	21
Şekil 3.1. İzonitrozometil-p-tolil ketonun sentezi.....	28
Şekil 3.2. P-tolilglioksımın Sentezi.....	29
Şekil 3.3. Anti-p-tolilkloroglioksımın sentezi.....	29
Şekil 3.4. N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-p-tolil glioksım ligandının sentezi.....	30
Şekil 3.5. Ni(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O kompleksinin yapısı.....	31
Şekil 3.6. Cu(L ₁ H) ₂ kompleksinin yapısı.....	32
Şekil 3.7. Co(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O kompleksinin yapısı.....	33
Şekil 3.8. Dikloroglioksım sentezi.....	34
Şekil 3.9. N ⁷ N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-antiglioksım ligandının sentezi.....	35
Şekil 3.10. Ni(L ₂ H) ₂ .2H ₂ O kompleksinin yapısı.....	36
Şekil 3.11. Cu(L ₂ H) ₂ kompleksinin yapısı.....	36
Şekil 3.12. Co(L ₂ H) ₂ .2H ₂ O kompleksinin yapısı.....	37
Şekil 4.1. (L ₁ H ₂) ligandı.....	39
Şekil 4.2. [(L ₁ H) ₂ Ni.2H ₂ O], [(L ₁ H) ₂ Cu] ve [(L ₁ H) ₂ Co.2H ₂ O] kompleksleri.....	41
Şekil 4.3. (L ₂ H ₂) ligandı.....	43
Şekil 4.4. [(L ₂ H) ₂ Ni.2H ₂ O], [(L ₂ H) ₂ Cu] ve [(L ₂ H) ₂ Co.2H ₂ O] kompleksleri.....	44
Şekil 4.5. [(L ₁ H) ₂ Ni.2H ₂ O] kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı:100 mV/s, denge zamanı: 10 s. elektrolit: 4-Bu ₄ NCIO ₄	50
Şekil 4.6. [(L ₁ H) ₂ Ni.2H ₂ O] kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı:100 mV/s, denge zamanı: 10 s. elektrolit: 4-Bu ₄ NCIO ₄	50
Şekil 4.7. [(L ₂ H) ₂ Cu] kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı:100 mV/s, denge zamanı: 10 s. elektrolit: 4-Bu ₄ NCIO ₄	51
Şekil 4.8. [(L ₁ H) ₂ Co.2H ₂ O] kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı:250 mV/s, denge zamanı: 10 s. elektrolit: 4-Bu ₄ NCIO ₄	52
Şekil 4.9. [(L ₂ H) ₂ Co.2H ₂ O] kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı:100 mV/s, denge zamanı: 10 s. elektrolit: 4-Bu ₄ NCIO ₄	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Sentezlenen Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, verimleri, renkleri, bozunma noktaları, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları.....	47
Çizelge 4.2. Sentezlenen ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları	48
Çizelge 4.3. Sentezlenen ligand ve komplekslerin UV-Vis değerleri	48
Çizelge 4.3. Sentezlenen ligand ve komplekslerin voltammetrik verileri.....	49

SİMGELER DİZİNİ

THF	Tetra Hidro Furan
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMGH	Dimetil Glioksim
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi
B.M.	Bohr Magnetomu
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
NH ₂ OH.HCl	Hidroksilamin Hidroklorür
DMF	Dimetilformamit
C.V	Cyclic (Dönüşümlü) Voltametri
TBAP	n-tetrabutil amonyumperklorat

1. GİRİŞ

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

Kimya bilim dalında kinetik stereokimyasal çalışmalar, reaksiyon mekanizmalarının detaylı şekilde araştırılmasında en iyi metotlar olarak saptanmış olsa da kesin bilgilere bu yollarla ulaşmak mümkün olmamaktadır. Bu mekanizmalar deneysel olarak ele geçen bulgular yardımıyla tasarlanan teorileri açıklayıcı niteliktedir. Diğer teoriler gibi, mekanizmalar da yeni kavramlar ortaya çıkarmış ve bilimin çeşitli dallarında nedeni bulunamamış birtakım olaylara ışık tutmuştur. Yine de reaksiyon mekanizmalarına olan yaklaşımlar, kimya da sistematigi anlamak için önemli adımlardan biridir. İşte bu durumda kimyanın hızla gelişen koordinasyon kimyası adını alan yeni bir dalı devreye girerek birçok soruya cevap getirmiştir (Basolo ve Pearson, 1967).

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

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

Koordinasyon bileşiklerin endüstride önemli kullanım yerleri vardır. Katalizörlerin endüstrideki önemi çok iyi bilinmektedir. Koordinasyon bileşikleri bu sahaya katkısı oldukça fazladır. Endüstride uygulanan birçok katalizör esas itibariyle koordinasyon bileşimidir. Örneğin Zeigler-Natta katalizörü alüminyum ve titan

komplekslerinden oluşur ve düşük baskı etilen polimerizasyonu bu katalizör ile gerçekleşmektedir. Bazı kompleksler pigment olarak etkilidir ve önemli kullanım alanları bulunmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerde önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır. Bu çalışmalar daha çok biyoorganik kimya bilim dalı kapsamına girmektedir. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde hep koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur (Fiuza ve ark., 2006; Dyson ve Sava, 2006).

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

Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan doğrudan metale bağlı olan atoma d6n6r atom adı verilir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle ge6iç elementleridir.

D6n6r atomlara sahip molek6llerin ge6iç metalleriyle meydana getirdikleri komplekslerin, boyar madde ve ila6 kimyası gibi pek 6ok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin 6nemini artırmıştır (Bekaroğlu, 1972). Biyolojik mekanizmalarda 6nemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını a6ıklamak da model bileşik olarak, kobalt atomu ile kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-dioksim bileşikleri 6zerindeki 6alışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Chakravorty, 1974). Pek 6ok organik reaksiyonda, metal iyonlarının y6nlendirme etkisi dolayısıyla, başka şekilde elde edilmesi m6mk6n olmayan veya

çok düşük verimle elde edilebilen bir çok heterosiklik bileşimin elde edilmesini mümkün kılmıştır (Candlin ve ark., 1968; Peng ve ark., 1978).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Oksimler

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

Geçiş metaller ile oksimlerin meydana getirmiş olduğu bileşikler ilk olarak Tschugaeff tarafından 1905 yılında hazırlanmış olup, günümüze kadar birçok bileşik yapılmıştır (Burakevich ve ark., 1971).

Dioksim ligandları ile geçiş metal komplekslerinin kimyası iyi çalışılmakta ve birçok incelemenin de konusu olmaktadır (Chakravorty, 1974; Thomas ve Underhill, 1972). Visinal dioksimler örneğin; B₁₂ vitaminin indirgenme bio işlevini gören bir model bileşik olarak epeyce ilgi çekmektedir (Hughes, 1981; Dolpin, 1982). MN₄ şeklinde bir çekirdek yapıda olan koordinasyon bileşiklerinin öneminden dolayı vic-dioksim kompleksleri fazlaca incelenmektedir. Diamino glioksimlerin kristal yapıları 1889 yılında bilinmesine rağmen ancak 1963 yılında tanımlanabilmiştir (Ungnade ve ark., 1963) Geçiş metalleriyle kombine olan polimerik maddelere ilginin arttığı apaçıktır. Polimerik metal kompleksleri ilginç ve önemli karakteristik özellikler gösterir. Özellikle kataliz, yarı-iletkenler, ısıya

dayanıklı maddeler ve gaz ayırıcıları alanlarında çok çalışılmaktadır (Bajapai ve ark., 1983).

Oksim ligantlarının değişik geometrileri ve substituentlerindeki düzen nedeniyle bu ligandlar üzerinde genişçe çalışılmaktadır. Ayrıca oksimler analitiksel belirteç göreviyle birlikte, kimyasal işlemlerde de katalizör olarak da kullanılır. Bununla birlikte dioksim ligandları geçiş metal ve başka iyonlar için başarılı bir sıralayıcı madde özelliğine de sahiptir (Languri ve ark., 2001).

Visinal dioksim metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının ilk çalışma alanı olup, geçmiş yüzyıl boyunca geniş bir şekilde üzerinde araştırmalar yapılmıştır (Tschugaeff, 1905). O zamandan günümüze bir çok yalancı makrosiklik ve BF_2^+ -köprü oksimler sentezlenmiştir (Gök, 1996). Son zamanlarda metal içeren oksim kompleksleri tıpta kullanılmasıyla birlikte, Teknetium(V) ve Bakır(II)'nin oksimlerle oluşturduğu kompleksler yaygın olarak beyinsel ve iç kalp zarını görüntüleyen madde olarak da kullanılır (John ve ark., 1994).

Paping ve arkadaşları; kafurkinon (Paping ve ark., 1982), nopinonkinon dioksimler (Paping ve ark.,1983), halkalı trioksimler, 2,1,3-benzo okzadiazol oksimler (Paping ve ark, 1983), uzun zincirli alifatik dioksimler (Paping ve ark., 1984) kullanarak sulu çözeltilerden Nikel(II) ve Bakır(II)'nin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Bu bilim adamları, alifatik dioksimler yerine kafurkinon ve nopinonkinon dioksimler kullandıkları zaman daha yüksek ekstraksiyon hızlarından dolayı, ekstraksiyon için daha uygun olduğunu bulmuşlardır. Fakat, nikelin bakır üzerindeki seçiciliği kaybolmuştur. Ayrıca, Paping ve arkadaşları Nikel(II) ve Bakır(II)'nin ekstraksiyonu için trioksimlerin kullanımı, dioksimlerle kıyaslandığında herhangi bir ilerleme göstermemiş olduğunu söylediler.

d^8 -geçiş metal kompleksleri ile dioksimlerin meydana getirdiği kompleksler kare düzlem konfigürasyonuna sahiptir ve düz zincirlerin oluşumu sırasında komşu moleküller arasında güçlü bir metal-metal etkileşimi olur (Thomas ve Underhill, 1972). Bunların bir boyutlu delokalize elektron davranışına sahip olması metal-zincir

yapısı tarafından güçlü bir şekilde idare edildiği için zincir bileşeninin değişikliği ürünün eşsiz elektronik özelliklerine büyük katkı yapar (Kamata ve ark., 1995)

Kobalt oksimler üzerinde kapsamlı çalışmalar 1960'lı yıllarda Co(DMGH)₂'nin corrin halka sisteminin doğal olarak oluşumu için sübstituent olarak kullanılmasıyla başlar. Fe(DMGH)₂ komplekslerinin birkaç çalışması nispeten 1960'lı yıllarda yapıldı (Pratt, 1972; Schrauzer, 1976). Schrauzer, BF₃ ile Ni(DMGH)₂'nin reaksiyonunda köprü oksimlerin borlanması sonucu Ni(DMGBF₂)₂ meydana geldiğini belirtmiştir (Schrauzer, 1976). Co(II) ve Co(III)'nin diaminogliksim ile oluşturduğu maddelerin single kristal yapı analizleri, bazı yeni ve alışılmamış özellikler göstermişlerdir (Sevindir, 2000). Dialkil veya diarilgliksimler ve ditiyogliksimlerin Co(II) kompleksleri, Oktahedral Co(III) bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilebilir. Fakat bu kompleksler diaminogliksim türevleri ile meydana gelmişse, bu indirgenme esnasında bozulurlar (Sevindir, 2001).

Oksimler ve onların metal kompleksleri potansiyel uygulamalarda, reaktiflik örneklerinde ve onların zengin fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, tıpta (Blower, 1998), biyo organik sistemlerde (Volkert ve Hoffman, 1999), katalizde (Mitchell, 1979), elektrokimyasal ve algılayıcı (Bakır, 1999) alanında meydana gelen önemli kimyasal işlemlerde büyük ilgiye sahiptir. Vic-dioksime ligandları ile oluşturulan komplekslerin kararlılığından dolayı, B₁₂ vitamini için model bulmak ve iz metal analizleri gibi değişik amaçlar için kullanılır. Ayrıca bu tür komplekslerin redoks özelliklerinin de incelenmesi değişik teknolojik uygulamalar için de büyük ilgi çekmektedir.

Polimerik amidoksimler UO₂(VI), Cu (II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) gibi metal iyonlara karşı yüksek kompleksleşme ilgisi göstermektedirler. MN₄ yapısında olan vic-dioksime bileşiklerinin sentetik kimyası öncelikle incelenmektedir. Bu ligandların bir çoğu esas olarak vic-dioksime grupların yoluyla koordine olurlar.

1,3-Dioxolan polimer gruplarını içeren oksimler yarı-iletken davranış gösterirken, 1,3-Dioxolan gruplarını içeren oksimlerde çözücü, katılma maddeleri ve

korrozyonu geciktirici madde olarak kullanılır. Polimer ve karışık polimer içeren 1,3-dioxolan gruplar ayrıca herbisit ve parfüm sanayinde de kullanılır.

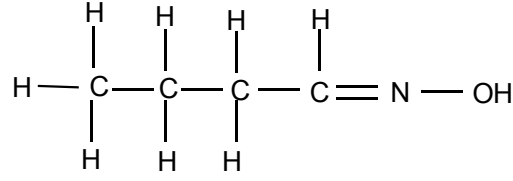
Gök; dört aza veya diaza-ditiyo gruplarını içeren bazı ligantlar sentezlemiş ve bunların üç çekirdekli komplekslerinin formunu göstermiştir. Gök ve diğer bilim adamları ayrıca dioksim gruplarına bağlı aza bileşiklerine daha az benzeyen bileşikler sentezlemişlerdir (Çukurovalı ve Taş, 1999). Vic-dioksimlerle geçiş metallerin meydana getirdiği komplekslerin olağanüstü kararlılıkları ve eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yapının düzlemsel olmasına katkı yapar ve buda H-bağları tarafından kararlı kılınmıştır.

Ni (II) ile mono oksimler olarak koordine olan oksim sentezini ve kompleksleşme karakteristiğini açıklamışlardır. Onlar Infrared (IR) ve yansıma spektra yoluyla bu bileşikleri incelemişlerdir (Panja ve ark., 1991). Mohan ve arkadaşları; bazı başka Ni (II) tuzları ile mono oksim kompleksleri üzerinde çalışmalar yapmışlar ve bu kompleksleri karakterize etmişler (Mohan ve Kumar, 1985) Bouet; üç yeni β -furfuraldoksimler ve bunların Cd (II) ile olan komplekslerini hazırlamıştır. Bunları da IR ve NMR cihazları ile incelemiştir (Bouet, 1986).

Dioksim ligandları, bir oksim protonunun ayrılması yoluyla nötral dioksimler ya da mono anyonik dioksimler metal iyonlara koordine olarak meydana gelirler. Dioksim ligandlarının koordinasyon kimyası, genellikle 3d orbitallerine sahip metal iyonlar üzerinde çalışırken, Ruteniyum'un dioksim kimyası üzerinde pek fazla çalışılmamıştır (Das ve ark., 2001).

2.1.1. Oksimlerin adlandırılması

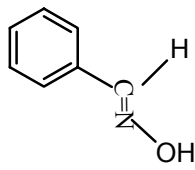
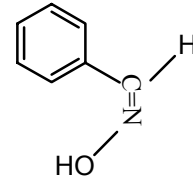
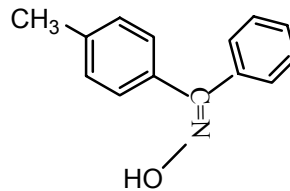
“Oksim” ismi, oksi-imin isminin kısaltılmasıyla elde edilir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna “oksım” kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksım, n-bütildoksım (Şekil 2.1) vb.



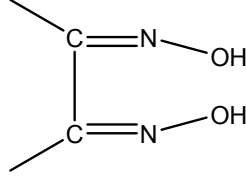
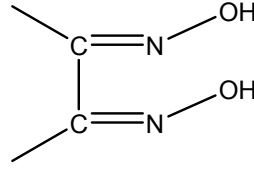
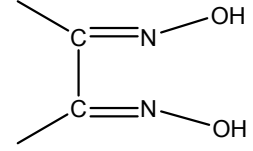
Şekil 2.1. n-bütüldoksım

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

Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğunda konfigürasyon *anti* formundadır. Şekil 2.2.'de *syn*-, Şekil 2.3.'de *anti*-benzaldoksım gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksım grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan sübstütüentlerin yerine göre seçilir. Şekil 2.4.'de *syn*-p-tolilfenil ketoksım veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksımı belirtmektedir.

Şekil 2.2. *Syn*-benzaldoksımŞekil 2.3. *Anti*-benzaldoksımŞekil 2.4. *syn*-p-tolilfenil ketoksım veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksım

α -dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir. (Şekil 2.5., Şekil 2.6. ve Şekil 2.7.) sırasıyla *syn*-, *amphi*- ve *anti*- formlarını göstermektedir.

Şekil 2.5. *Syn*-Şekil 2.6. *Amphi*-Şekil 2.7. *Anti*-

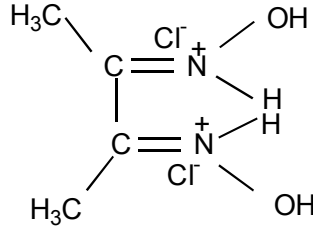
Genellikle oksim konfigürasyonlarında *anti*-formu, *amphi*-formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görülür. Oksim stereoisomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. *Amphi* ve *syn* formları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben *anti*-formuna dönüşebilmektedirler (Gök, 1980).

Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı form olan *anti*-formu izole edilebilmiştir (Bekaroğlu, 1990). *Anti*-formlarda erime noktaları, *amphi*- ve *syn*- formlarına göre daha yüksektir. Örneğin; benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde *anti*-benzildioksim için 273 °C, *syn*-benzildioksim için 206 °C, *amphi*-benzildioksim için 166 °C olarak bulunmuştur. Karbon atomuna asimetrik grupların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine de neden olur. Örneğin; *anti*-formlar, *amphi*-formlara göre daha asidiktir.

2.1.2. Oksimlerin özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, orta derecede eriyen katı maddelerdir. Suda bir dereceye kadar çözünürler. Oksimler içerisinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucudur.

Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünürler ve H₂O ile çökerler. α-Dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. Glioksimde pKa = 10,7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler. Amid oksimlerde, molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir (Gök ve Bekaroğlu, 1981). Oksimler, çift bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterirler. Hidroksil grubu amin grubundan 10 kat daha az baziktir. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 2.8'de DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Dimetilglioksimin hidroklorür tuzu

Oksimlerin IR spektrumlarında; 3600-3400 cm⁻¹'de O-H gerilimi, 1600-1665 cm⁻¹'de C=N gerilme absorpsiyonu, 940-885 cm⁻¹'de N-O gerilme absorpsiyon bandları çıkmaktadır (Gök ve Bekaroğlu, 1981; Tan ve Bekaroğlu, 1983).

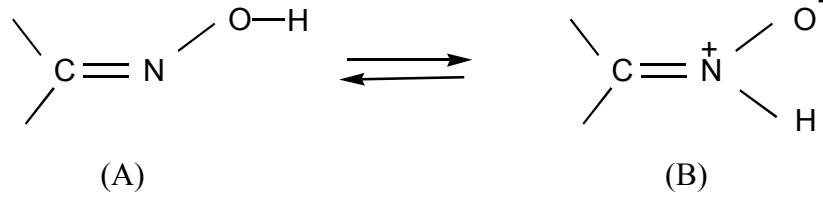
Vic-dioksimlerde O-H gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme titreşimleri, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur (Gök ve Özcan, 1991; Avram ve Mateescu, 1966; Panja ve ark., 1991). Kloroglioksim, dikloroglioksimler ve *p*-tolilkloroglioksim (Chakravorty, 1974) ve metal kompleksleri, yüzyıla yaklaşan bir süredir ilgi odağı olmuştur. Gerek bazı komplekslerin biyolojik sistemlerle olan ilişkisi, gerekse anti-dioksimlerin analitik amaçla kullanılabilirliği ilginin canlı kalışının sebepleridir.

Dimetilglioksimin B₁₂ vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabileceği anlaşıldıktan sonra vic-dioksimlere olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu oksimin Co (III) kompleksi ilk defa 1905 yılında Tschugaeff tarafından izole edilmiş, daha sonra yapılan çalışmalarda oktahedral yapıdaki bu komplekslerin dimetilglioksim molekülündeki dört azota ilavetten eksenel doğrultuda bir ligand (piridin, trifenil, fosfin vs.) ve bir halojen ile koordinasyon bağı oluşturduğu anlaşılmıştır (Taş ve Çukurovalı, 1999; Gül ve Bekaroğlu, 1983).

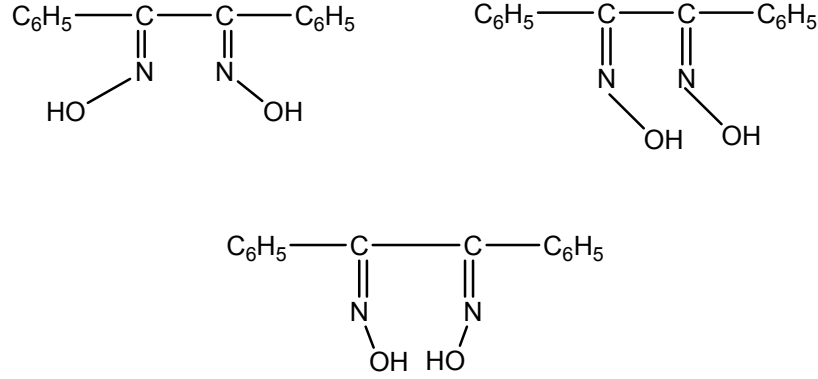
Farklı donör grupların monoksim, vic-dioksim, amino glioksim, p-tolilglioksim ve fenil glioksimler üzerindeki etkileri incelemek amacıyla değişik ligandlar sentezlenmiş ve bunların metal kompleksleri izole edilmiştir (Taş ve ark., 1998; Kasumov ve ark., 2001).

2.1.3. Oksimlerin geometrik izomerleri

Oksimler, şekilde görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması Şekil B'nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Oksimler, çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterilirler. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzil dioksimin stereoizomeri için bu özellik Şekil 2.9.'da gösterilmiştir.

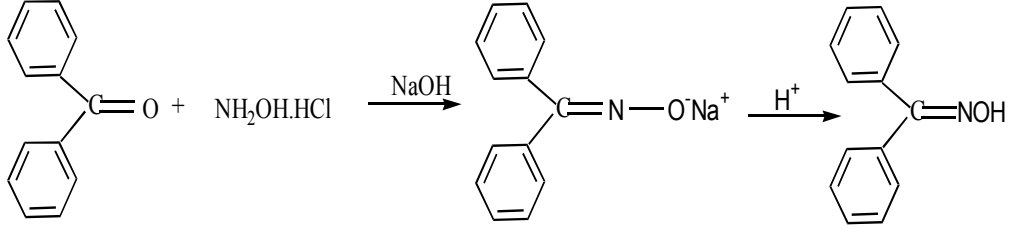
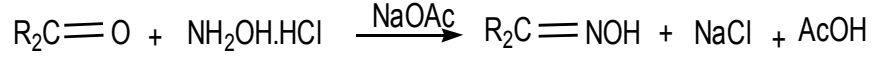


Şekil 2.9. Benzildioksimin stereoizomerleri

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

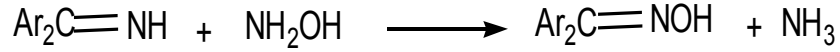
2.1.4. Oksimlerin eldesi

Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan: Eskiden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 2.10.'da gösterilmektedir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır.



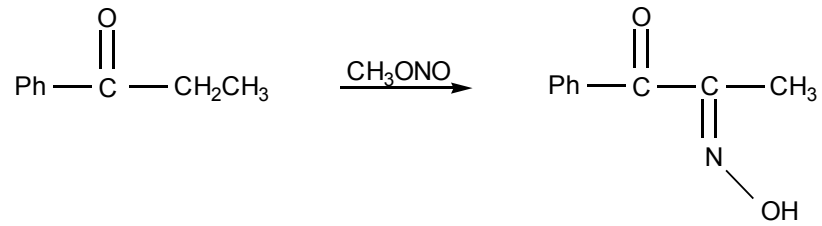
Şekil 2.10. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları

Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan: Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Kurtoğlu, 1999) (Şekil 2.11)



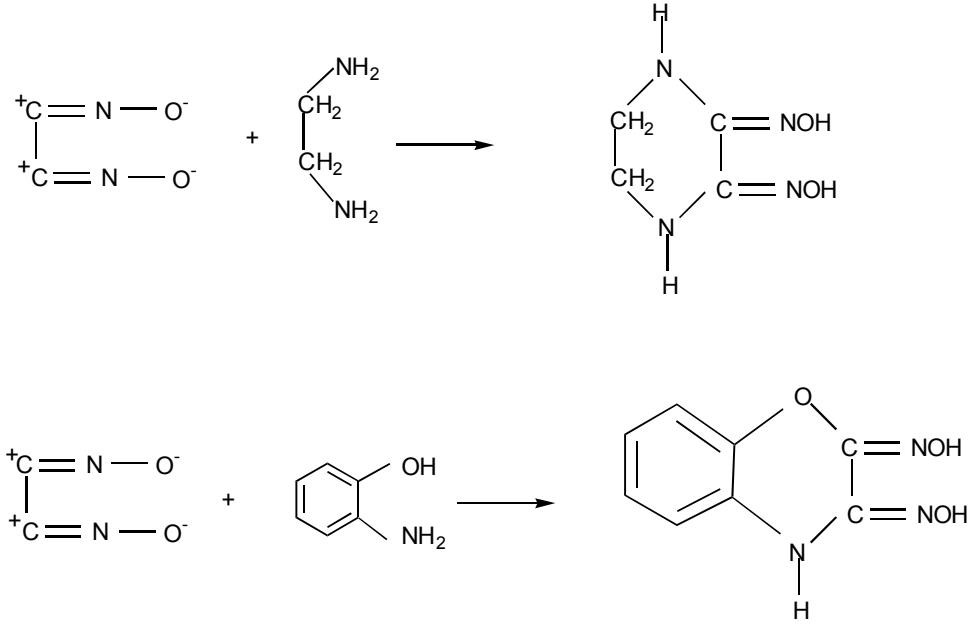
Şekil 2.11. Ketiminlerden oksim eldesi

Nitrolama yöntemiyle: Şekil 2.12.'de gösterilen bu yolla ketonlardan α -ketoksim'lerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 2.12. Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi

Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden: İndirgenme işleminde kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 2.13'te gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Siyonogen-di-N-oksit ile oksim eldesi

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

2.1.5. Oksimlerin kullanım yerleri

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda kullanılmaktadır.

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

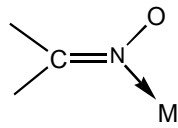
hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik 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. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın bir çok 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. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır (Fesenden ve Fesenden, 1993).

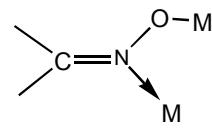
2.1.6. Oksimlerin kompleksleri

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

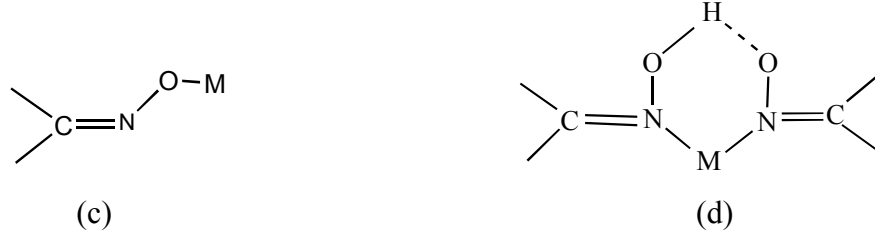
Mono oksimlerde, ligand olarak davranan oksim grubunun azot yada oksijen üzerinden veya her iki atom üzerinden bağ yapması sonucu değişik dört olasılıkla kompleks oluşturdukları bilinmektedir (Chakravorty, 1974).



(a)

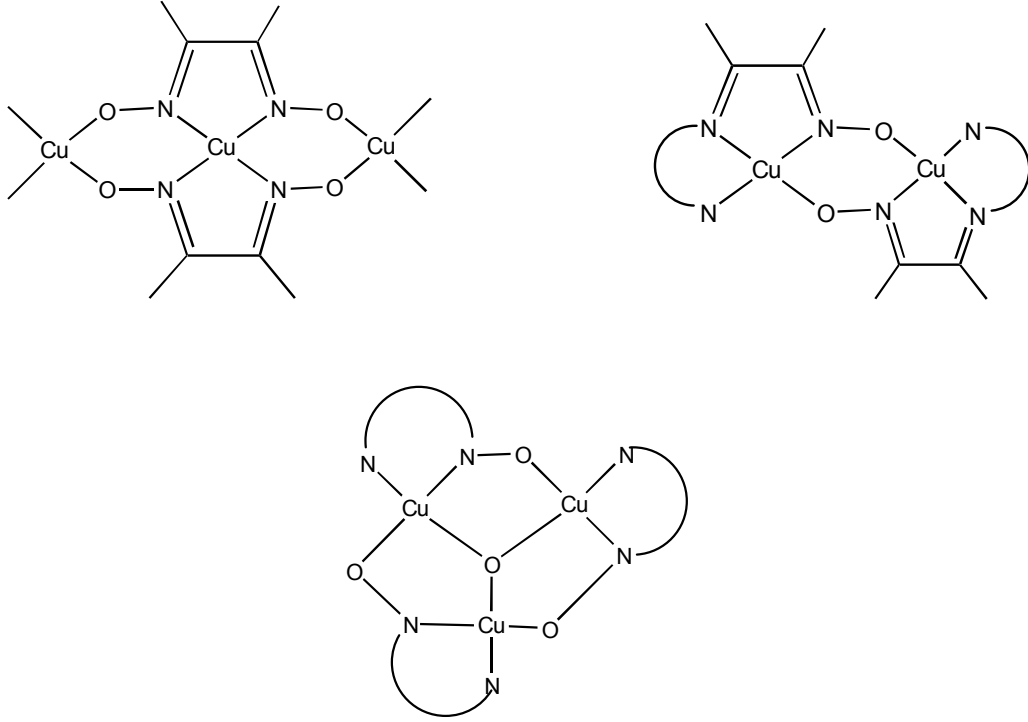


(b)



Şekil 2.15. Monooksim komplekslerinde bağ tipleri

Dioksimlerde ise oksimato grubu ($=\text{N}-\text{O}^-$), iki metal iyonu arasında azot ve deprotonize oksijen üzerinde köprü oluşturarak bi ve trinükleer kompleksler vermektedir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Dioksimlerde bağ tipleri

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

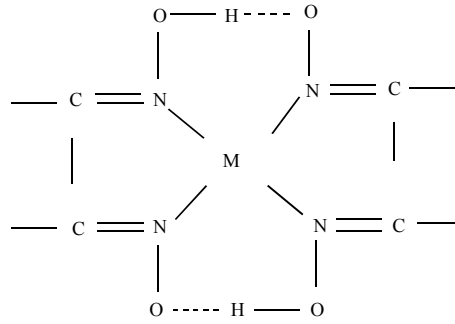
Geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 2.16'da görüldüğü gibidir. sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir.



Şekil 2.17. Oksimlerin yapısı

Geçiş metalleri bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumunu sağlar. Oksimlerin stereokimyası, 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 kararlıdır. 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.

Syn konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin geçiş metalleri ile kompleks bileşik vermediği sanılıyordu. Son yıllarda *syn* konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin de kompleks bileşikleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır. Günümüzde birçok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ray yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genellikle (Şekil 2.17) metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir. Oluşan moleküller arası polar hidrojen köprüleri, kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller.

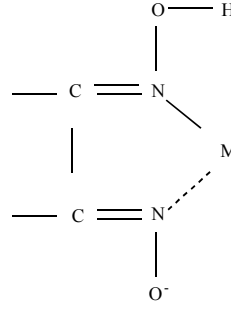


Şekil 2.18. Vic-dioksim-metal komplekslerinin genel gösterimi

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık X-ray difraksiyon analizi ile 2.44 Å olarak bulunmuştur. Bu tür kompleks yapısındaki C=N ve N-O bağ uzunlukları sırayla 1.30 Å ve 1.34 Å dolayında sabit olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluklarının kompleks oluşumu sonucunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise değişmediği gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesine, C=N bağına ait frekansın da önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. Anti dioksim komplekslerine H köprüsü oluşumu nedeniyle, ¹H-NMR spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar. Kare düzlemsel vic-dioksim komplekslerinde molekül içi hidrojen köprü bağının (O...O) uzunluğu 2.4 Å – 2.67 Å arasında değişmektedir. Bu uzaklık 2.5 Å ‘nın altında olduğunda hidrojen atomu, iki oksijen atomu arasında tam ortada bulunmaktadır. Mesafe 2.5 Å’ın üzerinde ise hidrojen, oksijen atomlarından birine daha yakın olacak şekilde bulunur. Hidrojen köprü bağının uzunluğu metalik atomik çapına göre değişmektedir. Örneğin; uzaklık Ni < Pd < Pt sırasına göre artmaktadır.

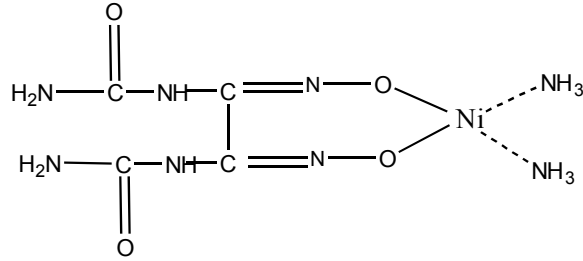
Vic-dioksimler geçiş metalleriyle N ve O atomları üzerinden koordinasyona girdiklerinde koordinasyona katılmayan -OH grubu serbest ligandlarınkine yakın bir kayma gösterir. Bu tür kompleksler genellikle *amphi* dioksimlerde gözlenir.

Vic-dioksimlerin metallerle iç kompleks tuzları oluşumu sırasında Şekil 2.18.’de gösterildiği gibi oksim gruplarından biri asidik, diğeri bazik karakter göster.



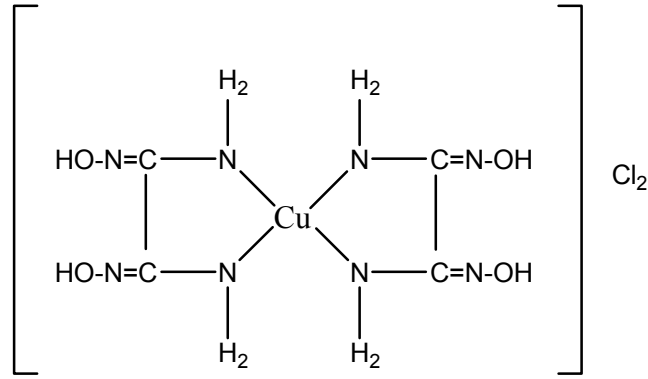
Şekil 2.19. Vic-dioksimerin iç kompleks tuzları

Ancak kompleks oluşumu sırasında N-M bağı yerine O-M bağının oluşması durumunda bu kural geçerli değildir. Örneğin; oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı Nikel(II) komplekslerinin yapısı bu kurala uymaz (Şekil 2.19.).



Şekil 2.20. Oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı Nikel (II) kompleksi

Diaminogliksim ligandında oksim grubunun yanı sıra $-NH_2$ gruplarından donör karakterli atom içermesi, bu bileşiğin bakırla oksim azotu üzerinden değil, amino azotu üzerinden koordinasyona girmesine sebep olur. Şekil 2.20'de gösterildiği gibi bir tetraamin bakır tuzu olması, bu bileşiğin çok kararlı olmasını sağlar.



Şekil 2.21. Diaminogliksim Cu(II) kompleksi

2.1.7. Oksimlerin spektroskopik özellikleri

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

Aldoksimler ve ketoksimler için IR spektroskopisindeki karakteristik bandlar $3300\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{OH})$, $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{C}=\text{N})$, $1000\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{N-O})$ titreşimlerine aittir. Seyreltik çözelti halinde IR spektrumu alındığında oksimin (O-H) grubuna ait gerilme titreşimleri O-H grubunun serbest olması sebebiyle $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Vic-dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür (Şekil 2.5, 2.6, 2.7). Örneğin; anti-dioksimlerde (OH) grupları birbirlerine zıt doğrultularda yönlendirilmişlerdir ve amfi-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunmaktadırlar (Avram ve Mateescu, 1972).

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

Vic-dioksimlerde $\nu(\text{N-O})$ bandı $970\text{-}925\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimlerde 952 cm^{-1} , *anti*-klorglioksimlerde 978 cm^{-1} , *anti*-diklorglioksimlerde 1000 cm^{-1} dir (Avram ve ark., 1957).

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

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

Glioksimler alkol, su gibi çözücülerde $230\text{ m}\mu$ civarında tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH'ına bağlıdır. Eğer $\text{pH}=7$ den büyükse $230\text{ m}\mu$ 'daki molar absorptivite azalır ve $280\text{ m}\mu$ 'da yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır. Ayrıca *amphi*-kloroglioksim asitle muamele edilirse *anti*-formuna dönüşmektedir (Boyer ve ark., 1957).

Oksimlerin *s-cis* formları genellikle aynı dalga boyunda *s-trans* formuna göre daha az intensite gösterirler (Ungnade ve Kissinger, 1963). Yalnızca metil glioksimler, glioksimlere nazaran daha düşük dalga boylarında absorpsiyon yaparlar.

Alkil süstitüe glioksimler 0.1 N NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında dayanıklıdır, fakat bu durum zamana bağlı olarak değişir. Anti-kloroglioksim durumunda bu değişiklik intensitedeki küçük bir değişikliklerle kendini gösterir. Fakat

amfi izomer halinde tüm spektrum hemen hemen bütünüyle değişir. 2.5 saat sonunda anti-klorogliksim spektrumuyla aynı hale gelir. 0.1 N NaOH çözeltisindeki anti-klorogliksim intensitesi zamana bağlı olarak yavaşça azalan bir spektrum verir (Steinkopf ve Jurgens, 1911).

2.1.8. Oksimlerin reaksiyonları

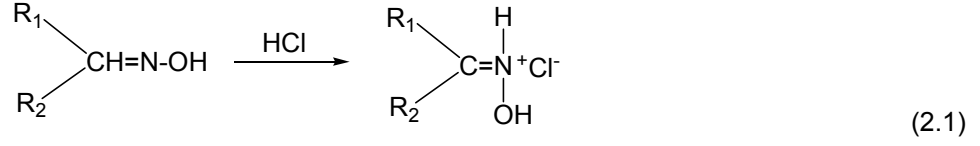
Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıpta bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir.

Oksimlerin en bilinen reaksiyonlarından biri Beckman dönüşümüdür. Burada ketoksimler asitler ile etkileştirilerek amide dönüşürler. Beckman çevrilmesinde en çok sülfat asit, polifosforik asit ve fosfor pentaklorür gibi maddeler reaktif olarak kullanılırlar.

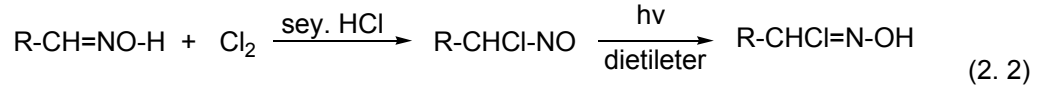
Oksimlerin diğer önemli reaksiyonları ketonlara hidroliz olabilmeleri, amin ve hidroksilamin türevlerine indirgenebilmeleri ile nitro bileşiklerine yükseltgenebilmeleridir. Oksimler çoğu kez heterosiklik bileşiklerin sentezi için başlangıç maddeleri olarak kullanılırlar ve burada oluşan reaksiyonlar doğrudan doğruya çift bağa katılma reaksiyonlarıdır. Oksimlerin diğer bir ilginç reaksiyonu da aminlerle kondenzasyona girerek hidroksilamin eliminasyonu ile bir Schiff bazı oluşturmalarıdır. Bu reaksiyon özellikle aynı molekül üzerinde bulunan bir oksim ve bir amin arasında meydana geldiğinde yeni halka yapıları ortaya çıkmaktadır. Kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve bunun sonucunda farklı geometrik izomerleşme gösterirler.

Oksimlerin birçok reaksiyonları vardır. Önemli reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

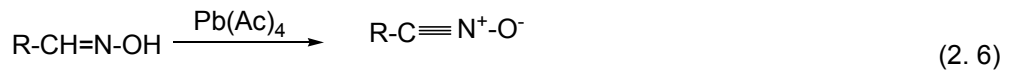
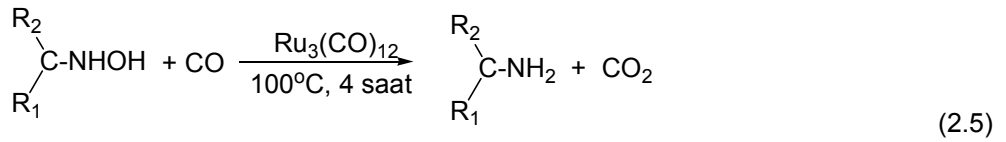
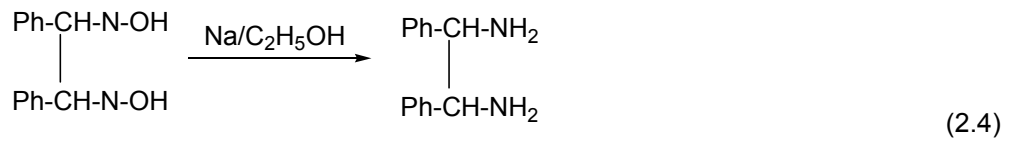
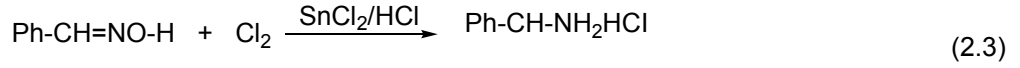
Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler(Gök, 1981). Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar, *syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile *anti*-izomerlerine dönüşür (Eşitilik 2.1).

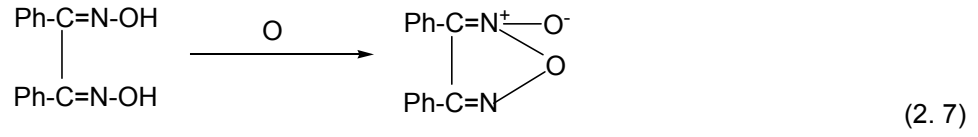


Aldoksimlerin normal klorlanmasından kloronitrozo bileşiği (Gök, 1981) üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit türevleri elde edilir (Eşitilik 2.2).



Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *Vic*-dioksimlerde kolayca diaminlere indirgenebilir (Gök, 1981) (Eşitilik 2.3 ve 2.4). Ayrıca Rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde ketoksim, ketiminlere indirgenir (Eşitilik 2.5).





Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oksitlendiğinde nitril oksitleri verir (Eşitilik 2.6). *Vic*-dioksimler ise oksitlendiklerinde furoksanları verirler (Eşitilik 2.7).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Soğutucu olarak kriyostat, su buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- 0.1 ile 1 ml arasında otomatik pipet ve pipet uçları.
- UV spektroskopisi için Quartz Küvetler.
- Azot gazı.
- Manyetik susseptibilite ölçümleri için ölçüm tüpleri
- Dönüşümlü voltametri için elektrotlar

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Tez çalışmasında kullanılan bütün aminler orjinaldir.
- Metal klorürleri; [CuCl₂.2H₂O, CoCl₂.6H₂O, NiCl₂.6H₂O]
- 4-metil-*p*-tolil keton, Asetefenon, Hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl), Sodyum metali, n-bütil nitrit, DMF, DMSO, Hekzan, Aseton, Etanol, Metanol, Sodyum hidroksit, Kloralhidrat, Glioksal, Sodyum karbonat, Dietileter, Asetik asit ve Kloroform.
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich Firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran çözücüsü sodyum metali ile kurutulmuş kullanılmıştır.
- Dönüşümlü Voltametri için destek elektrolit olarak n-tetrabutil amonyumperklorat (n-Bu₄NCIO₄) kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

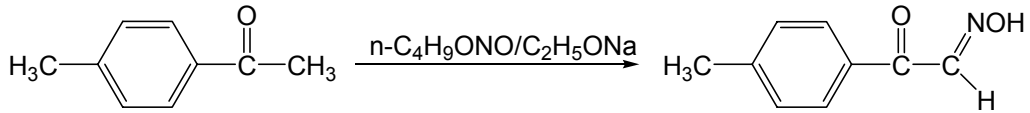
- **pH Metre:** Hanna Instruments HI 8314 pH meter.
- **¹H NMR :** BRUKER 300 MHz Ultrashield TM NMR Spektrometre İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **¹³C NMR:** BRUKER 300 MHz Ultrashield TM NMR Spektrometre İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Elmer Lambda 25 Uv- Vis Spektrofotometre.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S.
- **CV:** EcoChemie Autolab-12 elektokimyasal Analizörü

3.2. Yöntem

3.2.1. Anti-*p*-tolilklorogliksim sentezi

3.2.1.1. İzonitrozometil-*p*-tolil keton sentezi

İzonitrozometil-*p*-tolil keton literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzingen ve Titzman., 1952).

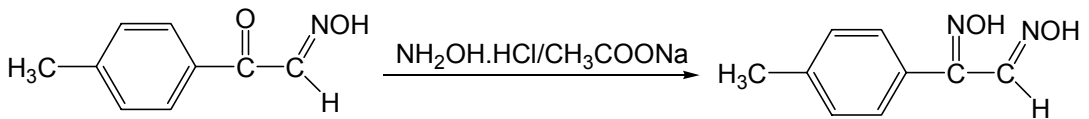


Şekil 3.1. İzonitrozometil-*p*-tolil ketonun sentezi

8.12 g (0.352 mol) sodyum metali 400 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık < -5 °C olacak şekilde kriyostat ile dışardan soğutulup karıştırılarak, 31.76 g (0.308 mol) n-butilnitrit eklendi. Daha sonra damla damla 30-35 dakika süreyle 41.32 g (0.308 mol) 4-metil-*p*-tolil keton damlatıldı. 20-25 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, bu karışım oda sıcaklığına gelene kadar karıştırmaya devam edildi ve iki gün dinlenmeye bırakıldı. Oluşan kırmızı-sarı kristaller süzülerek eterle birkaç kez yıkandıktan sonra, az miktarda su ile çözüldü. Çözelti, asetik asit ile asitlendirildiğinde oluşan çökelekler süzüldü ve bol su ile yıkandı. Daha sonra madde etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Bu madde etanol, DMSO, DMF ve piridinde çözüldü. CCl₄, CHCl₃ de az çözünür. Suda çözünmez. Verim: %65, E.N:108 °C.

3.2.1.2. *p*-tolilgliksim sentezi

p-tolilgliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzingen ve Titzman, 1952).

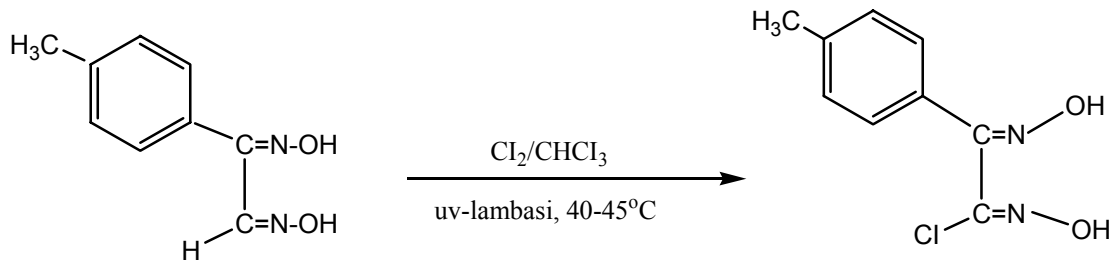


Şekil 3.2. *p*-tolilgliksimin sentezi

10.53 g (0.151 mol) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 21.61 g (0.151 mol) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine, 25.0 g (0,151 mol) izonitrozometil-*p*-tolil ketonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak, karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözeltinin yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. *P*-tolilglioksim; etanol, DMSO, DMF’de çözünür; CCl₄ ve CHCl₃’te az çözünür ve suda çözünmez. Verim: %75, E.N:193 °C.

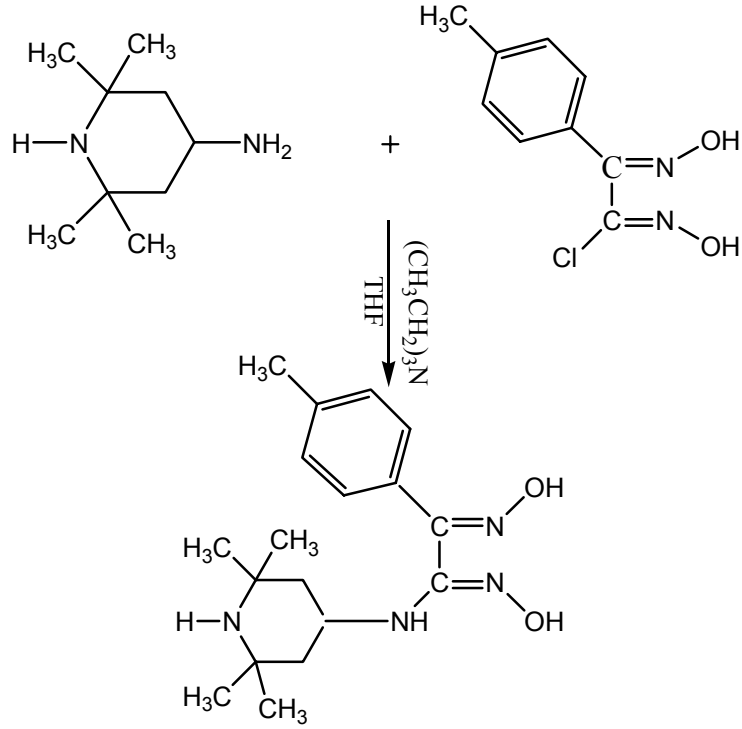
3.2.1.3. Anti-*p*-tolilkloroglioksim sentezi

Anti-*p*-tolilkloroglioksim bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı (Britzingen ve Titzman, 1952).



Şekil 3.3. Anti-*p*-tolilkloroglioksimin sentezi

10.0 g *p*-tolilglioksim kristalleri havanda iyice öğütülerek 100 ml kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek, yarım saat güneş ışığı altında, kuru Cl₂ gazı geçirildi. Yavaş yavaş *p*-tolilglioksim kirli beyaz renge dönmeye başladı ve daha sonra UV ışığı altında (254 nm) Cl₂ gazı geçirmeye 1.5 saat daha devam edildi. Karışımın sıcaklığı 40-45 °C civarına geldikten sonra karışım tamamen beyazlaşarak, çökelti halinde kabın dibinde toplandı. Klorlama tamamlanınca karışım soğutuldu. Çökelti süzülüp kloroform ile yıkanır. Çökelti etil alkolde çözülüp iki katı su ile kristallendirildi. Oluşan kristaller oda koşullarında karanlık bir ortamda kurumaya bırakıldı. Madde alkol, DMSO, DMF de çözünür, suda çözünmez. Verim: % 60.

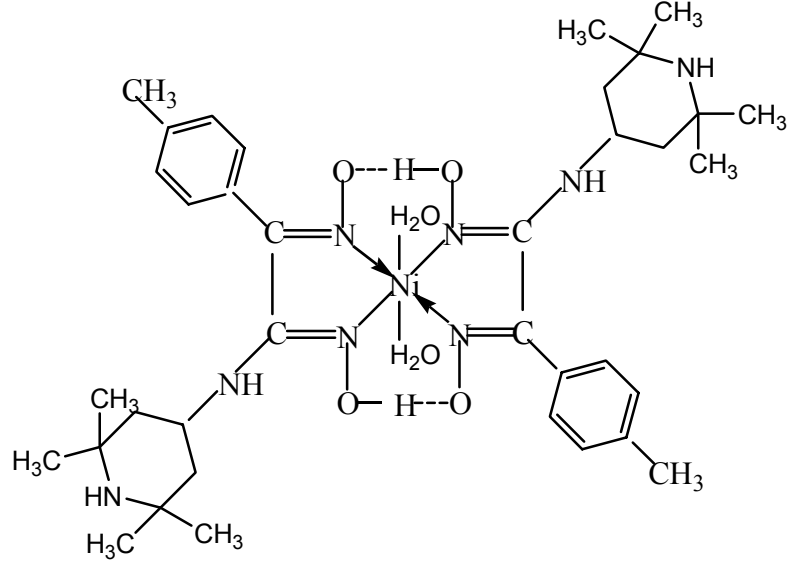
3.2.2. N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-p-tolilglioksim (L_1H_2) sentezi

Şekil 3.4. N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-p-tolilglioksim ligandının sentezi

1.11 g (7.1 mmol) 4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin' in 10 ml saf THF' deki çözeltisine, 0.71 g (7.1 mmol) trietilaminin 5 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak kriyostat ile sıcaklık -10 °C ile -15 °C arasına getirildi. Bunun üzerine 1.5 g (7.1 mmol) p-tolilkloroglioksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi ve p-tolilkloroglioksim çözeltisini ekleme işlemi 1.5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi. Oluşan trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Geriye kalan madde etil alkolde çözülerek suda çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH₂Cl₂, CHCl₃, etil alkolde az çözünür. Aseton, THF, DMSO da çözünür, suda çözünmez. Verim: %65, e.n.: 172 °C.

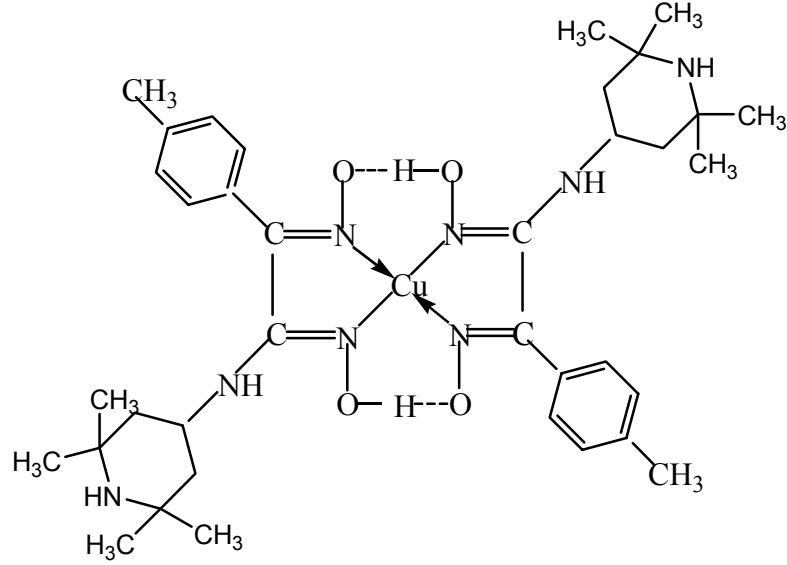
3.2.3. L₁H₂ Ligandının komplekslerinin sentezi

3.2.3.1. L₁H₂ ligandının Ni ile kompleksi [Ni(L₁H)₂.2H₂O]



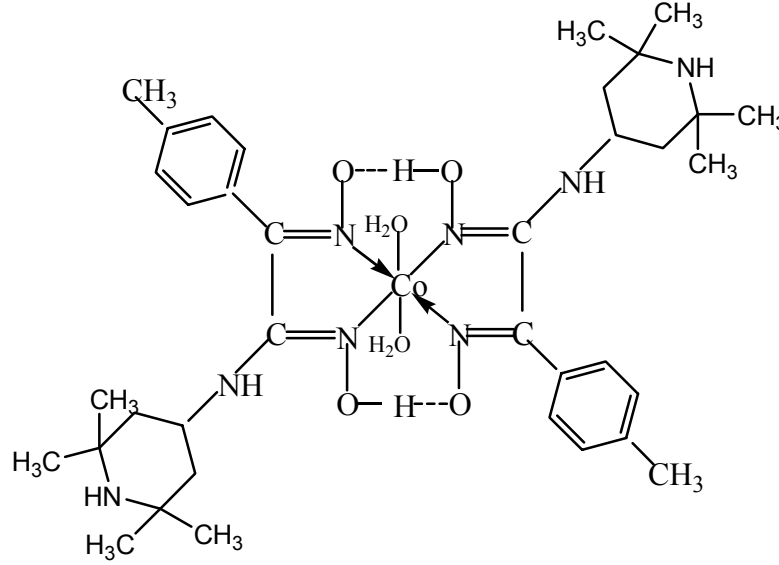
Şekil 3.5. Ni(L₁H)₂.2H₂O kompleksinin yapısı

0.15 g (0.451 mmol) Ligandın 30 mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 0.226 mmol metal tuzunun (NiCl₂.6H₂O (0,054 g) (0,00228 mmol)) 10 mL etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta 1 saat devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1.5-3.0 arasındayken, %1'lik NaOH'in etilalkoldeki çözeltisiyle 5.0-5.5 arasına çekildi. Oda sıcaklığına düşürülen karışımdan koyu kırmızı renkli ürün süzüldü. Birkaç kez saf su ile yıkandı, 110 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu. Verim: %68, e.n.: 290 °C.

3.2.3.2. L₁H₂ ligandının Cu ile kompleksi [Cu(L₁H)₂]Şekil 3.6. Cu(L₁H)₂ kompleksinin yapısı

0.15 g (0.451 mmol) Ligandın 30 mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 0.226 mmol metal tuzunun (CuCl₂.2H₂O (0.039 g) (0,00228 mmol)) 10 mL etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta 1 saat devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1.5-3.0 arasındayken, %1'lik NaOH'in etilalkoldeki çözeltisiyle 5.0-5.5 arasına çekildi. Oda sıcaklığına düşürülen karışımdan koyu yeşil ürün süzüldü. Birkaç kez saf su ile yıkandı, 110 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu. Verim: %65, e.n.: 177 °C.

3.2.3.3. L₁H₂ ligandının Co ile kompleksi [Co(L₁H)₂.2H₂O]



Şekil 3.7. Co(L₁H)₂.2H₂O kompleksinin yapısı

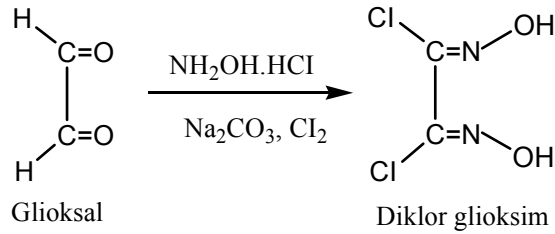
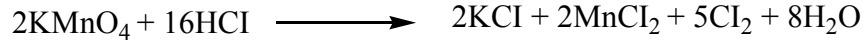
0.15 g (0.451 mmol) Ligandın 30mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 0.226 mmol metal tuzunun (CoCl₂.6H₂O (0.054 g) (0,00228 mmol)) 10 mL etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta 1 saat devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1.5-3.0 arasındayken, %1'lik NaOH'in etilalkoldeki çözeltisiyle 5.0-5.5 arasına çekildi. Oda sıcaklığına düşürülen karışımdan koyu kahverengi ürün süzüldü. Birkaç kez saf su ile yıkandı, 100 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu. Verim: %58, e.n.: >300 °C.

3.2.4. Diklorgliksim sentezi

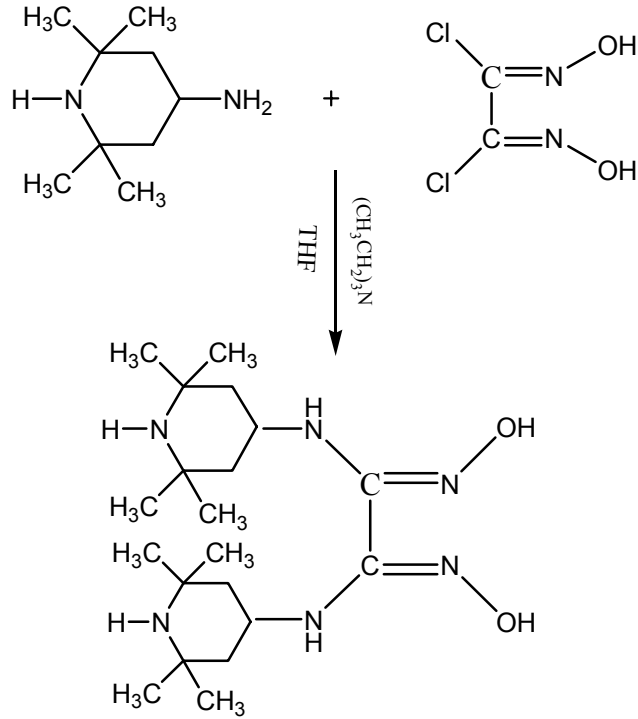
24.0 g Hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) 50 ml saf suda çözüldü. Bu çözeltiliye 18.0 g Sodyum karbonat (Na₂CO₃) azar azar ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra uzun süre manyetik karıştırıcı ile çözelti karıştırıldı. Bu işlem çökelekler tamamen çözününceye kadar devam edildi. Daha sonra bu çözelti kriyostat içine konuldu ve sürekli karıştırılarak -10 °C kadar soğutuldu. Sürekli karışan bu çözelti üzerine 28 ml (10 g) glioksal (C₂H₂O₂) damla damla ilave edildi. Glioksal ilavesi bittikten sonra oda koşullarında 30 dakika kadar daha karıştırıldı.

Sonra karışım bir saat kadar bekletildi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu (E.N: 177-181).

Daha sonra kurutulan çökelek etanolde çözüldü ve çözünmeyen kısım ayrılıp atıldı. Sonra çözelti içindeki çözücünün hacmi 40 ml kalıncaya kadar uçuruldu. Daha sonra çözelti kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen çökelekten 10 g alınıp 200 ml distillenmiş suda süspansiyonu oluşturuldu. Bu süspansiyon sürekli karıştırılarak bir dakika içinde 50 ml (% 36'lik) konsantre HCl ilave edildi. Sonra çökelekler tamamen çözününceye kadar ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra çözelti buz banyosunda soğutuldu ve 0 °C getirilen karışımın içinden iki saat boyunca Cl₂ gazı geçirildi. Bu süre sonunda ortamda diklor glioksim oluşmaya başladı. Oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü. Daha sonra 5x100 ml saf su ile yıkandı ve 120 °C kurutuldu. Verim: 14 g % 78, E.N: 212-213 °C.



Şekil 3.8. Diklor glioksim sentezi

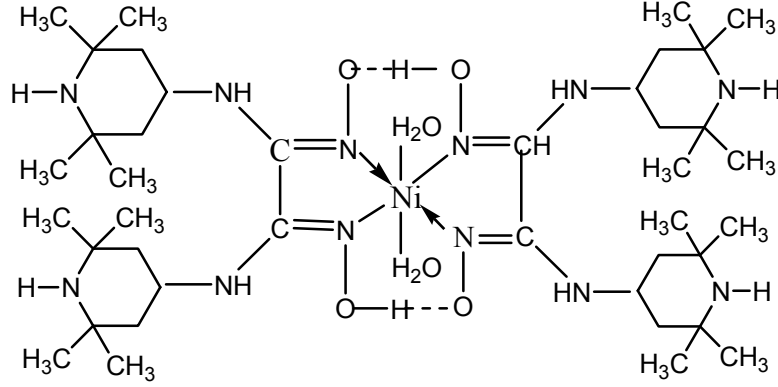
3.2.5. N'N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-anti-glioksim (L_2H_2) sentezi

Şekil 3.9. N'N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-antiglioksim ligandının sentezi

1.56 g (10 mmol) 4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin'in 20 ml saf THF' deki çözeltisine, yaklaşık 1.1 g (10 mmol) trietilaminin 10 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 0.8 g (5.1 mmol) dikloroglioksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi. Dikloroglioksim çözeltisini ekleme işlemi 1.5 saat kadar sürdürüldü. Çözelti bu koşullarda bir saat daha karıştırıldı. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi. Oluşan trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Geriye kalan madde Etil alkolde çözülerek suda çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH_2Cl_2 , THF, DMSO da çözünürken, suda çözünmez. Verim: %75, e.n.: $170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.6. L₂H₂ ligandının komplekslerinin sentezi

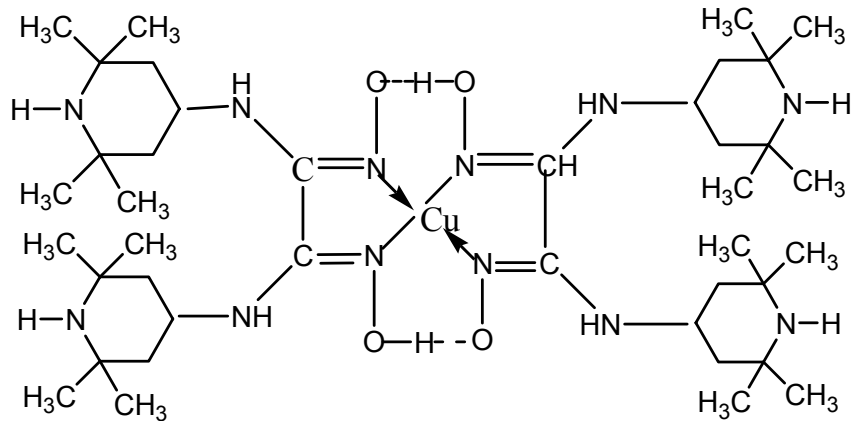
3.2.6.1. L₂H₂ ligandının Ni ile kompleksi [Ni(L₂H)₂.2H₂O]



Şekil 3.10. Ni(L₂H)₂.2H₂O kompleksinin yapısı

0.7 g (3.04 mmol) Ligandın 30 mL etanoldeki sıcak çözeltilisine, 1.52 mmol metal tuzunun (NiCl₂.6H₂O (0.36g) (0.0015 mmol)) 10 mL etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta yarım saat devamlı karıştırıldı. Oda sıcaklığına düşürülen karışımdan koyu kırmızı renkli ürün süzüldü., 70 °C' de 5 saat etüvde kurutuldu. Verim: %60, e.n.: 254 °C.

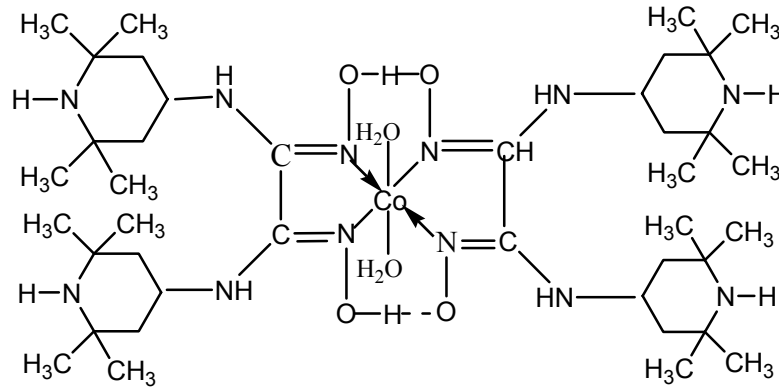
3.2.6.2. L₂H₂ ligandının Cu ile kompleksi [Cu(L₂H)₂]



Şekil 3.11. Cu(L₂H)₂ kompleksinin yapısı

0.7 g (3.04 mmol) Ligandın 30 mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 1.52mmol metal tuzunun ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.26 g) (0.0015 mmol)) 10 mL etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta yarım saat devamlı karıştırıldı. Oda sıcaklığına düşürülen karışımdan yağ gibi olan ürün etüvde kurutuldu. Kuruyan madde metil alkolde çözülüp, eterde çöktürüldü. Vakumda süzüldü, etüvde 100 °C'de 10 saat boyunca kurutuldu. Verim: %55, e.n.: 260 °C.

3.2.6.3. L_2H_2 Ligandının Co ile Kompleksi [$\text{Co}(\text{L}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]



Şekil 3.12. $\text{Co}(\text{L}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı

0.7 g (3.04 mmol) Ligandın 30 mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 1.52 mmol metal tuzunun ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.362 g) (0.0015 mmol)) 10 mL etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta yarım saat devamlı karıştırıldı. Oda sıcaklığına düşürülen karışımdan siyah renkli ürün çöktü ve vakumda süzüldü. 70 °C'de 5 saat etüvde kurutuldu. Verim: %70, e.n.: >300 °C

IR spektrumları KBr diskleriyle, FT-IR spektrometre ile 400-4000 cm^{-1} bölgesinde alınmıştır. Elektronik spektrumlar; Uv- Vis Spektrofotometre ile maddeler Etil Alkol, Kloroform ve Dimetilsülfoksit çözücüleri içinde çözülerek 200-1100 nm aralığında alınmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları DMSO'da ve TMS eşliğinde alınmıştır.

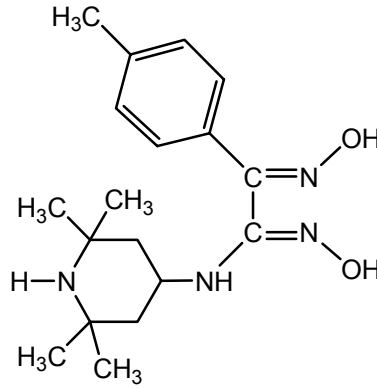
3.2.7. Ligand ve komplekslerin elektrokimyasal davranışları

Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu PC-kontrolü ECO Chemie-Autolab-12 potansiyotat dönüşümlü voltametri aletinde yapılmıştır. Çalışma ve yardımcı elektrotlar olarak Pt disk ve levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0.05 M *n*-Bu₄NClO (TBAP)'ın DMSO çözeltisi kullanılmıştır. Elektroliz yapılmadan önce ligand ve komplekslerin 1-10 N DMSO çözeltilerinden 3-5 dakika süresinde N₂ gazı geçirilerek örnekler O₂ den arındırılmıştır. Çalışmalar +1.5 ve -1.5 V potansiyelleri arasında 50–250 mV/san tarama hızı ve dönüşüm sayısı 2-5 arasında tutularak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

4.1.1. N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-p-tolilglioksim (L_1H_2)



Şekil 4.1. (L_1H_2) ligandı

Bu çalışmada, giriş maddesi olarak 4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin ve p-tolilglioksim kullanılarak Bölüm 3.2.2.' de anlatıldığı gibi N (4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-p-tolilglioksim (L_1H_2) ligandı sentezlenmiştir. Literatürde rastlanmayan bu orijinal maddenin yapısı, elemental analiz, FT IR, 1H NMR, ^{13}C NMR ve Uv-Vis spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Elde edilen (L_1H_2) maddesinin Elementel Analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bu maddenin deneysel olarak bulunan yüzde atom ağırlıkları ile teorik olarak hesaplanan değerlerin birbiriyle uyumlu olması Şekil 4.1.'de önerilen yapıyı desteklemektedir.

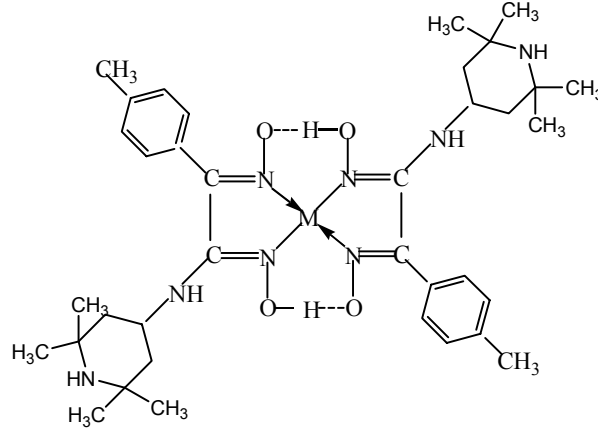
Bu bileşiğin IR spektrumu (Ek Şekil 1.1) KBr tabletleri ile alınmıştır. Bu maddenin IR spektrumunda Şekil 4.1.' de verilen yapıyı destekleyen titreşim bantları vardır. Bu vic-dioksim ligandının IR spektrumunda $2160-3650\text{ cm}^{-1}$ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest $\nu(O-H)$ grublarını varlığını gösterir. Karakteristik $\nu(N-H)$ grubuna ait olan pikler ise $2160-3650\text{ cm}^{-1}$ de açıkça görülmektedir. Bununla birlikte; Alifatik $\nu(C-H)$ spektrumları sırasıyla $2760-2995$

cm^{-1} , vic-dioksimler için karakteristik olan $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait gerilme bandı 1636 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu değerler yapıyı desteklemektedir..

L_1H_2 ligandının DMSO- d_6 içerisinde ^1H -NMR spektrumu (Ek Şekil 2.1) incelendiğinde N-OH protonlarının anti formunda birer singlet halinde $9.70 (1\text{H})$ ve $11.70 (1\text{H})$ ppm civarında kimyasal kayma değeri gözlendi. N-OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, anti-formundaki oksim gruplarına farklı süstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri $5.30 (1\text{H})$ ve $5.20 (1\text{H})$ ppm civarında dublet olarak görülmüştür. Ayrıca Ar-CH protonlarının kayma değerleri para konumundaki $-\text{CH}_3$ 'e yakın olanlar 7.21 ve 7.24 ppmde dublet olarak gözlemlendi ve C=N grubuna yakın olan Ar-CH lar ise 7.54 ve 7.56 ppm de dublet olarak gözlemlenmiştir. Benzen halkasına bağlı olan $-\text{CH}_3$ piki ise $2.31 (3\text{H})$ ppm de gözlemlendi. Ayrıca 1.74 - 1.81 ppm de (1H) multipler siklo yapıdaki NH'a yakın olan NC-H gözlendi. Siklo yapıda olan CH_2 lardan kaynaklanan kayma değerleri 1.38 , 1.39 ve 1.42 , 1.43 ppm de (4H) dublet olarak gözlemlenmiştir. Siklo yapıda bulunan CH_3 lerin kimyasal kayma değerleri 0.86 ppm (6H) 0.93 ppm (6H) olarak gözlendi. Bütün bu spektrumdaki kimyasal kayma değerleri yapıyı desteklemektedir.

L_1H_2 ligandının DMSO içinde alınan ^{13}C NMR sonuçları (CDCl_3 , TMS, δ ppm): (Ek Şekil 3.1) incelendiğinde C=N-OH grupları 148.42 ve 150.55 ppm de, benzen halkasında para konumunda C, 139.13 ppm de, benzen halkasında ki C' lar 129.54 , 129.12 ve 128.90 ppm de gözlendi. NH'a komşu olan siklo yapıdaki tek C da 67.49 , siklo yapının diğer C' ları 50.98 de, CH_3 bağlı olan C ise 45.69 ve 46.60 da siklo yapıya bağlı olan CH_3 ler ise 34.77 ve 28.87 , 25.59 ve 21.42 ppm de gözlendi. Bu değerler yapıyı desteklemektedir.

Yukarıda açıklanan spektroskopik yöntemler maddenin yapısının gösterilen şekliyle uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

4.1.2. L₁H₂ Ligandının metal kompleksleri [(L₁H)₂ M]Şekil 4.2. [(L₁H)₂ Ni.2H₂O], [(L₁H)₂ Cu] ve [(L₁H)₂ Co.2H₂O] kompleksleri

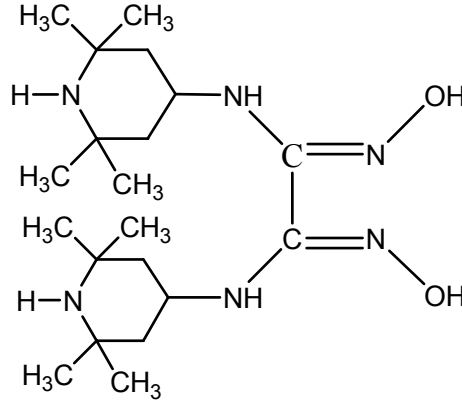
L₁H₂ ligandının Bölüm 3.2.3' de verildiği üzere, CoCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O ve NiCl₂.6H₂O metal tuzları ile reaksiyonu sonucunda M(L₂H)₂ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir.

Komplekslerin IR spektrumları (Ek Şekil 1.2-1.4. ve Çizelge 4.2.) incelendiğinde; ligandlarda OH'a ait gerilme titreşimi 2160-3650 cm⁻¹ aralığında gözlenirken komplekslerde bu 3100-3650 cm⁻¹ de O—H·····O'a ait zayıf deformasyon bantlarının ortaya çıkması vic-dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik bantlardır (Taş ve Çukurovalı, 1999). Ligand da 3282 ve 3400 cm⁻¹ de gözlenen N-H piklerinin, komplekslerde O...H-O piklerinin içinde de gözlenmesi, N-H protonlarının ayrılmadığını ve ligand da 1636 cm⁻¹ de gözlenen C=N grubuna ait piklerin, Co(II) kompleksi için 1615 cm⁻¹, Cu(II) kompleksi için 1627 cm⁻¹ ve Ni(II) kompleksi için 1612 cm⁻¹ civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988; Gül ve Bekaroğlu, 1983).

L₁H₂ ligandının metal komplekslerinin Çizelge.4.1.'de verilen magnetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin (O—H·····O) gözlenmesi nedeniyle Cu (II) kompleksleri kare düzlem

yapıları oluştururken, Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde aksel doğrultudan H₂O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir (Ahsen ve Bekaroğlu, 1985; Gök ve Özcan, 1991; Koçak ve Bekaroğlu, 1984; Cotton ve Wilkinson, 1990).

L₁H₂ ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin değişik çözücülerde ki elektronik spektrumları (Ek Şekil 4.1.-4.4.) incelendiğinde, hem (C=N) grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 220-535 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir (Cotton and Wilkinson, 1990). Elde edilen komplekslerin çözünlükleri çok az olduklarından dolayı pikler çok net görülememektedir. Çözücüler içinde 400-550 nm aralığında zayıf d-d geçişlerinden dolayı absorpsiyon bantlarının görülmesi ligandın metalle bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir (Fraser and Bosnich, 1994; Verani ve ark. 2000). Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değerı 1,35 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değerı 2,65 B.M, Ni(II) kompleksinin manyetik süsseptibilite değerinin 2.35 B.M. çıkması komplekslerin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekslere koordine olmuş iki H₂O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında O-H...O bandının gözlenmesi Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir (Kurtoğlu ve Serin, 2001).

4.1.3. N,N'(4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-antiglioksim (L₂H₂)Şekil 4.3. (L₂H₂) ligandı

Bu çalışmada, giriş maddesi olarak 4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin ve dikloro-glioksim kullanılarak Bölüm 3.2.5.' de anlatıldığı gibi N,N'(4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-antiglioksim (L₂H₂) ligandı sentezlenmiştir. Literatür de rastlanmayan bu orijinal maddenin yapısı, elemental analiz, FT IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve Uv-Vis spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Elde edilen (L₂H₂) maddesinin Elementel Analiz sonuçları Çizelge 4.1.' de verilmiştir. Bu maddenin deneysel olarak bulunan yüzde atom ağırlıkları ile teorik olarak hesaplanan değerlerin birbiriyle uyumlu olması Şekil 3.1.' de önerilen yapıyı desteklemektedir.

Bu bileşiğin IR spektrumu (Ek Şekil 1.5) KBr tabletleri ile alınmıştır. Bu maddenin IR spektrumunda Şekil 4.3.' de verilen yapıyı destekleyen titreşim bantları vardır. Bu vic-dioksim ligandının IR spektrumunda 2520-3680 cm⁻¹ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest ν (O-H) gruplarının varlığını gösterir. Karakteristik ν (N-H) grubuna ait olan pikler ise 3084-3600 cm⁻¹ de O-H pikleri ile iç içe girmiştir. Bununla birlikte; Alifatik ν (C-H) spektrumları sırasıyla 2820-2995 cm⁻¹ , vic-dioksimler için karakteristik olan ν (C=N) grubuna ait gerilme bandı 1636 cm⁻¹ de gözlemlendi. Bu değerler literatürle uyum içerisindedir.

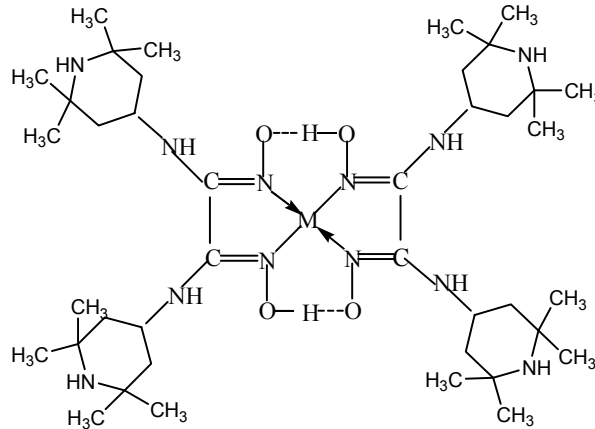
L₂H₂ ligandının DMSO-d₆ içerisinde ¹H-NMR spektrumu (Ek Şekil 2.2) incelendiğinde de N-OH protonlarının anti ve amphi formunda birer singlet halinde

10.34- 10.38(1H) ve 9.71-9.54 (1H) ppm civarında kimyasal kayma değerleri dublet olarak gözlemlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 4.42 ve 5.2 (4H) ppm aralığında olarak görüldü. Bu kimyasal değerler, D₂O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. N-OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, anti-formundaki oksim gruplarına aynı sübstitüentlerin bağlı olmasına rağmen yapının anti ve amphi formlarında bir karışım olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca CH,CH₂,CH₃ protonlarının kimyasal kayma değerleri 0.51-1.52 ppm aralığında multipler olarak(34 H) gözlenmektedir. Bütün bu spektrumdaki kimyasal kayma değerleri yapıyı desteklemektedir.

L₂H₂ ligandının DMSO içinde alınan ¹³C NMR sonuçları (CDCl₃, TMS,δ ppm): (Ek Şekil 3.2) incelendiğin C=N-OH grupları 125.38 ve 126.2 ppm de, Siklo yapıda NH' a komşu olan tek C (34.86 ve 34.93) ppm de, siklo yapının diğer C' ları 54.56 ve 54.44 ppm de , CH₃'e bağlı olan C' lar ise 51.13 ve 51.29 ppm de siklo yapıya bağlı olan CH₃ ler ise 29.07 ve 29.14 ppm de gözlendi. Bu değerler yapıyı desteklemektedir.

Yukarıda açıklanan spektroskopik yöntemler maddenin yapısının gösterilen şekliyle uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

4.1.4. L₂H₂ Ligandının metal kompleksleri [(L₂H)₂ M]



Şekil 4.4. [(L₂H)₂ Ni. 2H₂O], [(L₂H)₂ Cu] ve [(L₂H)₂ Co.2H₂O] kompleksleri

L_2H_2 ligandının Bölüm 3.2.6' da verildiği üzere $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzları ile reaksiyonu sonucunda $M(L_2H)_2$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir.

Komplekslerin IR spektrumları (Ek Şekil 1.5., 1.8. ve Çizelge 4.2.) incelendiğinde; ligandlarda OH'a ait gerilme titreşimi $2200-3680 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken komplekslerde bu $3090-3650 \text{ cm}^{-1}$ de $O-H \cdots O$ 'a ait zayıf deformasyon bantlarının ortaya çıkması vic-dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik bantlardır (Taş ve Çukurovalı., 1999). Ligand da 3084 ve 3600 cm^{-1} de gözlenen N-H piklerinin, komplekslerde $O \cdots H-O$ piklerinin içinde de gözlenmesi, N-H protonlarının ayrılmadığını ve ligand da 1636 cm^{-1} de gözlenen $C=N$ grubuna ait piklerin, Co(II) kompleksi için 1618 cm^{-1} , Cu(II) kompleksi için 1624 cm^{-1} ve Ni(II) kompleksi için 1585 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988; Gül ve Bekaroğlu, 1983).

L_2H_2 ligandının metal komplekslerinin Çizelge.4.1. de verilen magnetik susceptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin ($O-H \cdots O$) gözlenmesi nedeniyle Cu (II) kompleksi kare düzlem yapıyı oluştururken, Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde aksel doğrultudan H_2O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir (Ahsen ve Bekaroğlu, 1985; Gök ve Özcan, 1991; Koçak ve Bekaroğlu, 1984; Cotton ve Wilkinson, 1990).

L_2H_2 ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin değişik çözücülerde ki elektronik spektrumları (Ek Şekil 4.5.-4.8.) incelendiğinde, hem ($C=N$) grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için $220-550 \text{ nm}$ aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir (Cotton and Wilkinson, 1990). Elde edilen komplekslerin çözünürlükleri çok az olduklarından dolayı pikler

çok net görülmemektedir. Çözücüler içinde 400-550 nm aralığında zayıf d-d geçişlerinden dolayı absorpsiyon bantlarının görülmesi ligandın metalle bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) kompleksi için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir (Fraser and Bosnich, 1994; Verani ve ark. 2000). Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 1.56 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 2,40 B.M, Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 2.65 B.M çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H₂O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında O-H...O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir (Kurtoğlu ve Serin, 2001)

Çizelge 4.1. Sentezlenen Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, verimleri, renkleri, bozunma noktaları, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz Sonuçları (Teorik) Deneysel		
				%C	%H	%N
L_1H_2 $C_{18}H_{28}N_4O_2$	332	Açık sarı		(65.06) 65.10	(8.43) 8.37	(16.87) 16.46
L_2H_2 $C_{20}H_{40}N_6O_2$	396	Açık sarı		(60.60) 60.36	(10.10) 10.25	(21.21) 20.89
$(L_1H)_2Co.2H_2O$ $C_{36}H_{58}N_8O_6Co$	757	Kahverengi	2.65	(57.07) 57.01	(7.66) 8.01	(14.80) 15.12
$(L_1H)_2Ni.2H_2O$ $C_{36}H_{58}N_8O_6Ni$	757	Koyu Kırmızı	2.35	(57.06) 57.40	(7.66) 7.55	(14.80) 14.82
L_1H_2Cu $C_{36}H_{54}N_8O_4Cu$	726	Koyu yeşil	1.35	(59.50) 59.56	(7.44) 7.71	(15.43) 14.92
$(L_2H)_2Co.2H_2O$ $C_{40}H_{82}N_{12}O_6Co$	885	Kahverengi	2.75	(54.24) 54.08	(9.27) 8.95	(18.98) 18.80
$(L_2H)_2Ni.2H_2O$ $C_{40}H_{82}N_{12}O_6Ni$	885	Kırmızı	2.40	(54.24) 56.02	(9.27) 8.85	(18.98) 18.87
L_2H_2Cu $C_{40}H_{78}N_{12}O_4Cu$	853.5	siyah	1.56	(56.24) 56.00	(9.14) 9.12	(19.68) 19.90

Çizelge 4.2. Sentezlenen ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets;cm⁻¹)

Bileşikler	O-H ve O...H-O	N-H	Aliph.C-H	C=N
L ₁ H ₂	2160-3650	3400 ve 3282	2760-2995	1636
L ₂ H ₂	2520-3680	3084 - 3600	2820-2995	1636
Co(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O	3190-3620	-	2860-2975	1615
Ni(L ₁ H) ₂ . 2H ₂ O	3110-3620	-	2894-3007	1612
Cu(L ₁ H) ₂	3640-3150	-	2815-3015	1627
Co(L ₂ H) ₂ .2H ₂ O	3098-3640	-	2730-3013	1618
Ni(L ₂ H) ₂ . 2H ₂ O	3143-3650 (1662)	-	2720-3010	1585
Cu(L ₂ H) ₂	3125-3650	-	2807-3010	1624

Çizelge 4.3. Sentezlenen ligand ve komplekslerin UV-Vis değerleri (λ/nm)

Bileşikler	Çözücü	Dalga Boyu (λ/nm)
L ₁ H ₂	CHCl ₃ C ₂ H ₅ OH	256*, 400* 250
Ni(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O	CHCl ₃ C ₂ H ₅ OH DMSO	535*, 420*, 345*, 262 417*, 355*, 260 411*, 330*, 260
Cu(L ₁ H) ₂	CHCl ₃ C ₂ H ₅ OH DMSO	430*, 264 414*, 258 417*, 263
Co(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O	CHCl ₃ C ₂ H ₅ OH	264 264
L ₂ H ₂	CHCl ₃ C ₂ H ₅ OH	435*, 284*, 282, 240 270, 224
Ni(L ₂ H) ₂ . 2H ₂ O	C ₂ H ₅ OH DMSO	330, 256 550*, 460*, 335, 260
Cu(L ₂ H) ₂	C ₂ H ₅ OH DMSO	260 410*, 310*, 262
Co(L ₂ H) ₂ .2H ₂ O	C ₂ H ₅ OH DMSO	280 378*, 297, 255

*: omuz

4.1.5. Metal komplekslerin elektrokimyasal davranışları

Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu PC-kontrolü ECO Chemie-Autolab-12 potansiyotat dönüşümlü voltametri aletinde yapılmıştır. Çalışma ve yardımcı elektrotlar olarak Pt disk ve levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0,05 M *n*-Bu₄NClO (TBAP)'ın DMSO çözeltisi kullanılmıştır. Elektroliz yapılmadan önce ligant ve komplekslerin 1-10 N DMSO çözeltilerinden 3-5 dakika süresinde N₂ gazı geçirilerek örnekler O₂ den arındırılmıştır. Çalışmalar +1,5 ve -1,5 V potansiyelleri arasında 50–250 mV/san tarama hızı ve dönüşüm sayısı 2-5 arasında tutularak yapılmıştır.

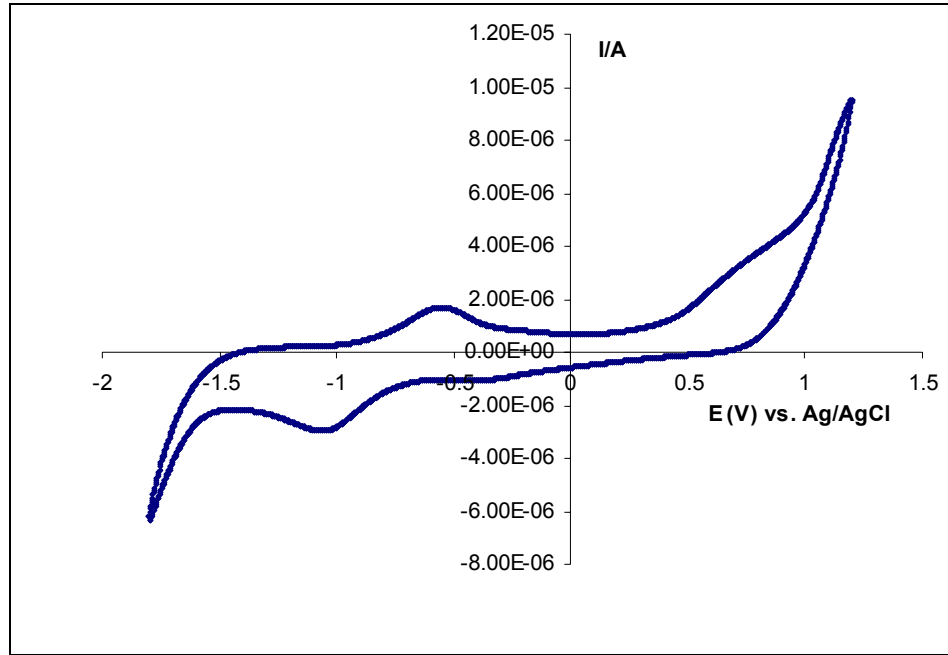
Bu çalışmada kullanılan metal kompleksleri ve ligandlar için elde edilen potansiyel değerleri, anodik (*E_{pa}*) -katodik (*E_{pc}*) pik potansiyelleri ve potansiyel farkları Çizelge 4.4.' de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen ligand ve komplekslerin voltammetrik verileri

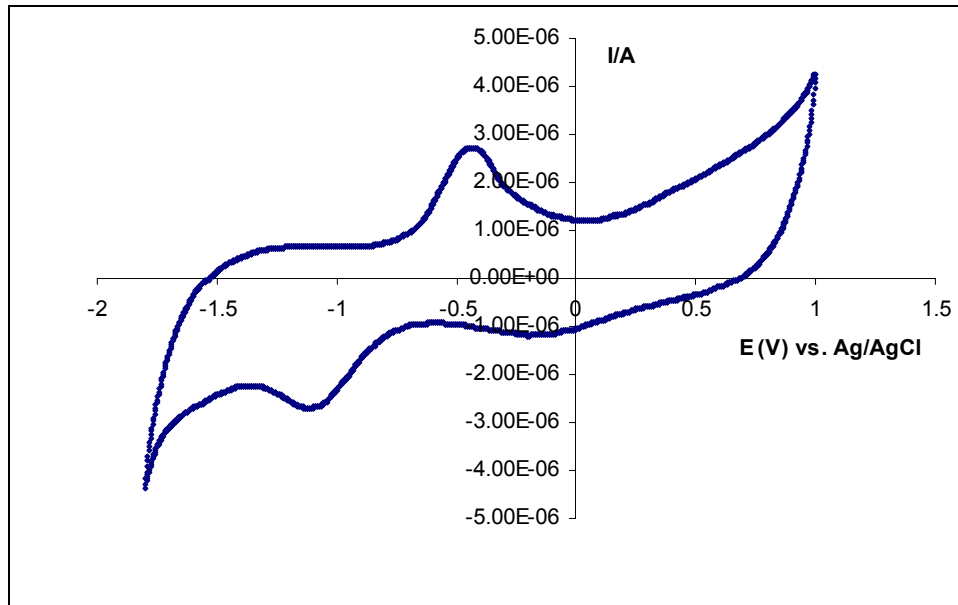
Bileşikler	<i>E_{pa}</i> (V)	<i>E_{pc}</i> (V)	Δ <i>E_p</i> (V)
L ₁ H ₂	-0.56	-1.08	0.52
L ₂ H ₂	-0.48	-1.18	0.70
Co(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O	-0.42	-1.03	0.61
Ni(L ₁ H) ₂ . 2H ₂ O	-0.47	-1.28	0.81
Cu(L ₁ H) ₂	-	-	-
Co(L ₂ H) ₂ .2H ₂ O	0.71	0.18	0.53
Ni(L ₂ H) ₂ . 2H ₂ O	-0.59	-0.85	0.53
Ni(L ₂ H) ₂ . 2H ₂ O	-0.42	-1.12	0.70
Cu(L ₂ H) ₂	0.46	0.19	0.27
	-0.61	-0.71	0.10

Ni(L₁H)₂. 2H₂O kompleksine ait dönüşümlü voltogram Şekil 4.5.' de verilmiştir. Kompleksin 0.01 V/s tarama hızında anodik bölgede -0.47 V civarında yükseltgenme görülürken -1.28 V civarında katodik bölgede indirgenmiştir. Ni(L₂H)₂. 2H₂O kompleksine ait dönüşümlü voltogram Şekil 4.6.' de verilmiştir. Bu

komplekste ise -0.42 V civarında yükseltgenmiş ve -1.12 V civarında indirgenmiştir. Bu davranış bir elektronlu yarı tersinir indirgenme davranışında olduğu söylenebilir.

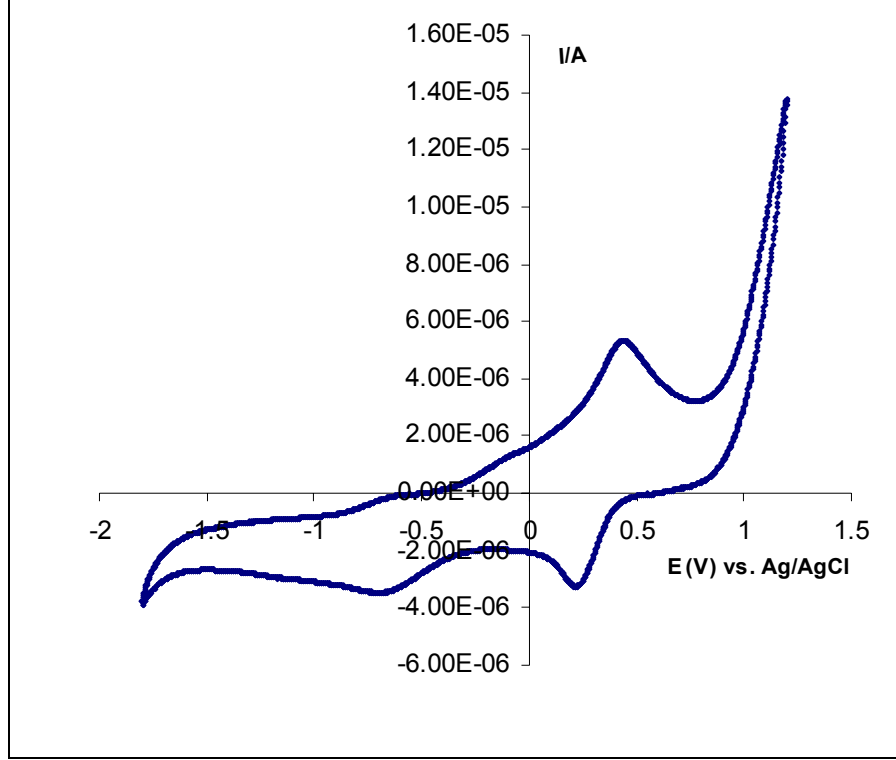


Şekil.4.5. $[(L_1H)_2Ni.2H_2O]$ kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı: 100 mV/s, denge zamanı: 10 s. Elektrolit: 4-Bu₄NCIO₄



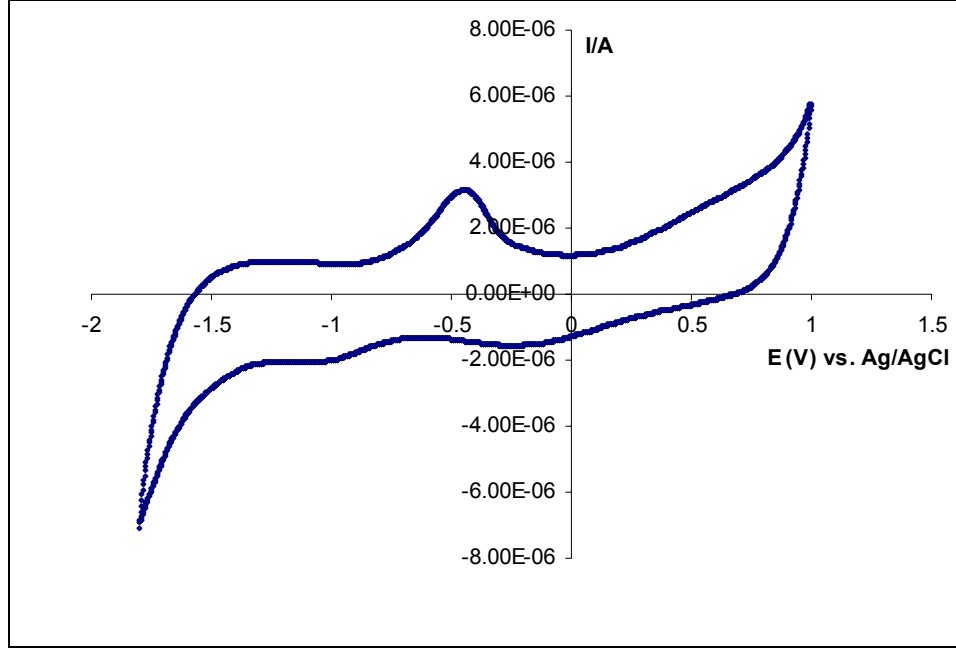
Şekil.4.6. $[(L_2H)_2Ni.2H_2O]$ kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı: 100 mV/s, denge zamanı: 10 s. Elektrolit: 4-Bu₄NCIO₄

$\text{Cu}(\text{L}_2\text{H})_2$ kompleksine ilişkin olarak elde edilen döngülü voltamogram Şekil 4.7.' de verilmiştir. Çizelge 4.4.' de görüldüğü üzere iki yükseltgenme iki indirgenme piki mevcuttur. Buda bir yarı tersinir indirgenme ve bir yarı tersinir yükseltgenmeye işaret edebilir (Tas ve ark., 2006; Kılıç ve ark., 2007).

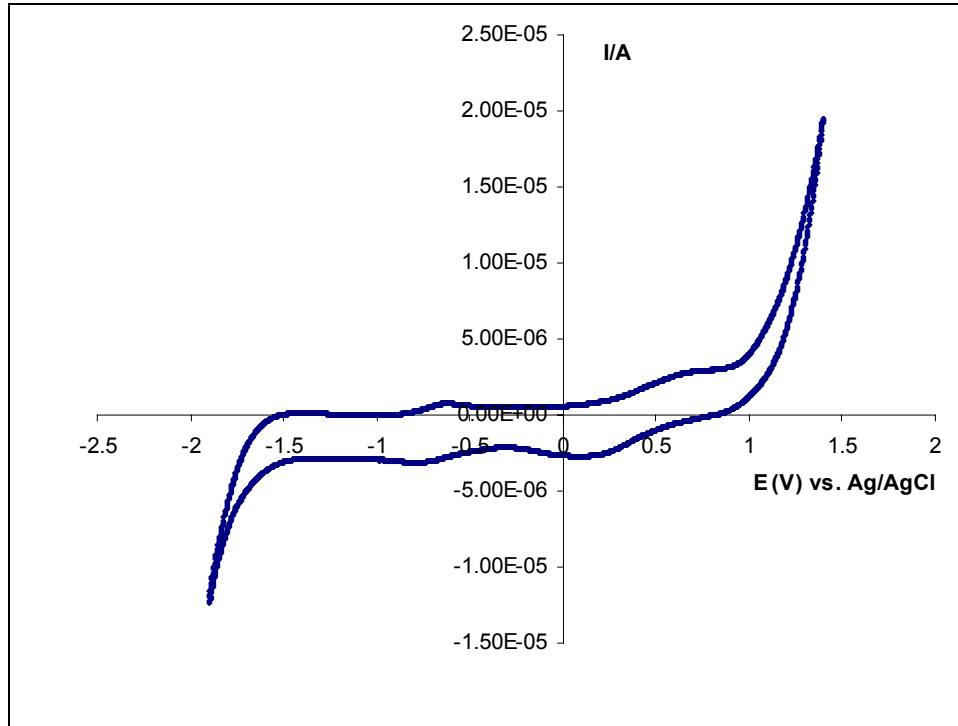


Şekil.4.7. $[(\text{L}_2\text{H})_2\text{Cu}]$ kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı: 100 mV/s, denge zamanı: 10 s. elektrolit: 4-Bu₄NClO₄

$[(\text{L}_1\text{H})_2\text{Co}.2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksine ilişkin voltamogram Şekil 4.8. 'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere Kobalt (II) / Kobalt (I) çiftini gösteren bir elektron için indirgenme potansiyeli (E_{pc} : -1.03), yükseltgenme pik potansiyeli (E_{pa} : -0.42 V) görülmüştür. Kobalt (II) / Kobalt (I) çifti için pik potansiyel farkı ΔE_p :0,61 V olarak bulunmuştur. Bu durum genel olarak yarı tersinir olarak davranış gösterdiği söylenebilir. $[(\text{L}_2\text{H})_2\text{Co}.2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksine ilişkin voltamogram Şekil 4.9.' da verilmiştir. Bu komplekste iki yükseltgenme iki indirgenme piki mevcuttur. Burada da bir elektronluk yarı tersinir davranış sergilediği söylenebilir. Co(III)/Co(II) ve Co(II)/Co(I) olması sırasıyla 0.18 V ve -0.85 V da yarı indirgenme potansiyellerinin gözlemlendiği söylenebilir (Tas ve ark., 2006; Kılıç ve ark., 2007).



Şekil.4.8. $[(L_1H)_2Co.2H_2O]$ kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı:250 mV/s, denge zamanı: 10 s. elektrolit: 4-Bu₄NCIO₄



Şekil.4.9. $[(L_2H)_2Co.2H_2O]$ kompleksinin DMSO ortamındaki dönüşümlü voltamogramı. tarama hızı:100 mV/s, denge zamanı: 10 s. elektrolit: 4-Bu₄NCIO₄

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını teşkil eden vic-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşımaktadır. Özellikle son yıllarda tatlandırıcılarda, hormonlarda, ilaçlarda, sanayide, UV stabilizatörlerinde, parfümeride, deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini arttırmak için uygulanan işlemlerde kullanılması gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi, bu maddelere olan ilgiyi arttırmış, yeni kullanım alanlarının açılmasını sağlamıştır.

Bazı vic-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı-iletken madde yapımında kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Genellikle substitüe olmayan vic-dioksim komplekslerinin çözünürlüklerinin olmayışı bu bileşiklerin gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. Bunu göz önüne alarak vic-doksimlere çözünürlüğü artıracak grupların katılması araştırılmaktadır.

Bu amaçla yapılan birçok çalışmada çeşitli fonksiyonel gruplar ya da makro halkalar içeren yeni vic-dioksim kompleksleri sentezlenmiştir.

Bu çalışmada literatürde bulunmayan iki yeni ligand ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri sentezlendi. Çalışmanın ilk basamağında; *p*-tolilkloroglioksim sentezlendi. Daha sonra L₁H₂ ligandı, *p*-tolilkloroglioksimin tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içindeki çözeltileri ile farklı primer aminlerin tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içindeki çözeltilerinin reaksiyonundan elde edildi. Tek çekirdekli Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri, L₁H₂ ligandı ile NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O veya CoCl₂.6H₂O metal tuzlarının etanol içindeki çözeltilerinin karıştırılmasıyla (metal-ligand oranı 1:2) elde edildi.

Çalışmanın ikinci basamağında; anti-monoklorogliksim sentezlendi. Daha sonra L_2H_2 ligandı, diklorogliksimin tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içindeki çözeltileri ile farklı primer aminlerin tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içindeki çözeltilerinin reaksiyonundan elde edildi. Tek çekirdekli Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri, L_1H_2 ve L_2H_2 ligandları ile $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ veya $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzlarının etanol içindeki çözeltilerinin karıştırılmasıyla (metal-ligand oranı 1:2) elde edildi.

Bütün ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerinin geometrileri kare düzlem veya aksiyal ligand olarak iki mol su içeren metal komplekslerinin geometrileri ise oktahedral olarak değerlendirilmiştir.

Ligandların ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal komplekslerinin yapıları Elementel analiz, 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-VIS, Manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Ayrıca, metal komplekslerin Erime noktası, ve yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlendi.

Bütün metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Cu(II) metal kompleksi hidrojen köprülerinden dolayı kare düzlem yapıyı tercih ederken, Co(II) ve Ni(II) metal kompleksleri aksiyal konumunda iki mol su koordine olduğu için oktahedral geometriyi tercih etmiştir. Ayrıca Ni(II) kompleksleri hepsinin kırmızı renkli çıkması metalle bağlanan ligandın anti konumunda olduğu sonucu çıkarılabilir. Bunun yanında bazı ligantların 1H -NMR spektroskopisinde serbest -OH protonlarının pikleri çok yayvan olduğu için bu protona karşılık gelen bir kimyasal kayma gözlenmemiştir.

Ayrıca Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerinin yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri ile ölçüldü. Voltammetrik deneyler Pt çalışma elektrotu ile DMSO ortamında gerçekleştirildi. Destek elektrolit olarak n-tetrabutylamonyum perklorat kullanıldı. Voltammetrik sonuçlar Ag/AgCl referans elektrotuna karşı okundu. Bu ölçümler sonucunda oluşan dalgalarda metal ya da ligand karakterli olduğu bulundu. Ayrıca indirgenme ve yükseltgenme

işlemlerinin dönüşümlü tarama üzerindeki elektron transfer mekanizmaları hakkında bilgiler verildi. Bunun yanında indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin tersinir mi yoksa tersinmez bir yol izledikleri hakkında bilgiler verildi. Bu voltametrik işlemler sonucunda bazı metal komplekslerinin ilginç davranış gösterdikleri görüldü.

Ayrıca elde edilen ligand ve komplekslerin biyolojik aktiviteleri, kinetikleri ve radikalik özellikleri ayrı bir çalışma konusu olarak önerilebilir. Bununla birlikte bu ligand ve komplekslerin katalizör olarak da kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., 1985. Synthesis of 1,3-diphenyl-4,5-bis (hydroxyimino) imidazoline and its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Uranyl(VI). *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 15(1): 61-73.
- AVRAM, M. and MATEESCU, G., 1966. *GhD., Infrared Spektroskopi*, Willey-InterScience., New York, 298p.
- BAKIR, M., 1999. Electrochemical Properties of The First Re(I)-Carbonyl Compound of Di-2-pyridyl Ketone.oxime (dpk.oxime), fac-Re(CO)(3)(dpk.oxime)Cl, in Non-aqueous media. *J. Electroanal. Chem.*, 466(1): 60-66.
- BASOLO, F., and PEARSON, G.P., 1967. *Mechanism of Inorganic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution*. 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 1-3.
- BAJAPAI, A.S., MISHRA, D.D., and BAJPAI, U.D.N., 1983. Coordination Polymers of Monoaryl Thioureas. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A19, (6): 813-825.
- BEKAROĞLU, Ö., 1990. Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. *Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı* 2(1): 41-50.
- BEKAROĞLU, Ö., 1972. *Kordinasyon Kimyası*, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fak. Yayını, İstanbul, 470s.
- BLOWER, P.J., 1998. Small Coordination Complexes as Radiopharmaceuticals for Cancer Targetin. *Transition Met. Chem.*, 23: 109-112.
- BOYER, J.H., TOGGWEILER, U., STONER, G.A., 1957. Spectrophotometric Relations Between Furaxans And Nitroso Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 79: 1748-1751.
- BOUET, G., 1986. Metallic Complexes Of Furan Oximes .2. Complexes Of Beta-Furfuraldoxime With Cadmium(II) Halides. *J. Coord. Chem.*, 15(2):131-135.
- BRITZINGEN, H., and TITZMAN, R., 1952. Notiz Über Einige Halojenierle Aliphatische Oxime, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 85: 345.
- BURAKEVICH, J.V., LORE, A.M., and VOLPP, G.P., 1971. Phenylglyoxime: Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers. *J. Org. Chem.*, 36(1): 1-7.
- CANDLIN, J.P., TAYLOR, K.A. and THOMPSON, D.T., 1968. Reactions of Transition Metal complexes. Elsevier, Amsterdam, Library of Congress Catalog Card No. 67-19855.
- CHAKRAVORTY, A., 1974. Structural Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. *Coord. Chem. Rev.*, 13: 1-46.
- COTTON, F.A., and WILKINSON, G., 1990. *Advanced Inorganik Chemistry*, 5.Edition, A Willey-Interscience Publication, New York, 743p.
- CUKUROVALI, A., and TAS, E., 1999. Synthesis of 9,10 Bis-(hydroxyimino)-4,8,11,15-tetraaza-1,2,17,18-O-dicyclopentylideneoctadecane and Its Complexes with Co(II), Co(III), Cu(II) and Ni(II). *Polish J. Chem.*, 73: 1457-1463.
- DOLPIN, J.D., (Ed), 1982. B-12. Wiley, Vol. 1: Chemistry and Vol. 2: Biochemistry and Medicine, New York.

- DAS, A.K., PENG, S., and BHATTACHARYA, S., 2001. Chemistry of ruthenium with some dioxime ligands. Synthesis, structures and reactivities. *Polyhedron*, 20(3-4): 327-335.
- FESENDEN, R.J., and FESENDEN, J.S., 1993. *Organik Kimya Çözümleri*. Çev.Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, Ankara, 230s.
- FRASER, C., and BOSNICH, B., 1994. Bimetallic Reactivity-Investigation of Metal- Metal Interaction in Complexes of a Chiral Macrocyclic Binucleating Ligand Bearing 6-Coordinate Sites. *Inorg. Chem.*, 33(2): 338-346.
- GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. Syntheses Of NN'-Bis(4'-Benzo[15-Crown-5]) Diaminoglyoxime And Its Complexes With Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II), and Uranyl(VI), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (12): 2357-2541.
- GRUNDMAN, C., MINI, V., DEAN, J., and FROMMELD, H.D., 1965. Dicyan-din-oxyd, *L. Ann. Chem.*, 687,191. Metal Complexes May Be Better Anticancer Drugs. 1982. *Chem. And Eng., News* April 19, 36.
- GOK, Y., 1996. The synthesis and characterization of a new polyamidoxime and its transition metal complexes containing 17-membered two-fold macrocyclic moieties. *New J. Chem.*, 20(9): 971-977.
- GOK, Y., 1980. Yeni vic-dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T. Fen-Edebiyat Fak., Trabzon.
- GOK, Y., and BEKAROĞLU, Ö., 1981. The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11(7): 621-631.
- GOK, Y., and OZCAN, E., 1991. Synthesis of Characterization of 2,3-bis(hydroximino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b]pyrazine and its Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II), Cd(II) and Co(III) Complexes. *Transition Met. Chem.*, 16(4): 393-396.
- HUGHES, M.N., 1981. *Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2nd Ed.; Wiley, New York, 348p.
- JOHN, E.K., BOTT, A.J., and GREEN, M.A., 1994. Preparation and biodistribution of copper-67 complexes with tetradentate Schiff-base ligands, *J. Pharm. Sci.*, 83(4): 587-590.
- KAMATA, T., FUKAYA, T., MATSUDA, H., MIZUKAMI, F., TACHIYA, M., ISHIKAWA, T., and UCHIDA, T., 1995. Enhancement of The 3RD-order Nonlinear-optical Property of a One-Dimensional Platinum Complex by Fabricating Its Metastableform, *J. Phys. Chem.* 99(1): 32-39.
- KASUMOV, V.T, TAŞ, E. KARTAL, İ., UCUN, F., KÖKSAL, F., and ÇUKUROVALI, A. 2001. Complexation of Metal Ions with 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone-1-monooxime, ESR studies of Radical Intermediates. *J.Coord. Chem.*, 52(3): 207-227.
- KILIÇ, A., TAŞ, E., GUMGUM, B., and YILMAZ, I., 2007. The Synthesis, spectroscopic and voltametric studies af new metasl complexes containing three different vic-dioximes. *J. Coord. Chem.* 60 (11): 1233-1246.
- KOÇAK, M., and BEKAROĞLU, Ö., 1984. Synthesis of Ethane-1,2-Bis(thioglyoxime) and Its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Cadmium(II), Uranyl(VI). *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 14(5): 689-701.

- KURTOGLU, M., and SERİN, S., 2001. Template Synthesis of Two New Glyoxime Derivatives, Characterization and Investigation of Thier Complexes with Ni(II), Cu(II), and Co(II). *Metal Ions, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 31(7): 1129-1139.
- KURTOGLU, M., 1999. Noniyonik grup içeren yeni oksim bileşiklerinin bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ADANA.
- MITCHELL, P., 1979. Keilin's respiratory chain concept and its chemiosmotic consequences *Science*, 206: 1148-1159.
- MOHAN, M., and KUMAR, M., 1985. Transition-Metal Chemistry of oxime Containing ligands .26. Spectral and magnetic-properties of Nickel(II) complexes of Quinolne-2-aldoxime and Isoquinoline-3-aldoxime. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 15(3): 353-374.
- ÖZCAN, E., and MIRZAOĞLU, R., 1988. Synthesis of 4 New Substituted Arylamino-glyoximes and Their Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II). *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 18(6): 559-574.
- 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. Molecular Structure*, 249 (2-4): 277-283.
- PAPING, L.R.M., BEELEN, T.P.M., RUMMENS, C.P.J., and PRINS, R., 1982. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Camphorquinone Dioxime. *Polyhedron*, 1 (6): 503-510.
- PAPING, L.R.M., BEELEN, T.P.M., RUMMENS, C.P.J., VAN WOLPUT, J.H.M.C., 1984. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Long-Chain Aliphatic Dioximes. *Polyhedron*, 4 (4): 723-729.
- PAPING, L.R.M., BEELEN, T.P.M., MOLS, M., and VAN WOLPUT, J.H.M.C., and PRINS, R., 1983. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Nopinoquinone Dioxime. *Polyhedron*, 3 (7): 821-831.
- PAPING, L.R.M., BEELEN, T.P.M., MOLS, M., and PRINS, R., 1983. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Cyclic Trioximes and Cyclic Furazan Oximes. *Polyhedron*, 3 (4): 479-484.
- PENG, S.M., GORDON, G.C. and GOEDKEN, L., 1978. Template Condensation; Metal-Ion- Directed Synthesis of Macrocyclic complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehyde or Ketons. *Inorg. Chem.*, 17(1): 119-126.
- PRATT, J.M., 1972. *The Inorganic Chemistry of Vitamin B-12*, Academic Press, New York, 348p.
- LANGURI, R., MORRIS, J.J., STANLEY, W.C., BELL-LONCELLA E.T., TURNER, M., BOYKO, W.J., and BESSEL, C.A., 2001. Electrochemical and Spectroscopic Investigations of Oxime Complexes of Bis(bipyridyl) Ruthenium(II), *Inorganica Chimica Acta*, 315(1): 53-65.
- SCHRAUZER, G.N., 1976. New Developments in the Field of Vitamin B₁₂: Reactions of the Cobalt atom in Corrins and in Vitamin B₁₂ Models Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15: 417-426.
- SEVINDIR, H.C., 2000. Synthesis of ethane-1, 2-bis(thio-R-glyoximes) and their complexes with some transition metals. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 30 (1): 183-190.

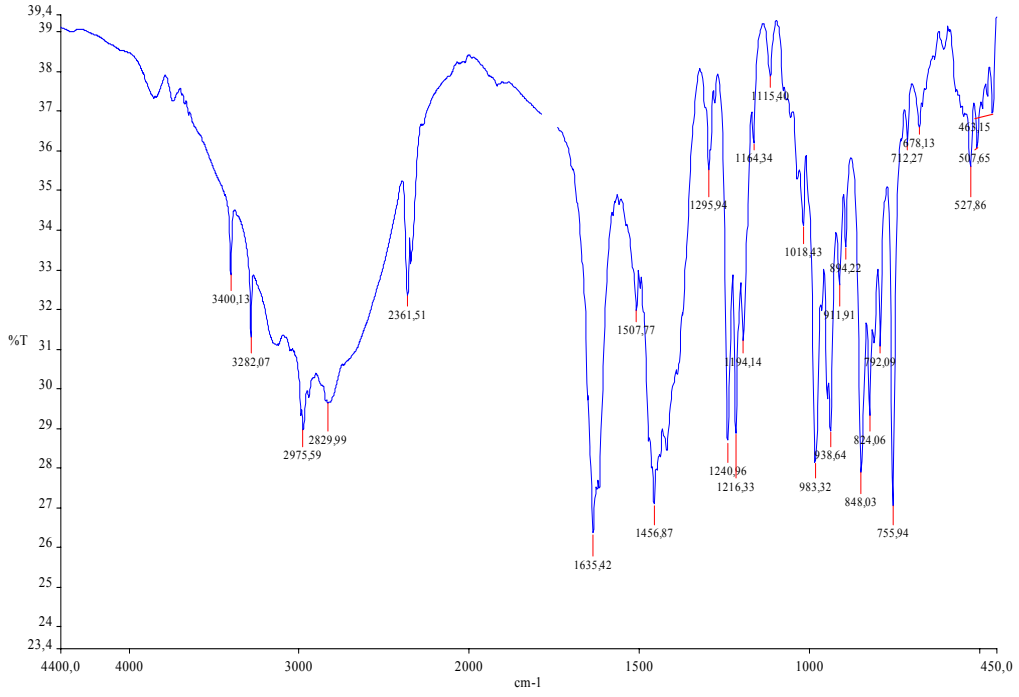
- SEVINDIR, H.C., 2001. Synthesis and complex formation of substituted thio-p-nitrophenylglyoximes of unsymmetrical vic-dioximes. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31 (1): 107-113.
- STEINKOPF, W., and JURGENS, B., 1911. Aliphatic Nitro Compounds. X. Hydroxamyl Chlorides. *J. Prakt. Chem.*, 83(1): 453-470.
- TAN, N. and BEKAROGLU, Ö., 1983. Synthesis of Some Organo-Metalic Compounds of 1,2- Acenaptylene-Dion Dioxime and Comparison With B Model Compounds. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(6): 666-682.
- TAŞ, E., and ÇUKUROVALI, A., 1999. Synthesis of 1,2 dihydroxyimino-1-phenyl-3,7-diaza-9,10-O-benzaloctane and Its Complexes with Co(II), Cu(II) and Ni(II), *J. Coord. Chem.*, 47(3): 425-432.
- TAŞ, E., ULUSOY, M., and GULER, M., 2004. Synthesis of a Novel Oxime Ligand: Characterization and Investigation of its Complexes with Some Metal Ions. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34 (7): 1211-1221.
- TAŞ, E., ÇUKUROVALI, A., and KAYA, M., 1998. Synthesis of a New Glyoxime Derivative, Characterization and Investigation of Its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO₂(VI) Metals. *J. Coord. Chem.*, 44(1-2): 109-117.
- TAŞ, E., ASLANOGLU, M., KILIÇ, A., and KARA, Z., 2006. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Studies Of Copper (II) And Cobalt (II) Complexes Of Three Unsymmetrical Vic-Dioximes Ligands. *J. Coord. Chemistry*.59(8): 861-872.
- THOMAS, T.W., and UNDERHILL, A.E., 1972. Metal-Metal Interactions in Transition-Metal Complexes Containing Infinite Chains of Metal Atoms. *Chem. Soc. Rev.*, 1: 99-120.
- UNGNADÉ, H.E., and KISSINGER, L.W., 1963. Structure and Physical Properties of Glyoximes. *Tetrahedron*, 19(1): 235-248.
- UNGNADÉ, H.E., W.KISSINGER, L., NARATH, A., and BARHAM, D.C., 1963. The Structure of Amidoximes. *J. Org. Chem.*, 28: 134-136.
- VERANI, C.N., RENTSCHLER, E., WEYHERMULLER, T., BILL, E., and CHAUDHURI, P., 2000. On the Rational Synthesis and Properties of Exchange-Coupled Heterotrinnuclear Systems Containing [MAMBMB] and [MAMBMC] Cores. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 23: 4263-4271.
- FIUZA, S.M., AMADO A.M., OLIVEIRA, P.J., SARDAO, V.A., de CARVALHO L.A.E.B., and MARQUES M.P.M., 2006. Pt(II) vs Pd(II) polyamine complexes as new anticancer drugs: A structure-activity study. *Letters in Drug Design & Discovery*, 3 (3): 149-151.
- DYSON, P.J., and SAVA, G., 2006. Metal-based Antitumour Drugs in the Post Genomic era. *Dalton Transactions* (16): 1929-1933.
- VOLKERT, W.A., and HOFFMAN, T.J., 1999. Therapeutic Radiopharmaceuticals *Chem. Rev.*, 99(9): 2269-2292.

ÖZGEÇMİŞ

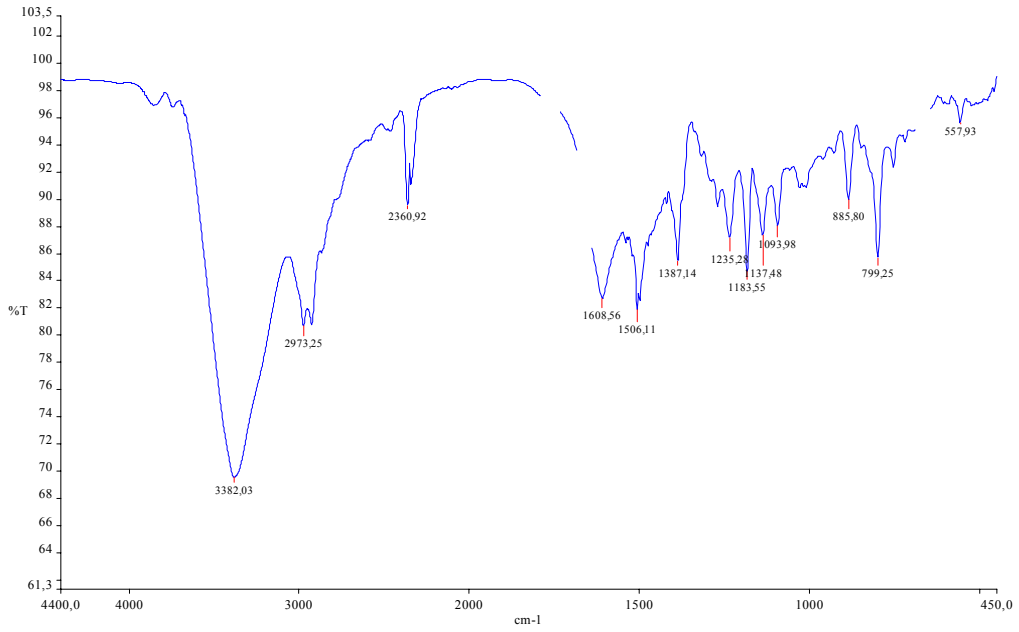
1980 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladı. 2000 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. Bu bölümden 2004 yılında Fen Edebiyat Fakültesi birincisi olarak mezun oldu. 2005 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün açmış olduğu sınavda başarılı olup Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisansa başladı. Şu an Kayseri İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde kimyager olarak çalışmaktadır.

EKLER

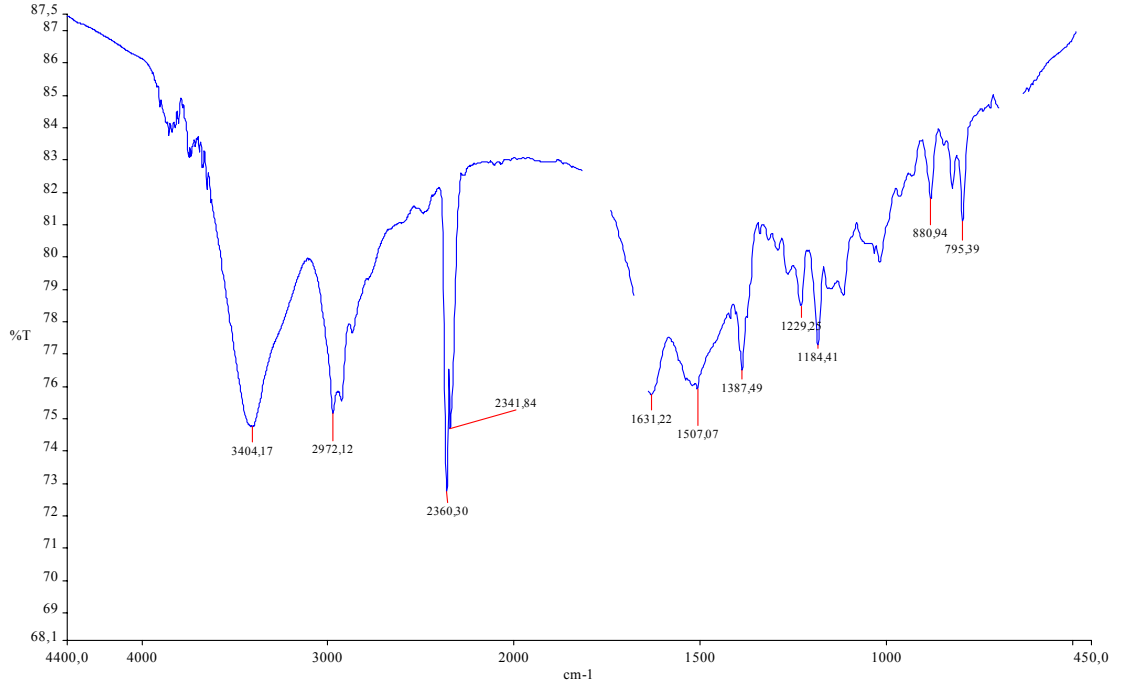
EK 1 Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları



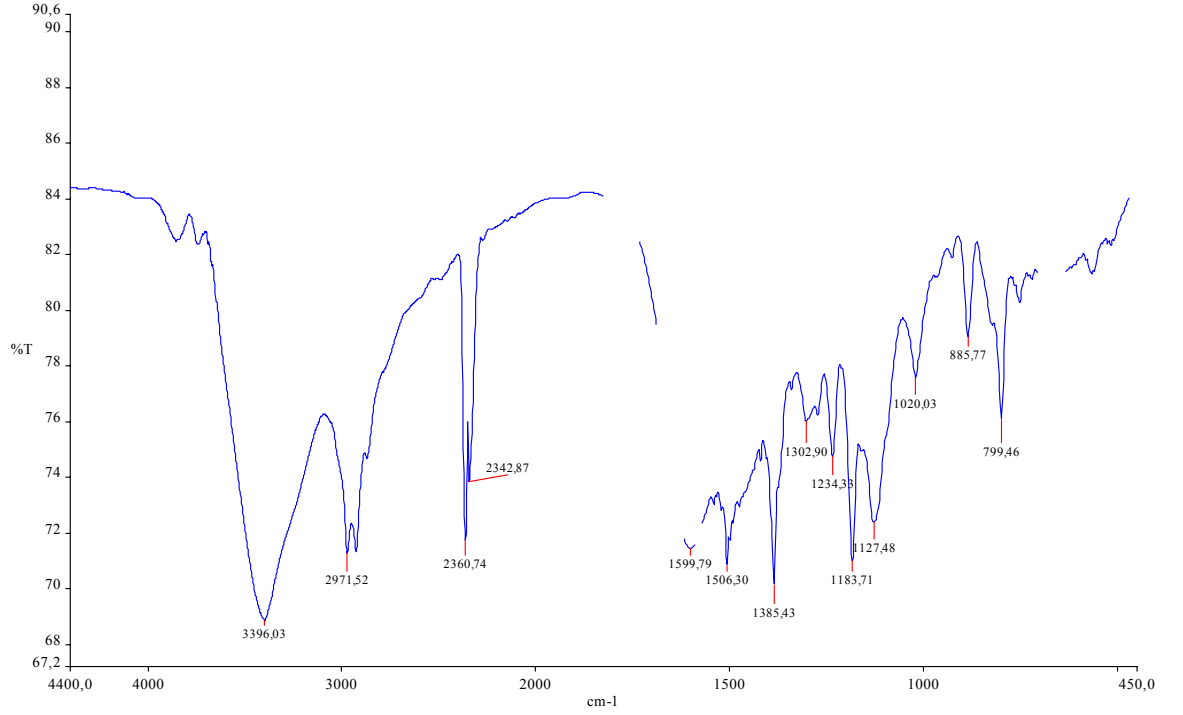
Ek Şekil 1.1. N(4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-p-tolilgliksim (L₁H₂) KBr tabletleri ile hazırlanmış FT-IR spektrumu



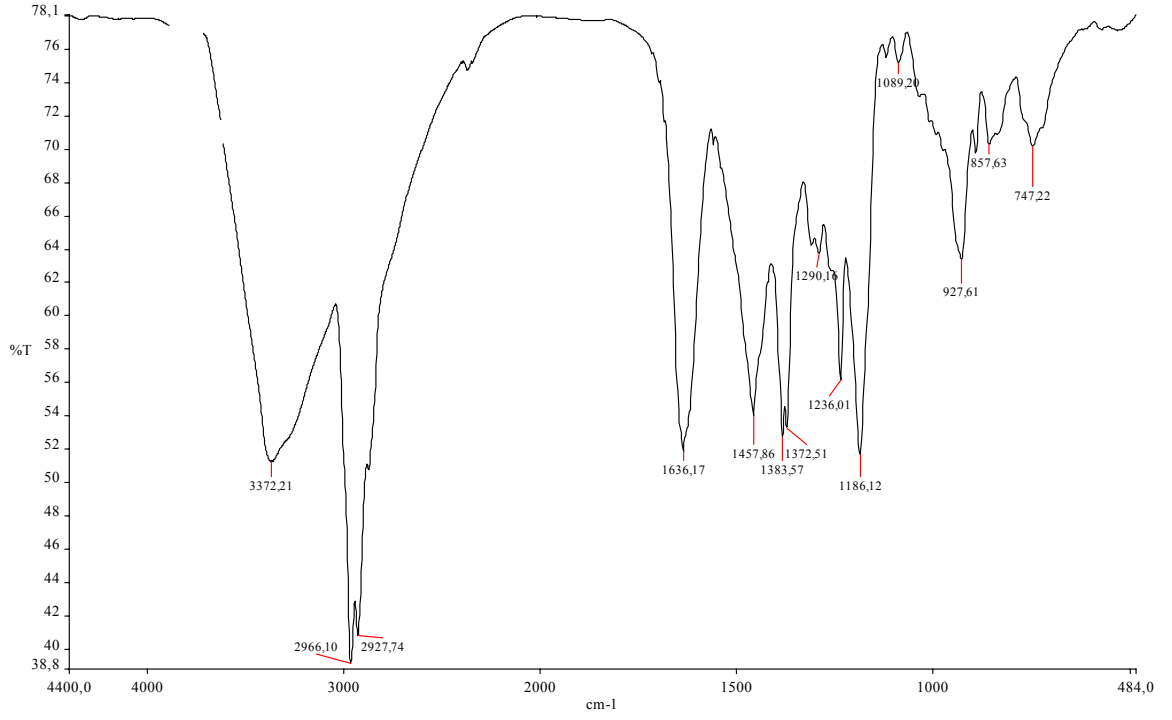
Ek Şekil 1.2. L₁H₂'nin nikel kompleksi [Ni(L₁H₂)₂.2H₂O] KBr tabletleri ile hazırlanmış FT-IR spektrumu



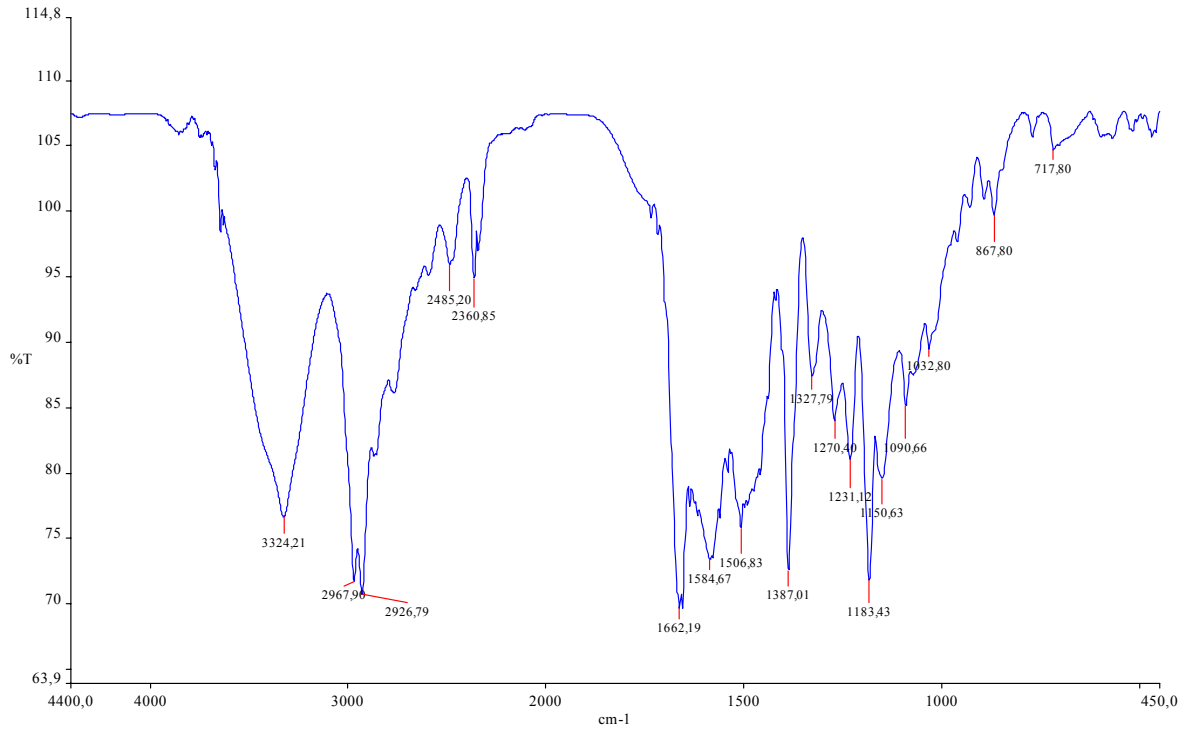
Ek Şekil 1.3. L_1H_2 'nin bakır kompleksi $[Cu(L_1H_2)]$ KBr tabletleri ile hazırlanmış FT-IR spektrumu



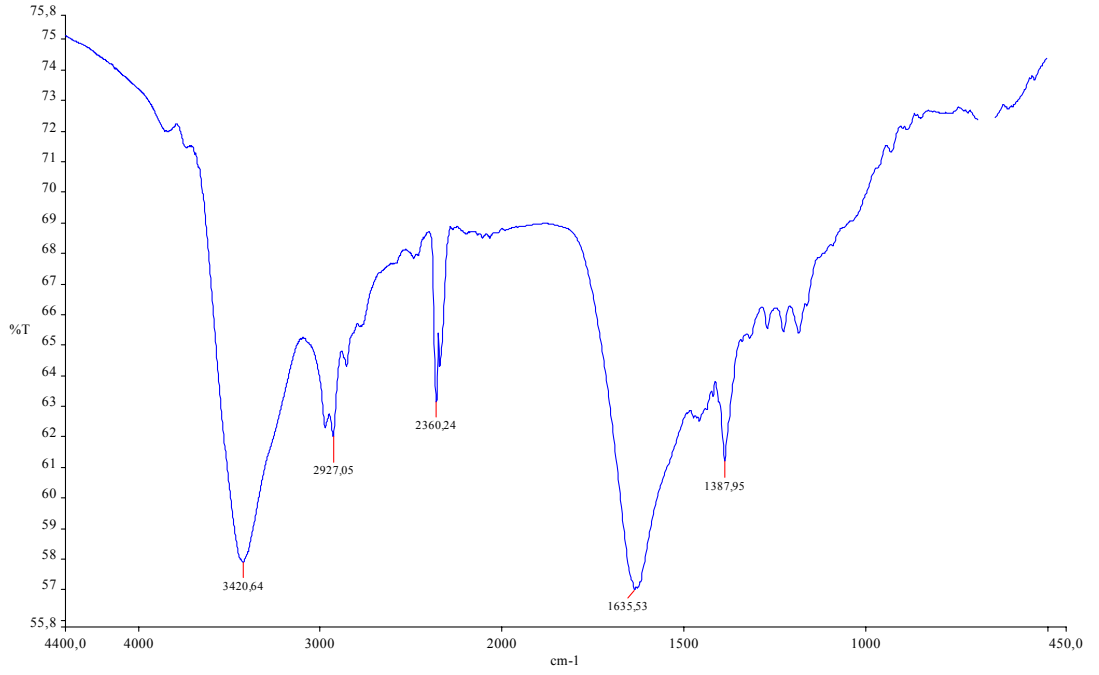
Ek Şekil 1.4. L_1H_2 'nin kobalt kompleksi $[Co(L_1H_2)_2 \cdot 2H_2O]$ KBr tabletleri ile hazırlanmış FT-IR spektrumu



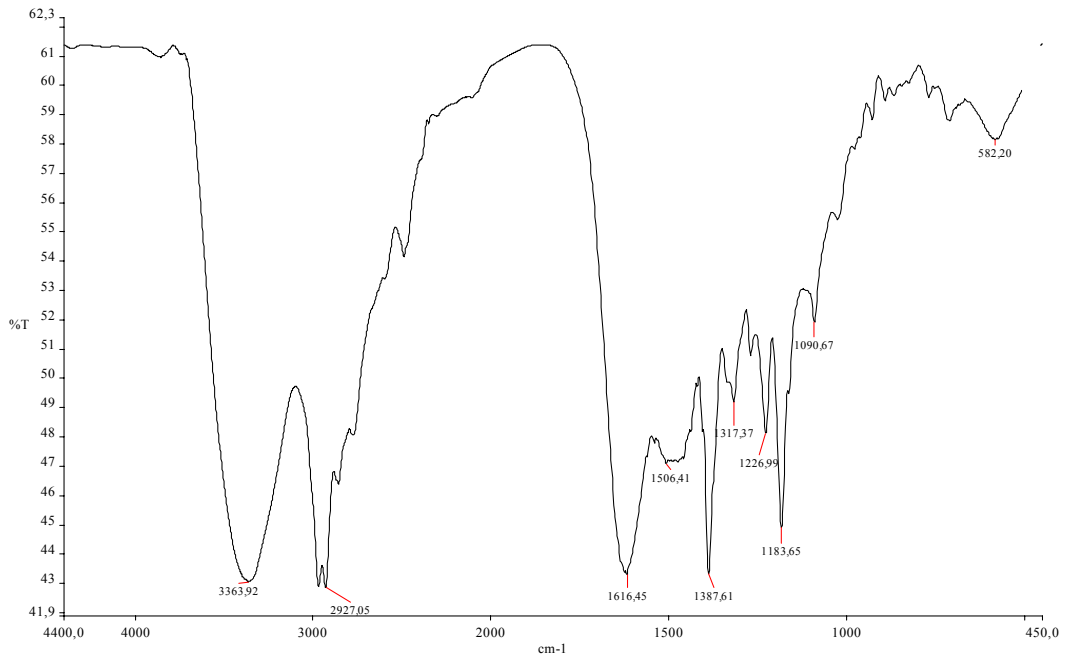
Ek Şekil 1.5. N,N'(4-Amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin)-antigliksim (L₂H₂) KBr tabletleri ile hazırlanmış FT-IR spektrumu



Ek Şekil 1.6. L₂H₂'nin nikel kompleksi [Ni(L₂H₂)₂.2H₂O] KBr tabletleri ile hazırlanmış FT-IR spektrumu

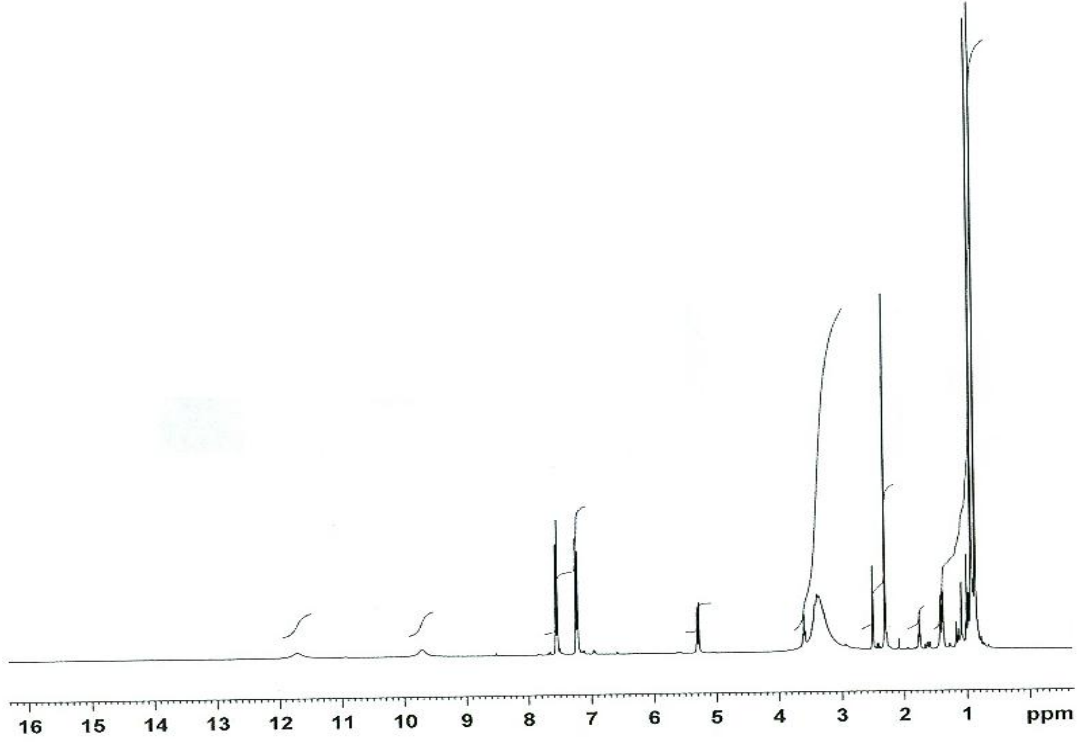


Ek Şekil 1.7. L_2H_2 'nin bakır kompleksi $[Cu(L_2H)_2]$ KBr tabletleri ile hazırlanmış FT-IR spektrumu

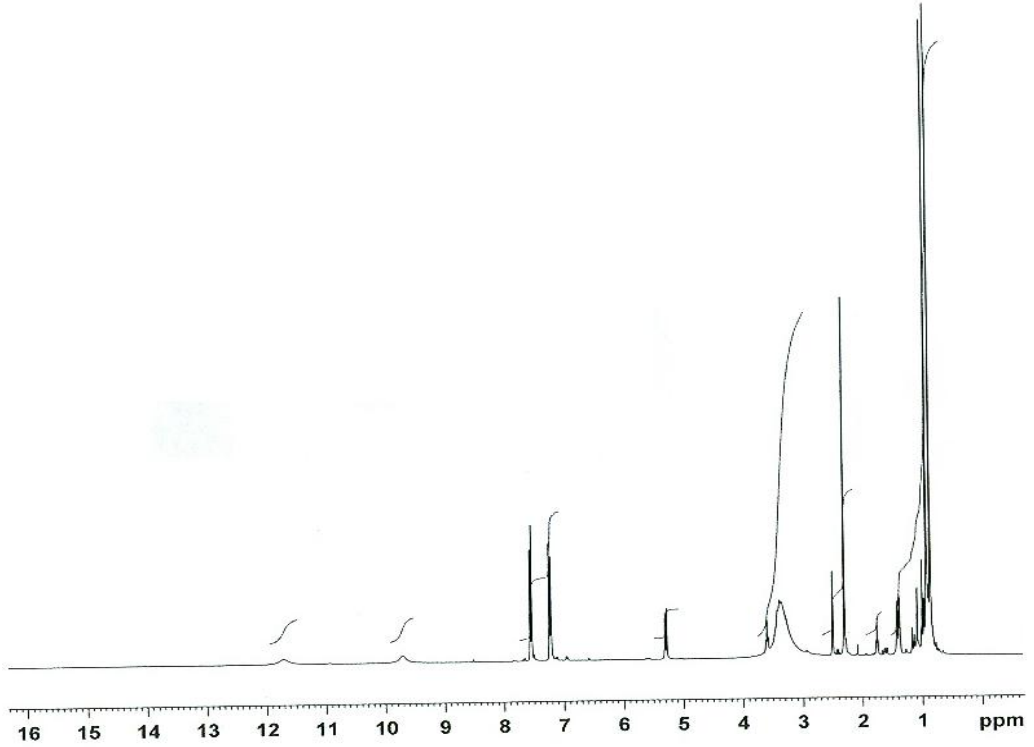


Ek Şekil 1.8. L_2H_2 'nin kobalt kompleksi $[Co(L_2H)_2 \cdot 2H_2O]$ KBr tabletleri ile hazırlanmış FT-IR spektrumu

EK 2 Sentezlenen Ligantların ^1H NMR Spektrumları

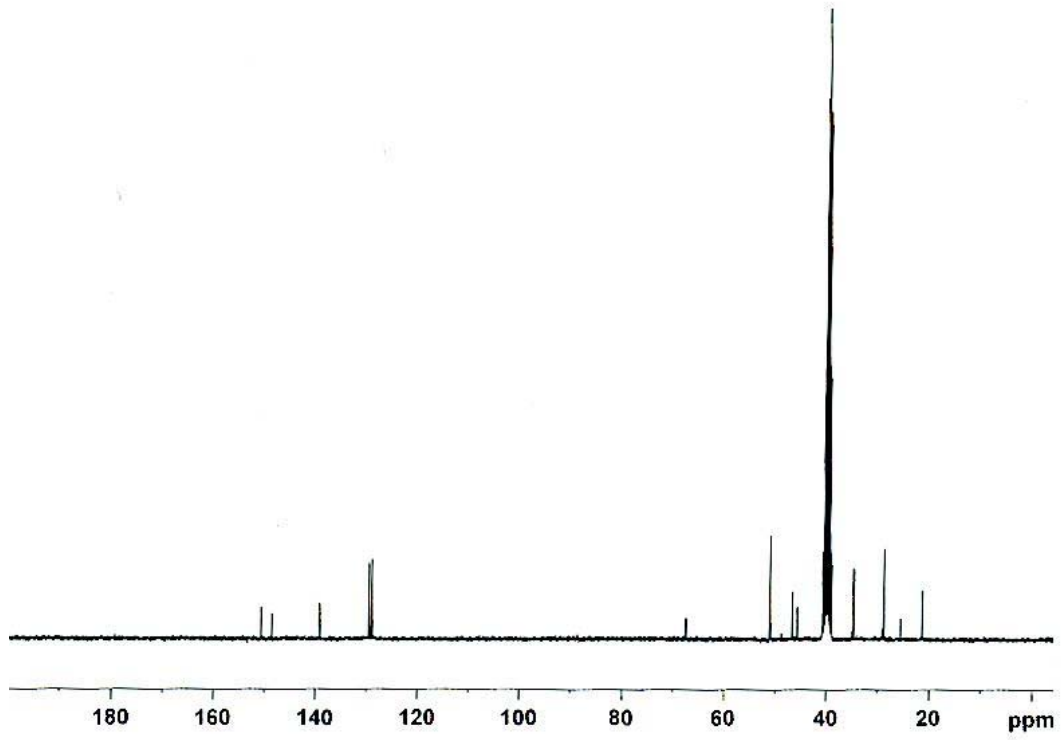


Ek Şekil 2.1. L_1H_2 ligandının DMSO-d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu

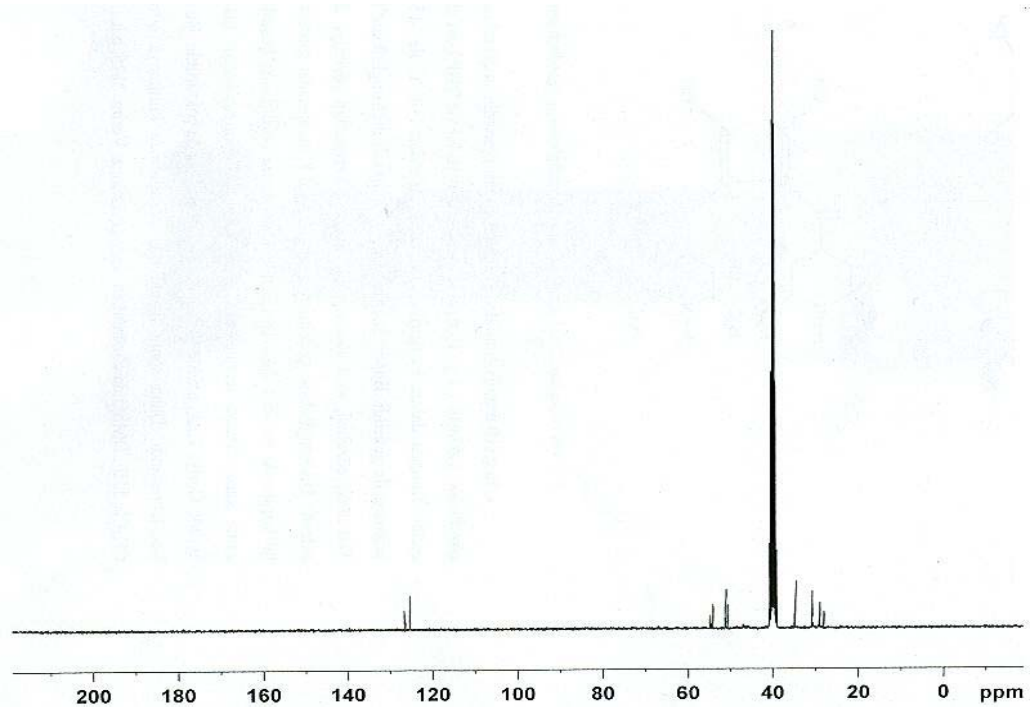


Ek Şekil 2.2. L_2H_2 ligandının DMSO-d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu

EK 3 Sentezlenen Ligantların ^{13}C NMR Spektrumları

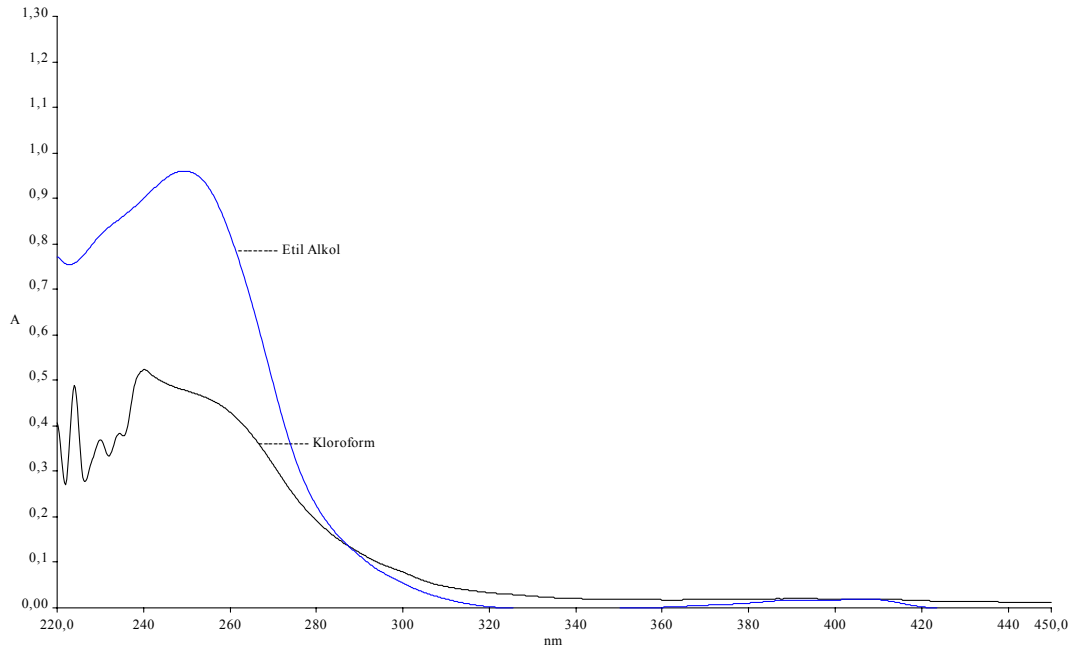


Ek Şekil 3.1. L_1H_2 ligandının DMSO-d_6 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu

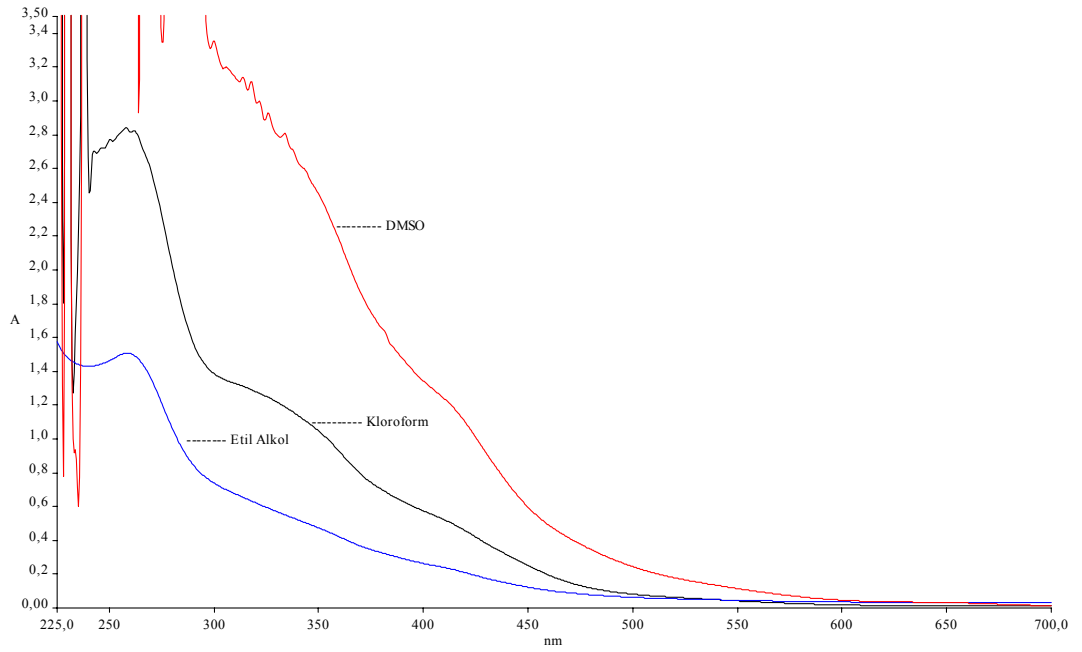


Ek Şekil 3.2. L_2H_2 ligandının DMSO-d_6 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu

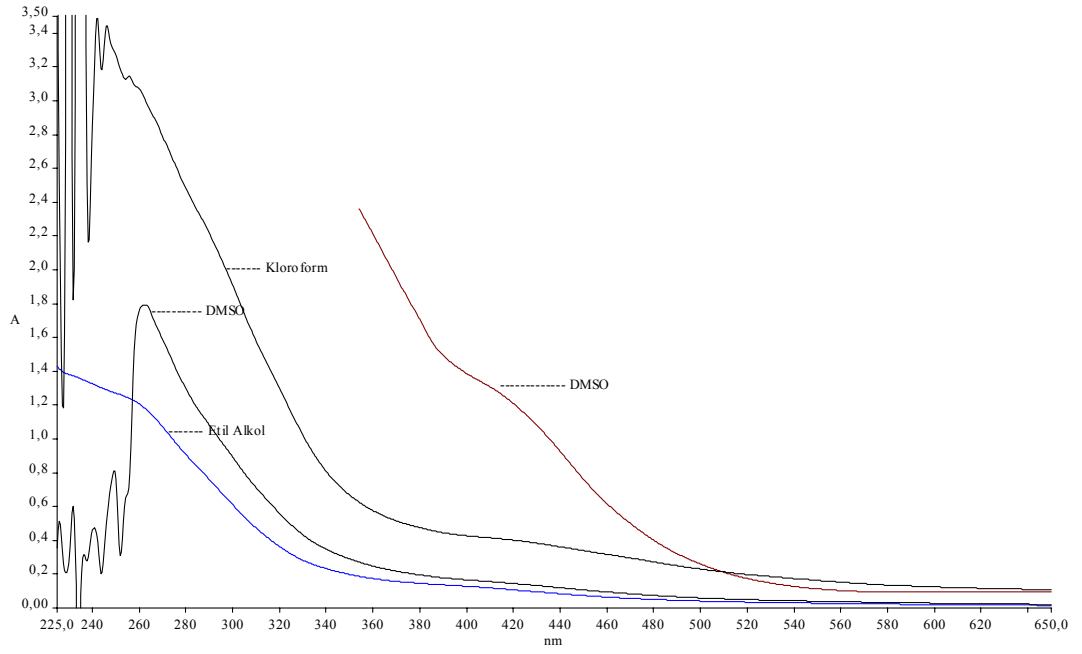
EK 4 Sentezlenen Ligantların ve Komplekslerin Uv-Vis Spektrumları



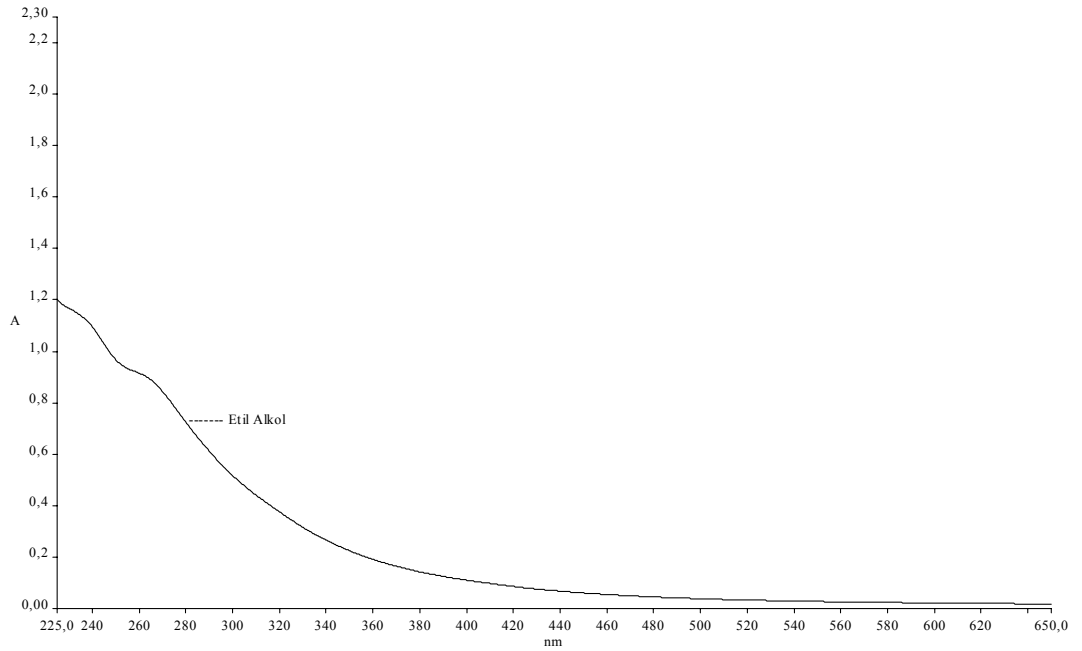
Ek Şekil 4.1. (L_1H_2) ligandının Uv-Vis spektrumu



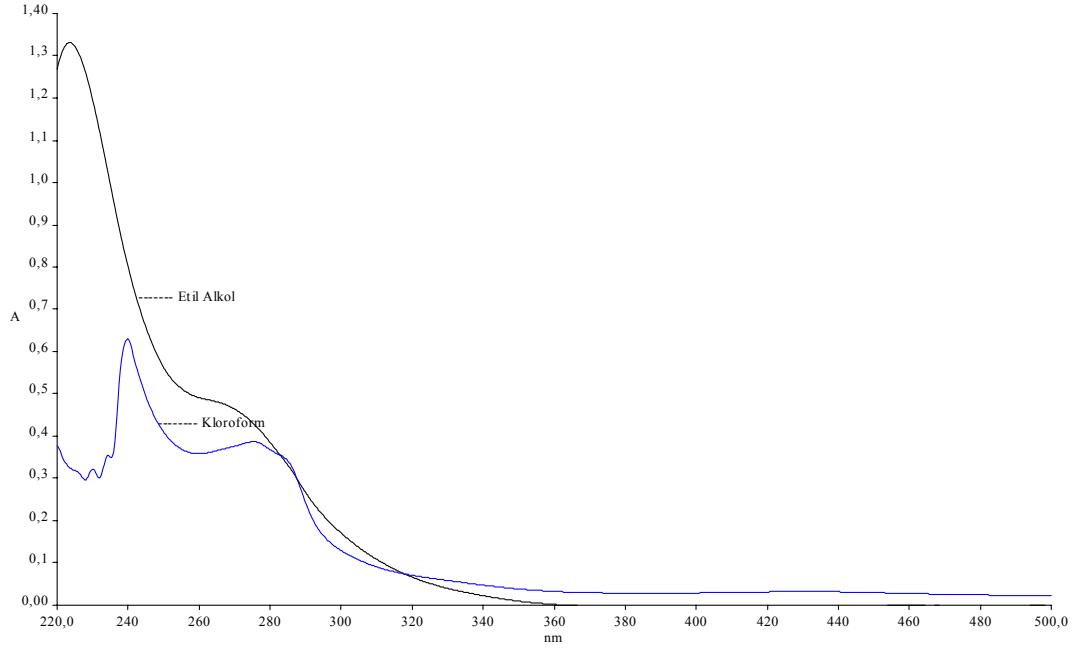
Ek Şekil 4.2. $[Ni(L_1H_2)_2 \cdot 2H_2O]$ Uv-Vis spektrumu



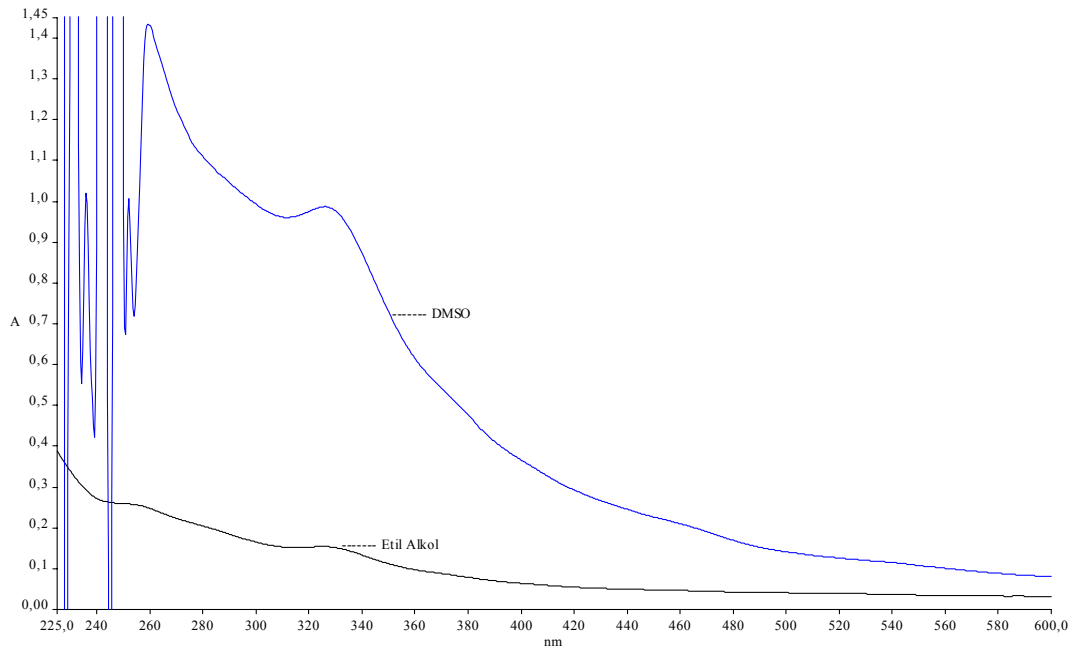
Ek Şekil 4.3. $[Cu(L_1H)_2]$ Uv-Vis spektrumu



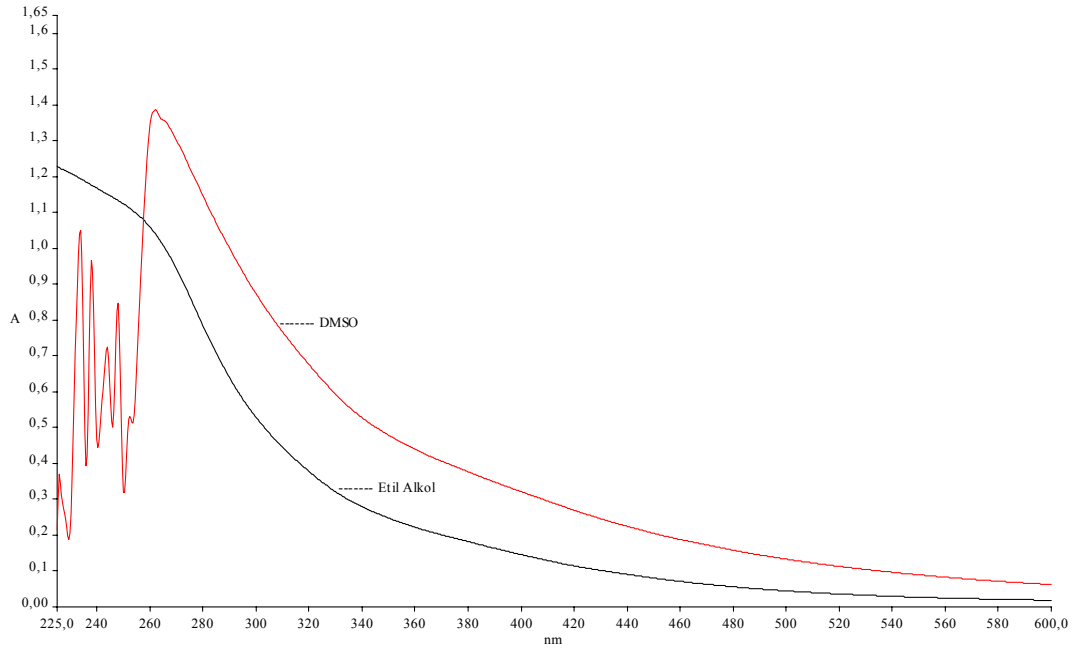
Ek Şekil 4.4. $[Co(L_1H)_2 \cdot 2H_2O]$ Uv-Vis spektrumu



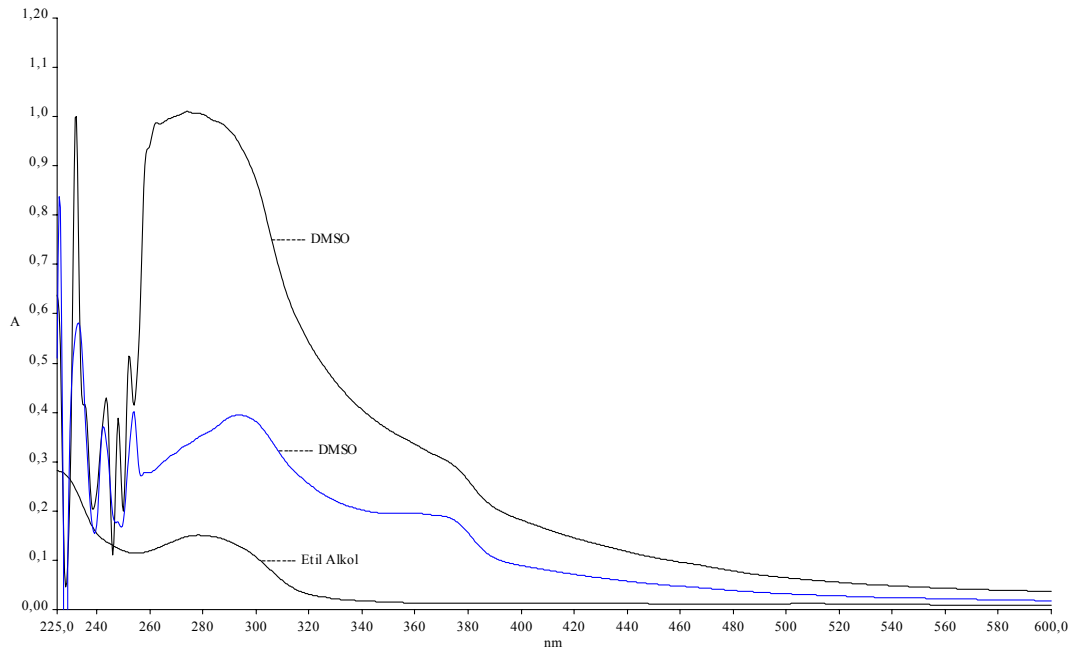
Ek Şekil 4.5. (L_2H_2) Uv-Vis spektrumu



Ek Şekil 4.6. $[Ni(L_2H_2)_2 \cdot 2H_2O]$ Uv-Vis spektrumu



Ek Şekil 4.7. $[Cu(L_2H)_2]$ Uv-Vis spektrumu



Ek Şekil 4.8. $[Co(L_2H)_2 \cdot 2H_2O]$ Uv-Vis spektrumu

ÖZET

Vic-dioksimler, geçiş metalleri ile verdikleri kararlı kompleksler nedeniyle şelat teşkil edici olarak kullanılması büyük önem taşımaktadır. Literatürde bilinen makrosiklik yapıdaki vic-dioksim ligand sayısı oldukça sınırlıdır. Sübstitüe olmayan vic-dioksim kompleksleri suda ve organik çözücüde hiç çözünmediklerinden yapılan araştırmaların önemli bir hedefi de çözünür ürünler elde etmektir. Bu bileşiklerin çözünürlükleri; hacimli sübstitüentler, polar gruplar veya makro hetero halkası ilavesiyle arttırılabilmektedir. Bu sayede gerek yapı, gerekse reaksiyonların incelenebilmesi de mümkün olabilmektedir.

Birçok dioksimler ve onların geçiş metal kompleksleri incelenmiştir. Bu komplekslerin çok kararlılığı ve tek elektron özellikleri, onların hidrojen bağıyla kararlılaştırılmış düzlemsel yapılarıyla ilişkilendirilirler. Vic-dioksim ligandlarıyla komplekslerinin yüksek kararlılığı geniş ölçüde çeşitli amaçlar için kullanılır. Vic-dioksimler B₁₂ Vitaminlerinin biyofonksiyonlarına benzer model bileşikler olarak oldukça fazla ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada iki yeni ligand ve onların geçiş metal kompleksleri sentezlendi. Çalışmanın birinci kısmında, yeni bir dioksim, N (4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin) p-tolilglioksim (L₁H₂), anti-*p*-tolilklorglioksim ve 4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin'in saf THF'deki reaksiyonuyla hazırlandı. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile metal-ligand oranı 1:2 olan tek çekirdekli kompleksler hazırlandı.

Çalışmanın ikinci kısmında, yeni bir dioksim, N'N (4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin) antiglioksim (L₂H₂), anti-diklorglioksim ve 4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidin'in saf THF'deki reaksiyonuyla hazırlandı. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile metal-ligand oranı 1:2 olan tek çekirdekli kompleksler sentezlendi. Ligandların ve komplekslerin yapıları Şekil 4.1-4.4'da verilmiştir.

Bütün ligandların Co(II) ve Ni(II) metal komplekslerinin geometrileri aksiyal ligand olarak iki mol su içerdiğinden oktahedral, Cu(II) kompleksinin geometrisi ise kare düzlem olarak değerlendirilmiştir.

Ligandların ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerinin yapıları Elementel analiz, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-VIS, Manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Ayrıca, metal komplekslerin Erime noktası ve yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir.

SUMMARY

Vic-dioximes have great importance since they are used as chelate because of the stable complexes with transition metals. The number of the vic-dioxime ligands which are known as macrocyclic in literature are very rare. Since vic-dioxime complexes which are not substituted are insoluble in water and in organic solvents, another aim of these studies is to get soluble products. The solubility of the compounds can be increased by the addition of great size of substituents, polar groups or macro hetero ring. In this way both the structures and their reactions can be investigated..

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. vic-Dioxime also have received considerable attention as model compounds which mimic bio-functions such as the reduction of vitamin B₁₂..

In this work, two new ligands and their transition metal complexes synthesized. In the first part of this work, A novel dioxime, N (4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidine) p-tolilglioksim (L₁H₂) was synthesized by reaction of *anti*-p-tolylchloroglyoxime and 4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidine in absolute THF. Mono nuclear complexes with a metal-ligand ratio of 1:2 were prepared with Ni(II), Cu(II) and Co(II)

In the second part of this work, A novel dioxime, N'N (4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidine) antiglioksim (L₂H₂) was prepared by reaction of *anti*-dichloroglyoxime and , 4-amino 2,2,6,6 tetrametil piperidine in absolute THF. Mono nuclear complexes with a metal-ligand ratio of 1:2 were prepared with Ni(II), Cu(II) and Co(II). The structures of ligands and complexes are given in Scheme 4.1-4.4.

The Cu(II) metal complexes of all ligands are proposed to be square planar and Co(II) and Ni(II) metal complexes are proposed to be octahedral with two water molecules as axial ligands.

The structure of the ligands and their Ni(II), Cu(II) and Co(II) metal complexes have been identified with a combination of elemental analysis, ^1H and ^{13}C -NMR spectra, FT-IR, UV-VIS, magnetic susceptibility measurements. Also, melting point and reduction-oxidation potentials of metal complexes have been determined.