

**167538**

T.C  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI YENİ vic-DİOKSIM SENTEZİ VE  
KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ İLE  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Bilge YILDIRIM**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez, 22/06/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Emine ÖZCAN  
(Danışman)

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

(Üye)

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

(Üye)

T.C  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI YENİ vic-DİOKSIM SENTEZİ VE  
KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ İLE  
ÖZELLİKLERİİNİN İNCELENMESİ**

**Bilge YILDIRIM**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Konya, 2005**

T.C  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI YENİ vic-DİOKSİM SENTEZİ VE  
KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ İLE  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bilge YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

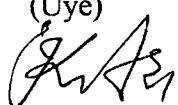
Bu tez, 22/04/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Emine ÖZCAN  
(Danışman)



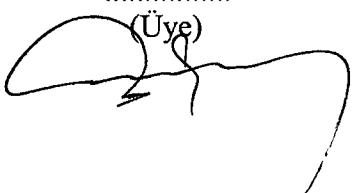
Prof. Dr. İbrahim Karataş

(Üye)



Prof. Dr. H. İsmet UÇCAN

(Üye)



## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### BAZI YENİ vic-DİOKSIM SENTEZİ VE KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ İLE ÖZELLİKLERİİNİN İNCELENMESİ

Bilge YILDIRIM

Selçuk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Emine ÖZCAN  
2005,66 sayfa

Jüri:

Doç.Dr. Emine ÖZCAN  
Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ  
Prof.Dr. H. İsmet UÇAN

Bu çalışmada, N-(4-metilbenzil)aminoglioksim ve 3,4-metilendioksifenilaminoglioksim, 4-metilbenzilamin, 3,4-metilendioksaanilin ve anti-klorlioksimden çıkararak sentezlenmiştir. Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları ile vic-dioksim kompleksleri izole edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz,IR,  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi, UV-VIS, mağnetik suseptibilite ve termogravimetrik analiz(TGA) kullanılarak aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Vic-dioksim, metal kompleksi, nikel(II), kobalt(II), bakır(II), kadminyum(II), çinko(II).

## **ABSTRACT**

Master Thesis

Synthesis and Characterization of Novel *vic*-dioksim and Some of Its Metal Complexes.

Bilge YILDIRIM

Selçuk University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department Chemistry

Supervisor: Assoc Prof.Dr. Emine ÖZCAN  
2005, 66 pages

Jury:

Assoc Prof. Dr. Emine ÖZCAN  
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ  
Prof. Dr. H.İsmet UÇAN

In this study, N-(4-methylbenzyl)aminoglyoxime, 3,4-methylenedioxaphenylaminoglyoxime were synthesized starting from, 4-methylbenzylamine, 3,4-methylenedioxaniline and antichloroglyoxime. The complexes of these *vic*-dioximes with Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) ions have investigated. Structure of these compounds were identified by using elemental analyses, IR, UV-VIS, <sup>1</sup>H-NMR spectra, magnetic susceptibility measurements and thermogravimetric analyses(TGA).

**Key Words:** Vic-dioxime, metal complexes, nickel(II), cobalt(II), copper(II), cadmium(II), zinc(II).

## **TEŞEKKÜRLER**

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç.Dr. Emine ÖZCAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmamın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Doç.Dr. Emine ÖZCAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca devamlı yardım ve desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Arş.Gör. Pervin DEVECİ'ye teşekkür ederim. TGA-DTA analizlerimin yapılamasını sağlayan İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü Arş.Gör. Selim ERDOĞAN'a ve tez çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Arş.Gör. Zeliha TOPAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca emeği geçen Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü hocalarına ve arkadaşlarına teşekkür ederim.

Ayrıca bütün tahsil hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarıyla bana her zaman destek olan anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

**Bilge YILDIRIM**

## İÇİNDEKİLER

<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. OKSİMLER VE ÖZELLİKLERİ .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. OKSİMLERİN ELDE EDİLİŞ METOTLARI .....</b>	<b>11</b>
1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan .....	11
1.2.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan.....	11
1.2.3. Primer aminlerin yükseltgenmesinden.....	12
1.2.4. Nitrosolama yolu ile.....	12
1.2.5. Kloralhidrat ile hidroksil amin reaksiyonundan.....	13
1.2.6. Nitrilosit ve disiyandioksit katılımasıyla.....	13
1.2.7. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden .....	14
<b>1.3. OKSİMLERİN REAKSİYONLARI .....</b>	<b>15</b>
1.3.1. Asitlerin Etkisi .....	15
1.3.2. Isı ve Işık Etkisi.....	15
1.3.3. Oksimlerin İndirgenmesi.....	16
1.3.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi .....	16
1.3.5. Beckman çevrimi .....	17
1.3.6. Oksimlerin Klorlanması .....	17
1.3.7. Oksimlerin Diazonyum Kenetleme Reaksiyonu .....	22
<b>1.4. OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ .....</b>	<b>22</b>
1.4.1. UV-VIS Özellikleri .....	23
1.4.2. Infrared (IR) Özellikleri .....	23
1.4.3. $^1\text{H}$ NMR Özellikleri .....	24
<b>1.5. OKSİMLERİN KOMPLEKSLERİ .....</b>	<b>25</b>

<b>1.6. OKSİMLERİN KULLANIM ALANI .....</b>	<b>30</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>32</b>
2.1. Çalışmanın Amacı .....	32
2.2. Literatür Özeti .....	32
<b>3. MATERİYAL VE METOD.....</b>	<b>37</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	37
3.2. Kullanılan Aletler.....	37
3.3. Ligantların ve Komplekslerinin Sentezi.....	38
<b>4. DENEYSEL BÖLÜM .....</b>	<b>39</b>
4.1.1. Klor-amphi-Glioksim Sentezi .....	39
4.1.2. Anti-klorglioksim Sentezi .....	39
4.1.3. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Sentezi.....	40
4.1.4. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Ni(II) Kompleksinin Sentezi.....	41
4.1.5. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Co(II) Kompleksinin Sentezi .....	42
4.1.6. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Cd(II) Kompleksinin Sentezi .....	43
4.1.7. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Zn(II) Kompleksinin Sentezi .....	44
4.1.8. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Sentezi: .....	45
4.1.9. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Ni(II) Kompleksinin Sentezi .....	46
4.1.10. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Co(II) Kompleksinin Sentezi .....	47
4.1.11. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Cu(II) Kompleksinin Sentezi .....	48
4.1.12. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Cd(II) Kompleksinin Sentezi.....	49
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>50</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>56</b>
<b>7. EKLER.....</b>	<b>61</b>
<b>ÖZGEÇMIŞ.....</b>	<b>66</b>

## 1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri merkezde bir atom veya iyon içeren (genellikle metal) ve değişik molekül gruplarının bu metali çevrelediği bileşiklerdir. Bu kompleks bileşikler çözeltide bile yapılarını muhafaza ederler ve yalnızca kısmi bir parçalanma meydana gelir. Kompleks, merkez atomuna ve koordine olan grupların taşındıkları yüklerle bağlı olarak nötral veya iyonik (katyon veya anyon) şeklinde olabilir. Merkez atom genellikle pozitif yüklü geçiş metalleridir. Ligantlar ise anyonik veya moleküllerdir ve üzerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulundururlar. Ligantlar içerdikleri donör atom sayılarına göre tek dişli veya çok dişli olarak adlandırılırlar. Merkez atomuna bağlı donör atomlarının toplam sayısında koordinasyon sayısı olarak isimlendirilir.

Werner ve Jorgenson adlı iki kimyacının öncülüğünde gelişen koordinasyon kimyası daha sonraları Pauling tarafından bulunan valens bağ ardından kristal alan ve moleküler orbital teorilerinin ortaya atılmasıyla büyük bir önem kazanmıştır. Alfred Werner bu konudaki çalışmalarıyla 1913 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü almıştır.

Geçiş metalleri ile elektron verici gruplara sahip ligantlardan meydana gelen komplekslerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi ve yapılarının aydınlatılması koordinasyon kimyasının yanısıra, biyokimya, boyama maddeleri, ilaç kimyası, polimer kimyası ve tarım gibi birçok alanda önem kazanmaktadır. Bazı platin komplekslerinin kanser tedavisinde kullanılması ile ilgili araştırmalar, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır(Bekaroğlu 1972).

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi , sanayideki kullanım alanlarının artması “özellikle vic-dioksim kompleksleri” üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. vic-dioksimler ve kompleksleri çok yönlü reaktiviteye sahip olan önemli bir bileşik sınıfını oluştururlar. Schrauzer'in öncü çalışmasından bu yana  $\beta_{12}$  koenzimi model olarak kullanılarak oksimler üzerinde geniş çalışmalar yapılmıştır(Durmuş ve ark.2004).

*vic*-dioksimlerin ilk kullanılması 1905 yılında Tscugaeff ‘in nikelin gravimetrik analizi için dimetilglioksimi kullanması ile başlamış ve sonraki yıllarda ,analitik uygulamalar için iki dişli oksim şelatlaştırıcırlara yönelik çalışmaların hızla artmasına sebep olmuştur. Ligand olarak kullanılabilen bu maddelerin, geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler ve bu komplekslerin değişik özellikleri incelenmiştir(Ozcan ve Mirzaoglu 1988, Karataş ve ark. 1991).

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksim komplekslerinin olağanüstü stabilitesi ve eşsiz elektronik özellikleri bu grup bileşiklerin bilimsel bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. Bu amaç doğrultusunda *vic*-dioksim grubu taşıyan ligantların ve bu ligantların metal komplekslerinin sentezlenmesi tasarlanmıştır.

### 1.1. Oksimler ve Özellikleri

(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=NOH) oksi-imin adının kısaltması ile ortaya çıkan oksimler, zayıf bazik karakterde azometin (>C=N-) grubu ile zayıf asidik karakterli (-OH ) grubunu ihtiva eden amfoter maddelerdir.

Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi(asetaldoksim, asetonoksım, benzofenonoksım v.b.), ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilmektedir. Örneğin [CH<sub>3</sub>-C(N-OH)-COOH] bileşiği, 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir. Ayrıca oksimler nitrozo bileşiklerinin yapı izomerleri oldukları için "izonitrozo" terimi de kullanılır (Smith 1966). O-substitüe oksimler için en iyi adlandırma; O-metil aseton oksım örneğinde olduğu gibi O-alkil (veya açılı) oksim şeklindedir. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü aşağıda verilmiştir.



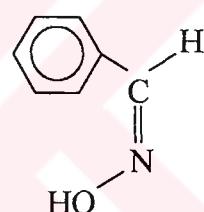
Normal sübstítüe oksimler, nitronlar gibi ileri sınıf olarak bilinirler. Chemical Abstractlar da hipotetik bileşiklerin türevi olarak adlandırılır ki, bunlara “nitro” denir, bunlar nitro adları altında sıralanır( $\text{CH}_2=\text{NH-O}^-$ ). Karbondaki sübstítuentler ( $\alpha$ -), azottaki sübstítuentler ( $\text{N}-$ ), “ $\alpha,\alpha$ -difenil-N-metil nitron”[ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)\text{-O}^-$ ] gibi gösterilir.

Oksimlerde ( $\text{C}=\text{N}$ ) bağının varlığında karbon atomuna R veya  $\text{R}'$ (R ve  $\text{R}'$ , alkil, aril, v.b) gibi farklı iki grup bağlısa geometrik izomeri mümkündür. Hantzsch ve Werner doktora çalışmaları sırasında C=N grubuna sübstítuentlerin ataklarındaki farklılıkların temelinde, oksimlerin izomerlerinin bulunduğu açıklandı.

Basit oksimlerin geometrik izomeri *syn*- ve *anti*- örnekleri ile gösterilir. Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu konfigürasyon *anti*- formundadır (Şekil 1.1).



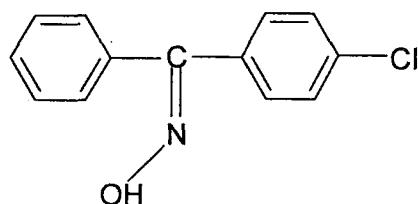
*syn*-benzaldoksim



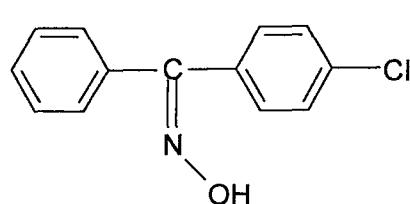
*anti*-benzaldoksim

Şekil 1.1. Benzaldoksimin geometrik izomerleri

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise referans alınan gruba göre isimlendirme değişebilir(Smith 1966)



*syn*-fenil p-klorofenil ketoksim  
veya



*anti*- fenil p-klorofenil ketoksim  
veya

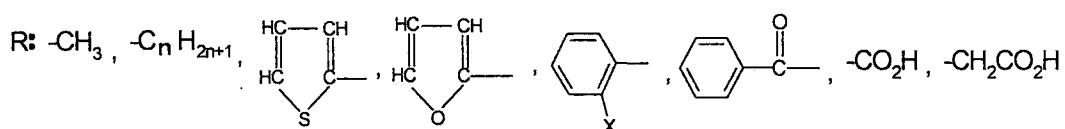
*anti*-p-klorofenil fenil ketoksim

*syn*- p-klorofenil fenil ketoksim

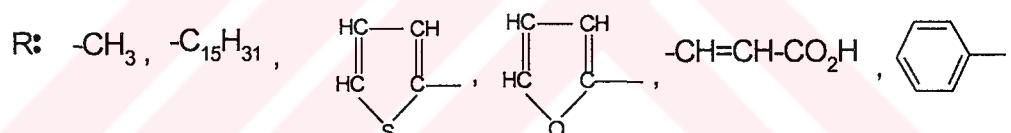
Şekil 1.2. Ketoksimlerde geometrik izomeri

Basit monoooksimlerin *syn*- ve *anti*- izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri aynı çözücüde 0,5-5 kcal/mol arasında değişmektedir, bu fark oksimin molekül yapısına ve kullanılan çözüçünün dielektrik sabitine bağlı olarak değişiklik gösterir (Smith 1966).

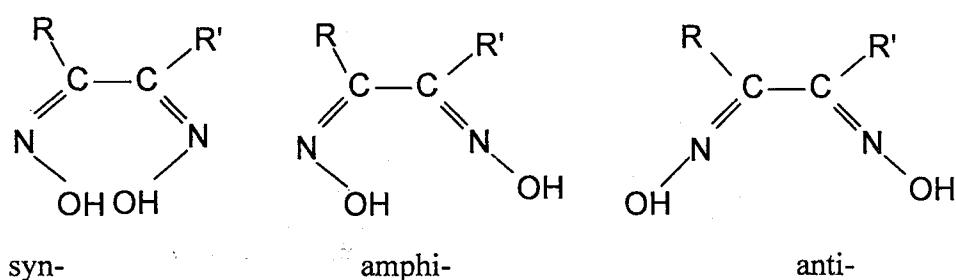
Basit monoooksimlerde *syn*- ve *anti*- izomerlerinin oluşmasında aldehit veya keton bileşigine bağlı olan R- gruplarında etkisi vardır. Bir fenil ketonundan ( $C_6H_5CO-R$ ) oksimlerin hazırlanmasında, R bir  $CH_3$  grubu ise ketoksim ürünü olarak *syn*- metil izomeri fazla miktarda oluşur. Fakat R bir  $-CH_2CO_2H$  grubu ise ürün olarak *anti*-karboksilliasit izomeri fazla miktarda oluşur. Ketoksim türevleri hazırlanırken *anti*- izomerlerinin oluşması şu sıraya göre artar.



Aldehitlerden ( $R-CO-H$ ), oksim türevleri hazırlanırken R- gruplarına göre *syn*- ve *anti*- izomerleri oluşma oranı değişir. Aldoksim türevleri hazırlanırken *anti*- izomerlerinin oluşması şu sıraya göre artar.

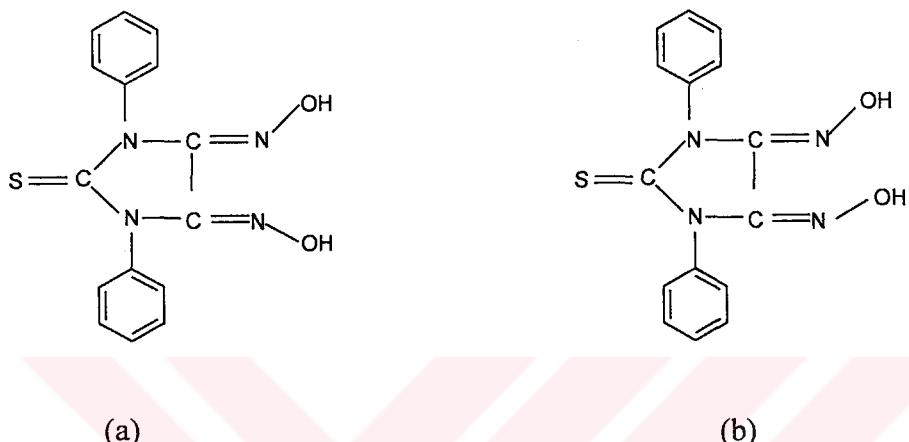


*vic*-dioksimlerin izomerleri ise, komşu C=N grubundaki iki OH'ın birbirine göre pozisyonlarına göre *syn*-, *amphi*- ve *anti*- şeklinde kullanılmaktadır (Patai 1970). (Şekil 1.3)



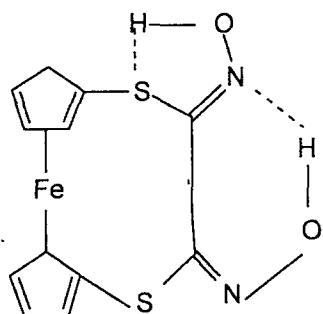
Şekil 1.3. *vic*-dioksimlerde geometrik izomeri

Genellikle *vic*-dioksim konfigürasyonlarında *anti*- formu *amphi*- formuna nazaran daha düşük enerjili yani daha kararlıdır. Aynı zamanda *anti*- formlarının erime noktası *amphi*- ve *syn*- formlarına nazaran daha yüksektir. Ancak bunun istisnalarında vardır ve bununla ilgili bir örnek Şekil 1.4'de görülmektedir.



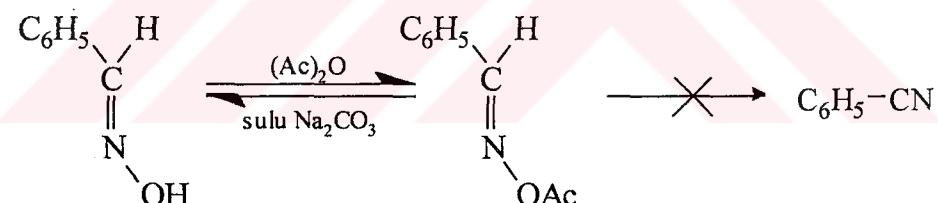
Şekil.1.4.(a) 1,3-difenil-2-tiookso-4,5-*anti*-bis(hidroksimino)-imidazolin e.n:180°C  
 (b)1,3-difenil-2-tiookso-4,5-*amphi*-bis(hidroksimino)-imidazolin e.n:208°C

vic-dioksim izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri de yapıya bağlı olarak değişir ve genellikle düşüktür. Bu yüzden bunları birbirinden ayırmak güç olmakla beraber, günümüzde gelişen ayırma teknikleriyle, birçoğunu ayırmak mümkün olmaktadır. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde, genellikle, en kararlı olan *anti*-formu izole edilebilmiştir. Diğer taraftan ditioferrosenopen grubu ihtiva eden vic-dioksimlerde, azot üzerinde hidrojen köprüsünün oluşması nedeniyle, altılı bir halka, *amphi*- formunu daha kararlı kıydığından, büyük oranda bu form ele geçerken Şekil. 1.5., eser miktarda *anti*-formuna rastlanmıştır. Nitekim bu bileşigin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanı sıra  $\text{D}_2\text{O}$  ile kaybolan 13.28 ppm'deki(OH) protonu, *amphi*- izomeri için karakteristiktedir.

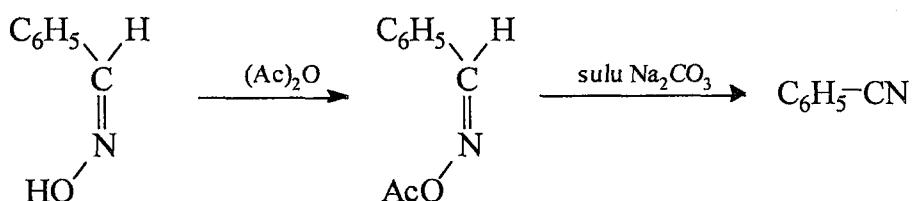


Şekil 1.5. 1,4-Ditio-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1)ferrosenopen' in *amphi<sub>-</sub>* formu.

Oksimlerin, *syn*- veya *anti*- formunda bulunmaları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişiklikler meydana getirir. Örneğin *syn*- ve *anti*-benzaldoksimin erime noktaları farklı olduğu gibi, kimyasal reaksiyonlara karşı olan davranışları da farklıdır. *syn*-Benzaldoksiminin açılmasıyla elde edilen açılıtiv zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen Şekil 1.6, *anti*- izomerinin açılıtiv nitril oluşturur (Şekil 1.7).

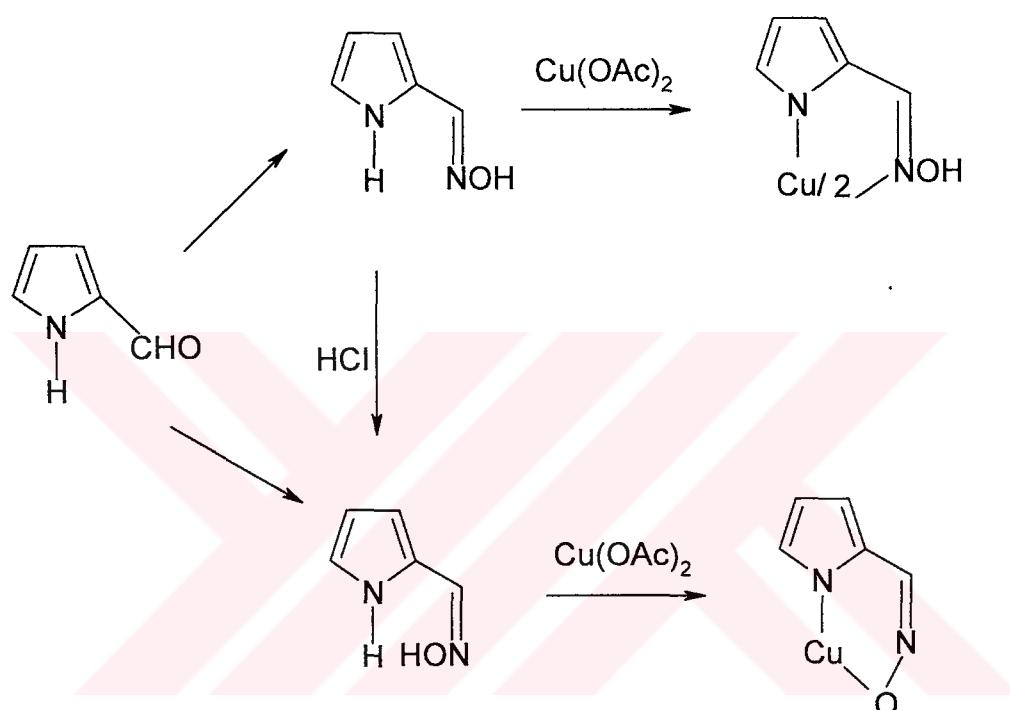


Şekil 1.6. *syn*-Benzaldoksimin Açıllama Reaksiyonu



Şekil 1.7. *anti*-Benzaldoksimin Açıllama Reaksiyonu

Oksimlerin *syn*- veya *anti*- formunda bulunması, oluşacak kompleks formlarında etkiler. Mesela; 2-pirolkarbaldehit oksimin bakırasetat ile reaksiyonunda *anti*- izomer formları 1:1, *syn*- izomer formları ise 1:2 oranında kompleks oluştururlar(Abele,2004).



Şekil.1.8. 2-pirolkarbaldehit oksim sentezi

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddeler olup, suda çok az çözünürler. Küçük molekül ağırlıklı olanlar dikkate değer derecede uçucudurlar. O-metil gruplu oksimler daha düşük erime ve kaynama noktasına sahiptirler. Nitronlar ise genellikle daha az uçucu, erime noktaları yüksek ve polar olmayan çözücülerde, oksijenli sübstitüe izomerlerden daha az çözünürler (yüksek dipolmomentli  $=\text{N}-\text{O}^-$  bağından dolayı). Tablo 1.1.1 de bazı basit oksim ve türevlerinin erime ve kaynama noktaları verilmiştir(Smith,1966).

Tablo 1.1.1- Bazı Oksim Bileşiklerinin Özellikleri

Oksim	E.N.( °C)	K.N.( °C)
CH <sub>2</sub> =N-OH	-	84
CH <sub>3</sub> -CH=NOH	47(13)	115
CH <sub>3</sub> -CH=N-OCH <sub>3</sub>	-	47,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=N-OH	61	135
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=N-OH	144	-
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=N-OCH <sub>3</sub>	61	-
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> )-O <sup>-</sup>	103	-

Oksimler, azometin ( $>\text{C}=\text{N}-$ ) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren, amfoter maddelerdir. Bununla beraber mono ve dioksimler zayıf asidik özellik gösterirler, bu yüzden NaOH'de çözünürler ve CO<sub>2</sub> ile çökerler.

Basit oksim adı verilen mono-oksimlerin pK<sub>a</sub> değerleri 10-12 arasındaır. Dioksimler ise mono oksimlere göre dikkate değer derecede asidik olup, bunların pK<sub>a</sub> değerleri 7-10 arasında değişir. Bazı dioksimlerin sulu ortamadaki pK<sub>a</sub> değerleri Tablo 1.1.2 de görülmektedir(Smith 1966).

Tablo 1.1.2: Bazı Oksimlerin pK<sub>a</sub> Değerleri

Bileşik	pK <sub>a</sub>
Dihidroksiglioksim	6.81
Difenilglioksim	8.50
Glioksim	8.88
Dimetilglioksim	10.14

Oksimlerin asidik özellikleri, OH grupları üzerindeki oynak protonlardan kaynaklanmaktadır. Buna karşılık, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle oksim bileşikleri, zayıf bazik özellik gösterir. Bu yüzden, amfoter özelliğe sahip olan bu maddeler, asit ve bazların seyreltik çözeltilerinde kolayca çözünmektedir.

Dikloro oksimler dışında diğer dioksim bileşiklerinin organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir. Benzaldehit oksim ve birçok sübstítüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, *syn*- ve *anti*-benzaldehit oksimlerin  $pK_a$  değerlerinin sırası ile 10,68 ve 11,33 olduğu belirlenmiştir. Bazı mono oksimlerin asitlikleri Tablo 1.1.3 de verilmiştir(Bordwell 1992).

Tablo 1.1.3: Bazı Mono Oksimlerin Sulu Ortamda  $pK_a$  Değerleri

Bileşik	$pK_a$
Aseton oksim	12.42
3-Pantanon oksim	12.60
Asetaldehit oksim	12.30

Oksimler yapılarındaki C=N grupları zayıf bazik karakterlidir. Bu çözeltiler seyreltiliği zaman çökerler ve buradan da asite bağlı tuz kristalleri izole edilebilir. Nitronlar ise çok zayıf bazlardır. Hidroklorit tuzu şeklindeki oksimlere nazaran oldukça az hidroliz olurlar. Buradan nitronların oksimlere nazaran kuvvetli baz oldukları sonucu çıkarılabilir. O-alkil oksimler sulu çözeltide bazlık göstermezler.

Karbon-Azot çift bağının uzunluğu 1,29-1,31 Å° (nonkonjüğe halde) bulunmuştur. Layton, Kross ve Fassel C=N bağının esneme frekansı ile çekirdekler arası uzaklığa ilgili lineer bir bağıntı vermişlerdir. Azometin grubunun hipotetik bağ momenti olarak Smith 0,9 D değerini vermiştir. C=O bağ momenti ise 2,3D kadardır(Smith 1966).

Bazı oksim bileşiklerinde, X-işinleri analiz yöntemi ile belirlenen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 1.1.4 de, vic-dioksim komplekslerinin bağ uzunlukları ise Tablo 1.1.5 de verilmiştir(Chakravorty 1974).

Tablo.1.1.4: Oksimlerde Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları

Bileşik	Bağ Uzunluğu(A°)		<C=N-O
	C=N	N-O	
Formaldoksim	1.27	1.40	110
Formamidoksim	1.28	1.41	110
Asetonoksim	1.29	1.36	111
Glioksim	1.28	1.39	111
Dimetilglioksim	1.27	1.38	114
<i>Sin-p-</i> klorobenzaldoksim	1.26	1.40	111

Tablo.1.1.5: *vic*-dioksim komplekslerinde bağ uzunluğu

Bileşik	Bağ uzunluğu(A°)			
	M-N	C=N	N-O	O-H···O
Ni(Hg) <sub>2</sub>	1.88	1.29	1.35	2.45
Pd(Hg) <sub>2</sub>	1.97	1.30	1.34	2.63
Pt(Hg) <sub>2</sub>	1.99	1.31	1.35	2.66
Ni(Hdmg) <sub>2</sub>	1.85	1.29	1.36	2.40
Pd(Hdmg) <sub>2</sub>	1.96	1.31	1.35	2.59
Pt(Hdmg) <sub>2</sub>	1.94	1.32	1.28	3.03

H<sub>2</sub>g, glioksim ; H<sub>2</sub>dmg, dimetilglioksim

Kompleks oluşumu ile N-O bağ uzunlığında yaklaşık 0.4 A° kadar bir kısalma yanında, C=N da fazla bir değişme olmamıştır. CNO açısı serbest ligant durumuna göre yaklaşık 10° açılmıştır. Komplekslerde O-H···O köprüleri yaklaşık 175° 'lik açıda olması O···O bağ uzunluğunun 2.4 A° ve üzerinde gerçekleşmesini sağlamıştır. Değişik metallerin bu bağ uzunluğuna etkileri, atom yarıçaplarındaki (Ni<Pd<Pt) artışıla paralellik göstermiştir(Chakravorty 1974).

Corttrel, bir molekülün bağ enerjisi molekülün atomlarına bölünmesi için gerekli olan enerji olarak tanımlamıştır. Bu araştırcı molekülün parçalanmasıyla ortaya çıkan atomların ideal gaz yasalarına uyduğunu varsayıarak 298.16 K standart

sıcaklık kabul edip, birçok bileşiğin oluşum ısılmasını hesaplamıştır. Bazı bağ enerjileri Tablo 1.1.6 de Kcal/mol olarak verilmiştir (Smith 1966).

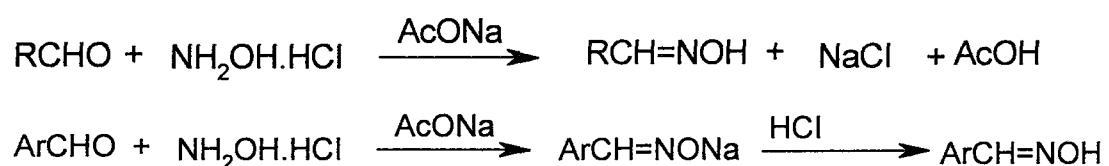
Tablo 1.1.6: Bazı oksim bileşiklerinin özellikleri

	Tek bağ (Kcal/mol)	Çift bağ (Kcal/mol)	Üçlü bağ (Kcal/mol)
C-C	82.70	145.80	200
C-O	85.50	179	
C-N	72.80	147	212.40
N-N	39	101	225.80

## 1.2. Oksimlerin Elde Ediliş Metotları

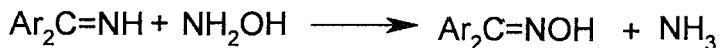
### 1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan

Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, kaynama sıcaklığında ve optimum pH'larda gerçekleştirilir(Bierlein ve Lingafelter 1951).



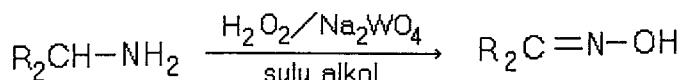
### 1.2.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

Ketiminlerden oksimler, ketonlara oranla daha kolay elde edilir (Linstromberg 1986).



### 1.2.3. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

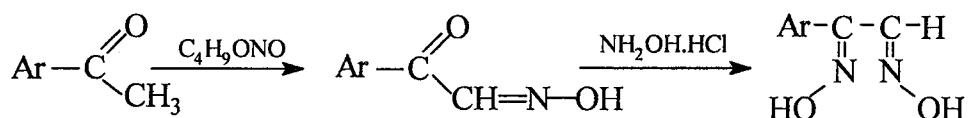
Primer aminlerin sodyum tungstat kataliziörlüğünde hidrojen peroksit ile yükseltgenmesi ile oksimler elde edilir (Kahr ve Berther 1960).



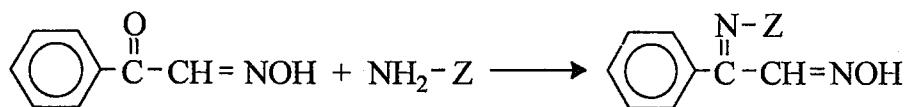
### 1.2.4. Nitrosolama yolu ile

Özellikle  $\alpha$ -ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur ve aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır (Burakevich ve ark. 1971, Uçan ve Mirzaoglu 1990).

$\alpha$ -Ketoksimlerin (izonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metodda olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-vic-dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoglu 1990).

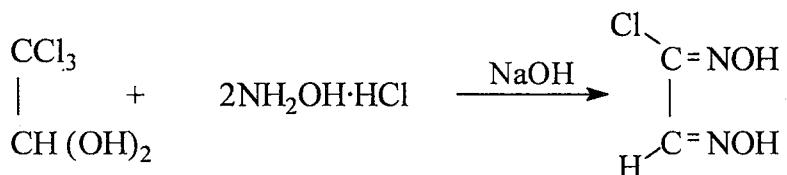


İzonitroso oksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, amin vb. bileşikler ile de çeşitli oksim türevlerini verirler (Chakravorty 1974, Deveci 1994).



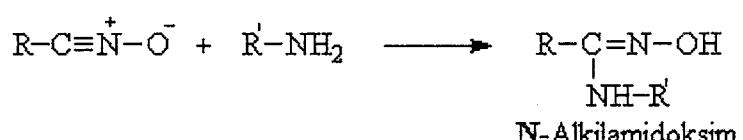
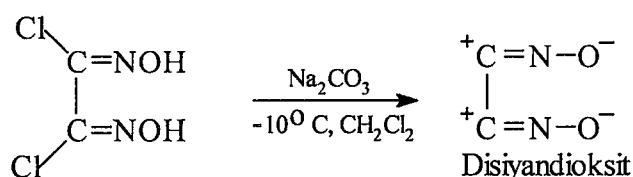
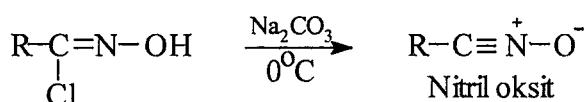
### 1.2.5. Kloralhidrat ile hidroksil amin reaksiyonundan

*vic*-dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Hesse ve Krehbiel 1955, Gök 1981, Deveci 1994).



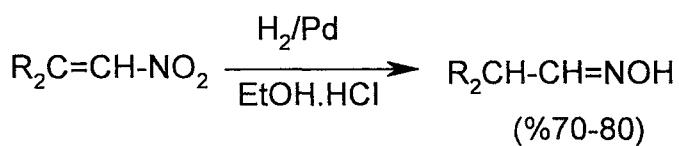
### 1.2.6. Nitrilosit ve disiyandioksit katılımasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir metottur. Mono ve dioksim klorürlerinin soğukta ve bazik ortamda reaksiyonundan basit nitril oksitler ve disiyandioksitler elde edilir. Bunlar çözelti ortamında kararlıdırlar ve oldukça aktif maddelerdir. Bunların çözeltilerine mono ve diaminerin katılımıyla mono ve diamidoksimler elde edilir (Gök 1981, Grundmann ve ark. 1965).

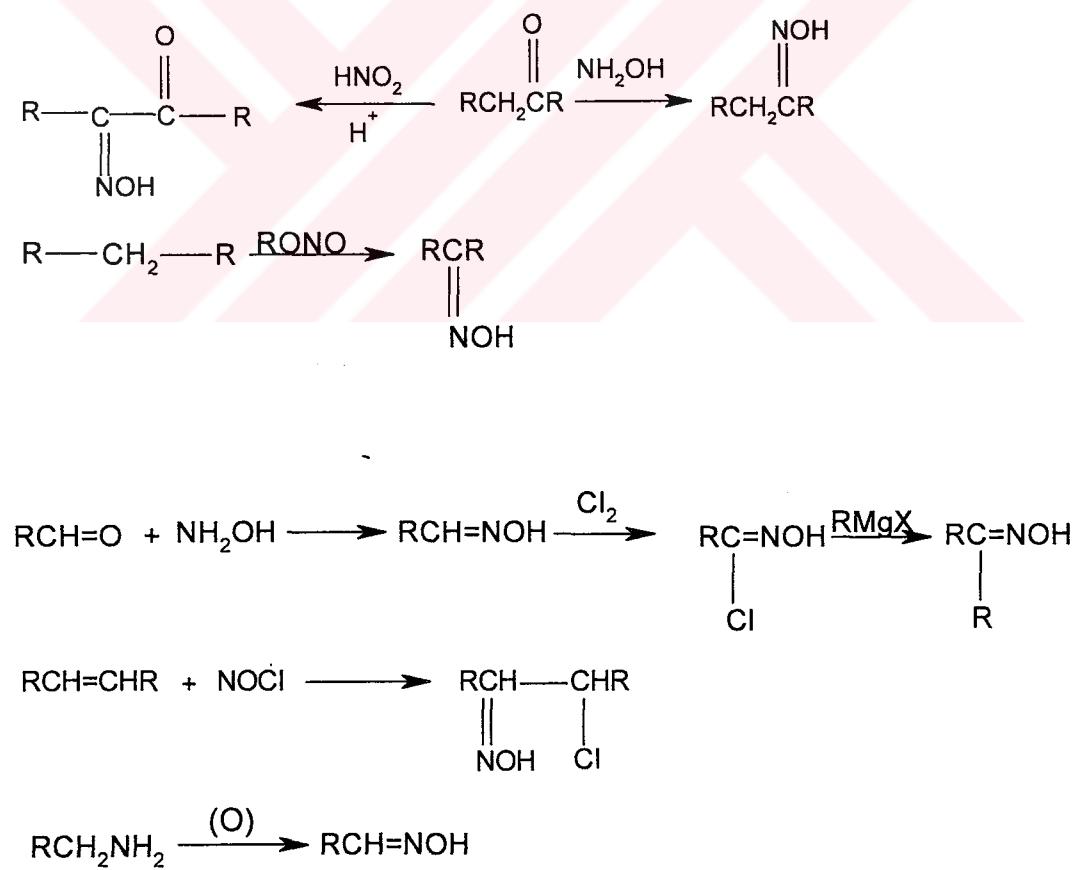


### 1.2.7. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Alifatik nitro bileşiklerinin  $H_2/Pt$  katalizörü ile etanol ve HCl varlığında indirgenmesinden oksimler elde edilir.



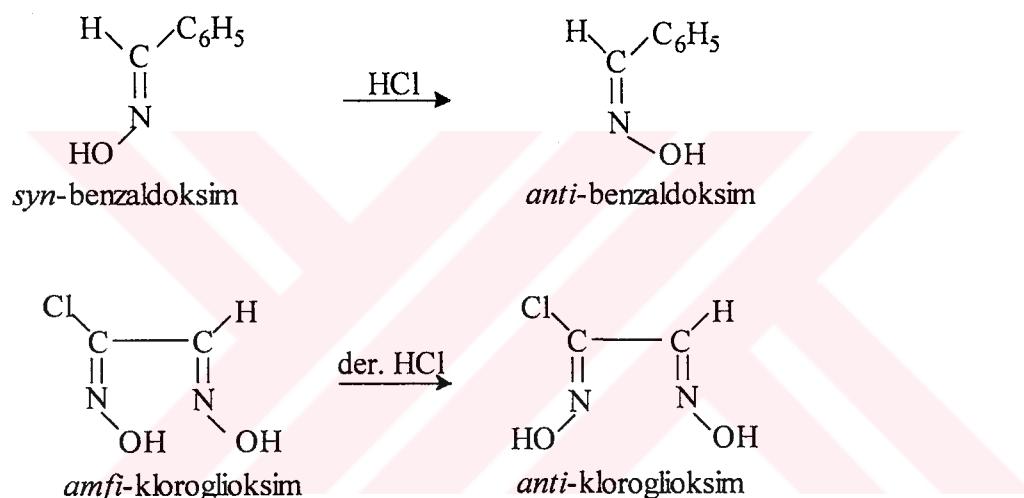
Oksimlerin hazırlanmasında kullanılan yaygın metotları şemada görebiliriz.



### 1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

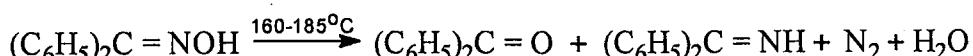
#### 1.3.1. Asitlerin Etkisi

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

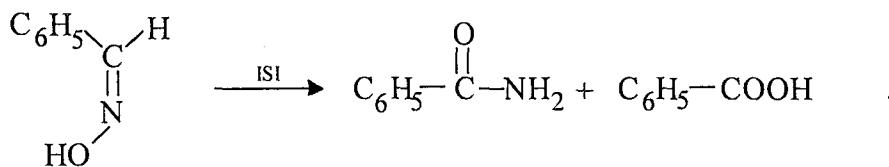


#### 1.3.2. Isı ve Işık Etkisi

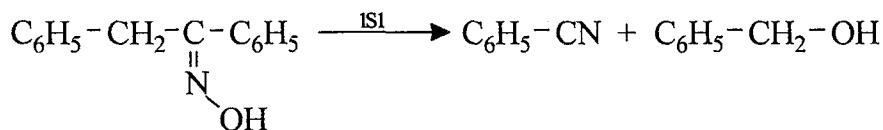
Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelir. Örneğin benzofenon oksim ısı tesiriyle bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrılır (Smith 1966).



*anti*-benzaldoxim ise benzamit ve benzoik asite ayrılır.

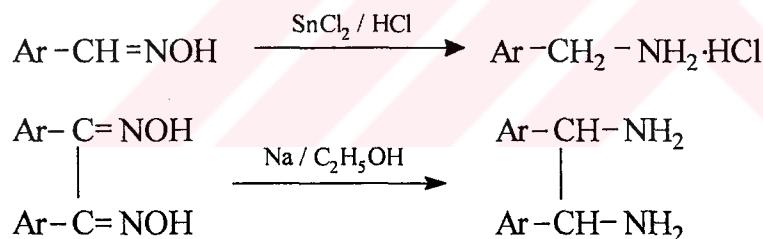


Oksimin yapısında  $\alpha$ -hidrojenleri varlığında ise bozunma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur.



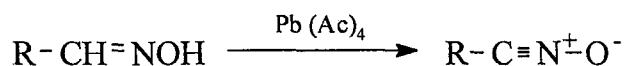
### 1.3.3. Oksimlerin İndirgenmesi

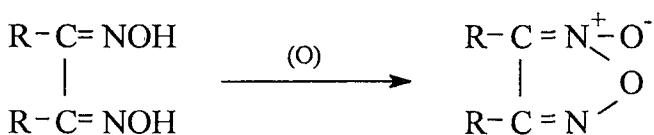
Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *vic*- Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler (Chakravorty 1974).



### 1.3.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi

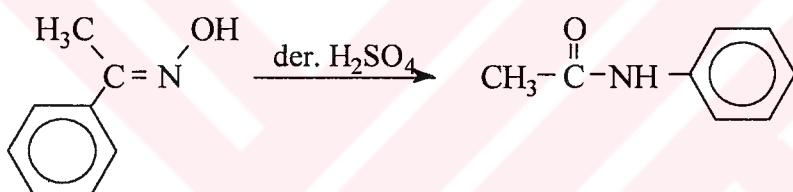
Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler  $-78^{\circ}\text{C}$  de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty 1974).





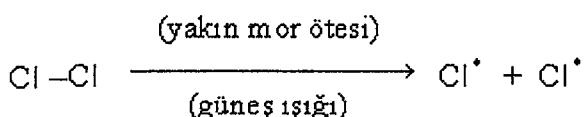
### 1.3.5. Beckmann çevrimi

Oksimlerin, katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstítüe amidler meydana gelir. Örneğin asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (Tüzün 1999).



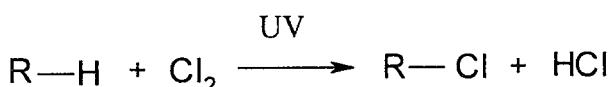
### 1.3.6. Oksimlerin Klorlanması

Işın enerjisi kimyasal bağları daha çok radikaller oluşturacak şekilde koparır. Moleküllerin serbest radikallere ayrıstırılmasında, moleküldeki ,kovalent bağın sağlamlığına göre görünen ışın, mor ötesi ışınları, x-ışınları, gama ışınları hatta nötron ve  $\alpha$  ışınları etkindir. Örneğin klor moleküllerini (radikal) klor atomlarına ayıran ışın, güneş ışınlarında bulunan yakın mor ötesi ışınlarıdır.

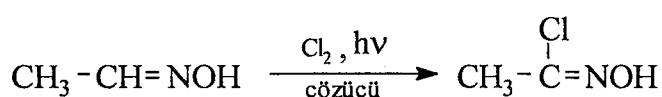


Bilindiği gibi radikaller kolay reaksiyon veren etkin gruplardır. Klor moleküllerlide güneş ışığı ile yada yüksek sıcaklıklarda radikallere ayrışarak bazı

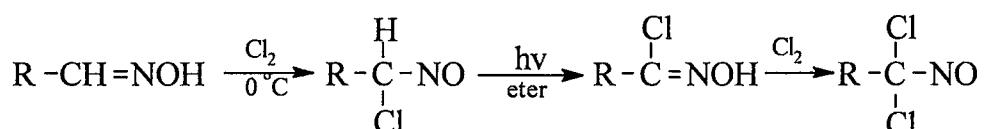
uygun moleküller ile reaksiyona girip klorlu bileşikleri oluştururlar (Tüzün 1975).



Oksim klorürleri genellikle oksimlerin uygun bir çözücü (eter,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , dioksan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibi) içerisinde çözülüp soğukta ( $-20^\circ\text{C}$  ile  $+10^\circ\text{C}$  arasında) güneş ışığında kuru  $\text{Cl}_2$  gazı geçirilmesiyle elde edilir. (Kim ve Ryu 1992., Chiang 1971). Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamoil klorür elde edilir (Weiland 1907).

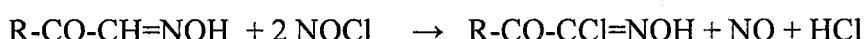


Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki etikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrozo bileşiklerini oluştururlar. Bu reaksiyonda ilk etkinin oksijen atomuna mı, yoksa azot atomuna mı olduğu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasıdan, klor nitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri meydana gelir. Eğer, klorlama ileriye gidecek olursa, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-diklor nitrozo bileşikleri oluşur (Rheinboldt ve Schmitz-Dumont 1925, Karataş ve Tüzün 1989, Uçan ve Mirzaoglu 1990).



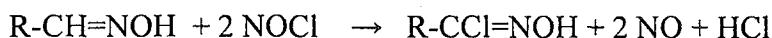
Bazı durumlarda da oksim klorürleri güneş ışığına ihtiyaç göstermeden sadece Nitrozil klorür ( $\text{NOCl}$ ) kullanılarak elde edilir.

İzonitroso ketonların nitrozil klorür ile reaksiyonundan klor izonitroso ketonlar oluşur. (Kyung ve Clapp 1976).



Aldoksimlerin nitrozil klorür ile reaksiyonundan ise hidroksamik asit

klorürleri elde edilir.



Nitrozil klorür ile klorlama yapılırken reaksiyon esnasında çözelti , bazı oksimlerde yeşil ve mavi renk alırken bazılarda ise renksiz olmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda gösterilmektedir. (Rheinboldt 1926).

Renk verenler

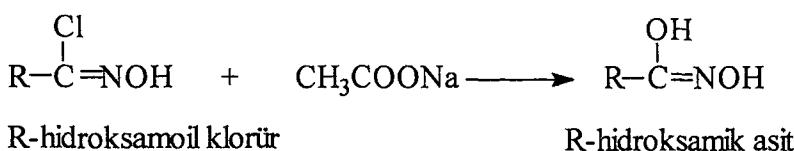
Benzaldoksim  
o-klorbenzaldoksim  
p-tolilaldoksim  
Tereftaldialdoksim  
 $\beta$ -naftilmetil eter aldoksim  
Zimtaldoksim

Renk vermeyenler

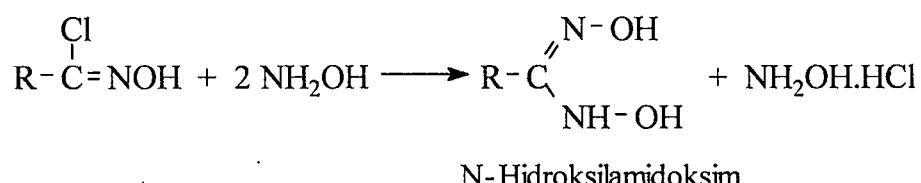
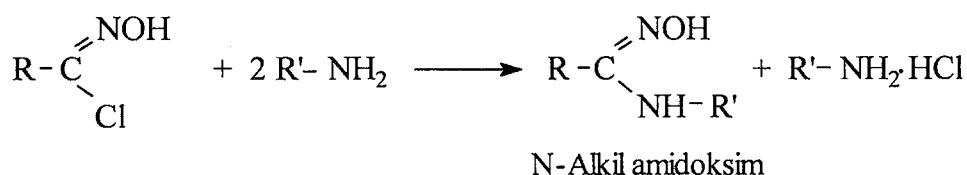
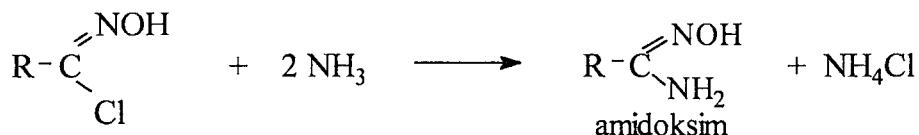
o-nitrobenzaldoksim  
m-nitrobenzaldoksim  
p-nitrobenzaldoksim  
o-nitropiperonaldoksim  
o-ftalaldehitasitoksim  
p-ftalaldehitasitoksim

Genellikle oksimler üzerinde elektrofilik reaktifler N yada O atomlarına etkirken, halojenler oksim karbonuna etki etmektedirler. Böylece halonitrozo bileşikleri oluşmaktadır. Nitroso bileşiklerinin mavi renkli olması oksimlerin kalitatif tayinine imkan sağlamaktadır. Aldoksimlerin normal klorlamasından hidroksamik asit klorürleri oluşur (Rheinboldt ve Denold 1927).

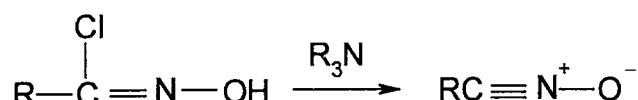
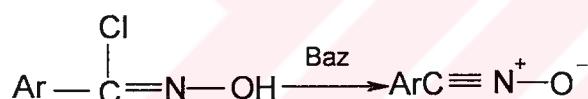
Hidroksamoiil klorürlerin, hidroksamik asitlere hidrolizi zor olmakla beraber, sodyum veya gümüş asetat yanında kolay olur .



Hidroksamoiil klorürler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi yapılarında bulunan klorun yerine başka gruplar geçebilir. Örneğin, amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstitue amidoksimleri, hidrosilamin ile de hidrosilamidoksimleri verirler.



$\alpha$ -kloraldoksimlerin dehidrohalojenasyonu ile nitriller hazırlanabilirler. Bu eliminasyon reaksiyonu genellikle alkali ve tersiyer aminler ile oluşur (Liu ve ark. 1980 ,Truce ve Naik 1966).



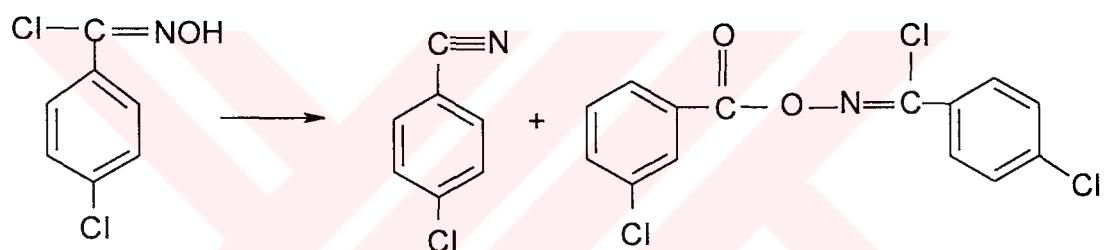
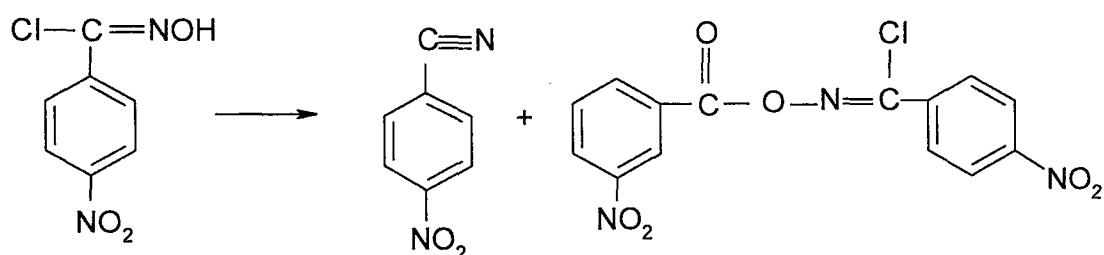
Aldoksihidroksamiler klorürler, Grignard bileşikleri ile olan reaksiyonlarıyla ketoksimleri oluştururlar.



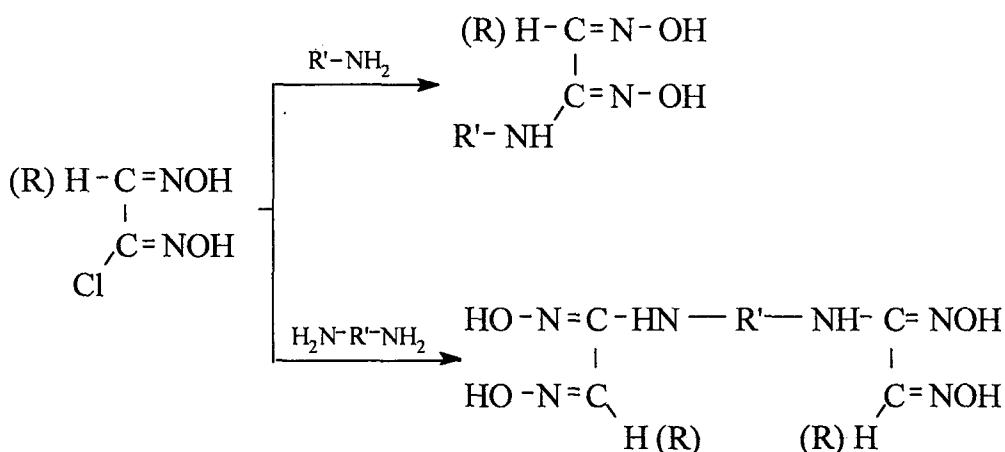
Benzhidroksamil klorür türlerinin yanmasıyla benzoilhidroksamik klorür türlerleri ile izosiyonat yada nitrit türlerleri oluşmaktadır. Benzhidroksamil klorürün  $180^\circ\text{C}$  (8 mmHg)'da yanmasıyla fenil izosiyonat (% 70) ve O-Benzoilbenzhidrosamil

klorür (% 21) elde edilmiştir.

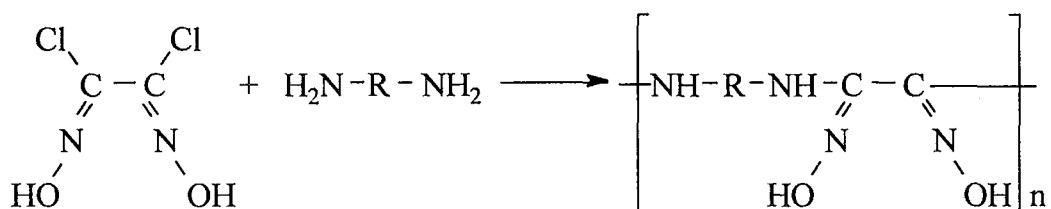
Aynı şekilde nitro yada kloro benzhidroksamik klorür'ün yanması ile nitro yada kloro benzonitril ile O-benzoillbenzhidroksamik klorür türevleri elde edilmiştir (Chiang 1971).



Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminer arasındaki reaksiyonlardan bir çok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir(Grundmann ve Grunanger 1971, Chakravorty 1974, İrez ve Bekaroğlu 1983, Deveci ve ark. 1991, Karataş ve ark.1991).



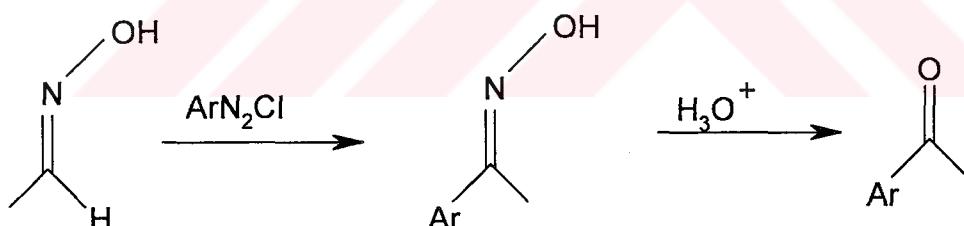
Yine diklor glioksim ve tereftalohidroksamoil klorür gibi oksimler ile diaminlerin reaksiyonundan organik polimerler elde edilmiştir (Karataş ve İrez 1993, Grundmann ve ark. 1965).



### 1.3.7. Oksimlerin Diazonium Kenetleme Reaksiyonu

Diazonium bileşikleri bazik karakterde olup, oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Bakır bileşikleri varlığında aldoksim hidrojeni diazo bileşiğinin aril grubu ile yerdeğiştirerek serbest radikal reaksiyonu şeklinde cereyan eder (Smith 1966).

Asetaldoksimin diazonyum tuzu ile reaksiyonundan asetofenon oksim oluşur ve bu maddenin asidik ortamda hidrolizi ile aril metil keton bileşiği meydana gelir.



### 1.4. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerinin birbirine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon çalışmaları ile bir çok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. X-ışını çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapılarını aydınlatmada UV-VIS, IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrometeleri da geniş ölçüde yardımcı olur.

#### **1.4.1. UV-VIS Özellikleri**

Alkol, su gibi çözüçülerde 230 nm civarında glioksimler tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH’sına bağlıdır. Eğer pH 7’den büyükse 230 nm deki molar absorbivite azalır ve 280 nm ‘de yeni maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır (Ungnade ve ark. 1963).

Oksimlerin UV-VIS spekturmalarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boylarına kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir.

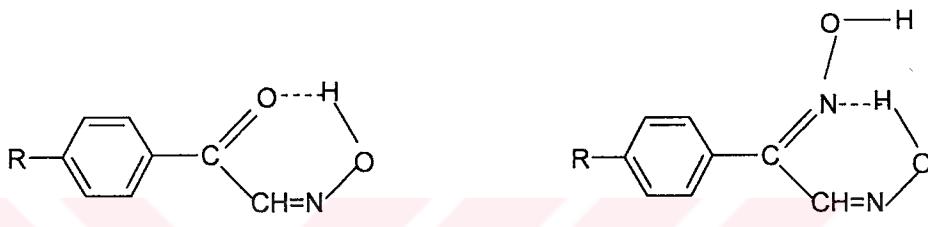
UV-VIS spekturmaları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ipuçları veren d-d geçiş absorpsiyon şiddetlerinin düşük, organik çözüçülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerinin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligantlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayıredilmeleri oldukça güçleşmektedir.

#### **1.4.2. Infrared (IR) Özellikleri**

Literatürde bir çok oksim türevi için infrared spektrumları verilmiştir.  $-\text{OH}$  gerilme titreşimleri  $3300\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$  civarında, C=N titreşimleri  $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  civarında ve yine oksimler için karakteristik olan N-O titreşimleri  $1000\text{-}920\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenir. Glioksimlerin  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarında çıkan zayıf ve tek C=N titreşimi *anti*-glioksimlerin s-trans formu olarak yorumlanır. Bazen mono-sübstitüle *anti*-glioksimlerde bu durum daha iyi gözlenir. *amphi*-kloroglioksimde bu bölgede orta şiddette çıkan çift pik s-cis konformasyondan ileri gelir. Oksimlerin  $-\text{OH}$  pikleri çözücüye veya KBr tablette çekilmesine bağlı olarak değişik yerlerde çıkabilir. KBr tablette çekildiği zaman asimetrik bileşiklerde çift pik, simetrik sübstitüle glioksimlerde tek pik olarak gözlenir. Oksimlerde bir çift bağı komşu (N-O) titreşimi  $1000\text{-}920\text{ cm}^{-1}$  arasında şiddetli bir absorpsiyon göstermesi

konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı sübstiyentlerin özelliğine göre değişir.

Aldonitronlar C=N gerilme absorpsiyonunu  $1570\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$  de, keto nitronlar ise  $1600\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$  de ve N-O esneme absorpsiyonunu ise  $1170\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$  de azoksi bileşiklerine benzer şekilde verirler. Keto oksimler ve dioksimlerde molekül içi hidrojen bağlarından (O-H....O) dolayı O-H....H gerilme absorpsiyonunu  $1730\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$  de verirler. Keto oksimler ve dioksimlerdeki hidrojen bağları Şekil 1.9.'de gösterilmiştir.



1.9. Keto oksim ve dioksimlerde hidrojen bağları

#### 1.4.3. $^1\text{H}$ NMR Özellikleri

$^1\text{H}$  NMR spektrumları oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı sübstiyentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen OH kimyasal kayma değerleri 11.0-10.0 ppm arasındadır.

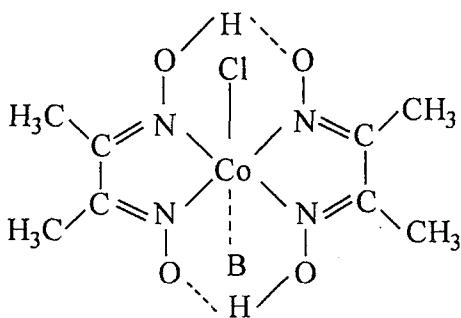
Mono oksimlerde -OH protonlarına ait  $^1\text{H}$  NMR pikleri yaklaşık 9-13 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, -OH protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti*-, *amphi*- ve *syn*- geometrik izomer durumlarına göre  $^1\text{H}$  NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti*-dioksimlerde OH piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde (O-H...N) oluşumu nedeniyle protonlarından bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğer ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak sübstiyete olmamış *vic*-dioksimlerde OH protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir. Bu protonlar  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesi durumunda döteryumla yerdeğiştirirler ve  $^1\text{H}$  NMR pikleri kaybolur.

## 1.5. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler, özellikle de *vic*-dioksimler geçiş metalleriyle çok kolay şelat bileşikleri (kompleks) oluştururlar. Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905'te Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra başlamış ve günümüze kadar artarak sürdürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerin kullanımını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdigini keşfeden kişidir. Yine Tschugaeff tarafından 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur. Bu komplekslerin formülleri, aynı araştırmacı tarafından  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  olarak verilmiştir (Şekil 1.10). Burada X; bir asit anyonu ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CN}$  v.b.), B; bir organik molekülü (piridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) D ise dimetilglioksimi ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine rağmen oktaedral yapıda olduğu tahmin edilmiştir.

Komplekslerdeki Co-X bağıının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun  $\text{B}_{12}$ (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır(Bekaroğlu 1974, Sarışaban 1975)(Şekil 1.10). Bu özelliğin anlaşılmasıından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından bis(dimetilglioksimo)kobalt(III) komplekslerinin önemi arımıştır. Şekil 1.10'da da görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem oluşturmaktır ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık verir ki, kompleks bozunmadan kobalt (+1) değerliğine kadar indirgenebilir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, bis(dimetilglioksim)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanmış ve üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır(Bekaroğlu 1974, Gök ve Demirbaş 1989).  $\text{Co(II)}$  kompleksinin suda çözülüp hava ile  $\text{Co(III)}$ 'e yükseltgenmesiyle elde edilen ürün,  $\text{HCl}$  ile kristallendirildiğinde "Tris(oksamidoksim) $\text{Co(III)}$  triklorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının oktaedral olduğu X-işinları ile aydınlatılmıştır (Schrauzer ve Windgassen

1966) (Şekil 1.10).

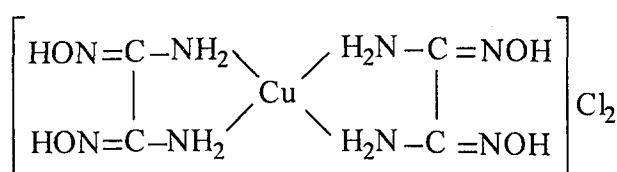


Şekil 1.10. Bis(dimetylglioksime)kobalt(III) kompleksi

Diaminoglioksim ise, ya iki diaminoglioksim ihtiiva eden kare düzlem bir kompleks veya üç diaminoglioksime karşılık üç klor iyonu taşıyan oktaedral bir kompleks meydana getirmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1978). Bu iki şelat bileşiği yalnız yapı bakımından değil, kararlılık bakımından da farklıdır. Bis(dimetylglioksime)kobalt(III) kompleksindeki kobalt +1 değerliğine kadar indirgenebilmesine rağmen, diaminoglioksimle yapılan çalışmalarda indirgeme yapılamamaktadır. İndirgeme reaksiyonlarına tabi tutulduğunda kompleksin parçalandığı görülmektedir. Bu durum, dimetylglioksime'deki iki metil grubu yerine amino gruplarının geçmesiyle, oksim gruplarındaki elektron yükünün delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1977).

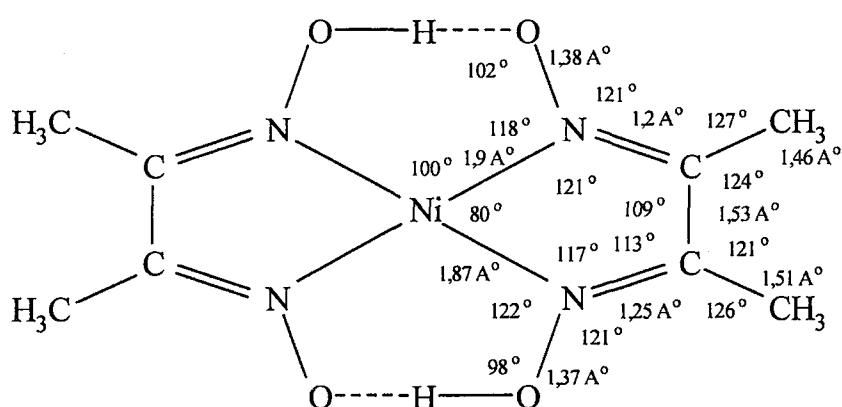
*vic*-dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetylglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Dimetylglioksimin Ni(II) ile verdiği kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapısı Godycki ve Rundle(1953) tarafından çalışılmış ve Şekil 1.12'deki yapı verilmiştir. Pfeiffer(1930) oksimlerin iç kompleks cluşturduğunu iddia etmişlerdir. Dimetylglioksim nikel(II) komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesine polar hidrojen köprülerinin sebep olduğu belirtilmiştir. Godycki ve Rundle(1953) köprü oluşturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklığının eşit olduğunu öne sürmüşler ve iki oksijen arasındaki

uzaklığın X-ray difraksiyon analizi ile bulmuşlardır. İç kompleks oluşumu sırasında oksim gruplarından birisi asit, diğeri baz olarak davranır. Dimetilglioksimin M(DH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> tipindeki komplekslerinin kararlılıkları karşılaştırılırsa Co>Ni>Cu sırası ortaya çıkar. Bu nedenle bakır kompleksleri elde edilememektedir. Buna karşılık diaminoglioksimle Cu(OxH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tipinde kararlı kompleksler elde etmek mümkündür (Şekil 1.11). Bu yapının tetra amin bakır tuzuna benzemesi kararlılık sağlar.

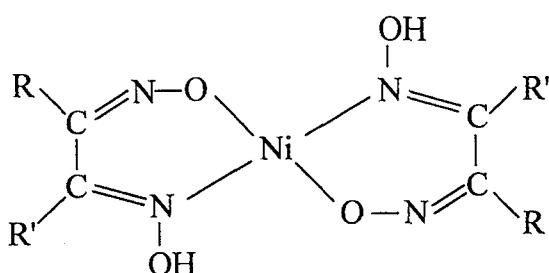


Şekil 1.11. Diaminoglioksimin Bakır(II) Kompleksi

*vic*- dioksimlerin izomerleri Nikel(II) ile farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Burakevich ve ark. 1971, Gök 1981, Ertaş ve ark. 1987) (Şekil 1.11), *amphi*- formları yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Smith 1966, Burakevich ve ark. 1971) (Şekil 1.15). Ancak, bu iki kompleks formunun, birbirine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine dönüştürler. Düşük enerjili olan *anti*- formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekaroğlu 1983).

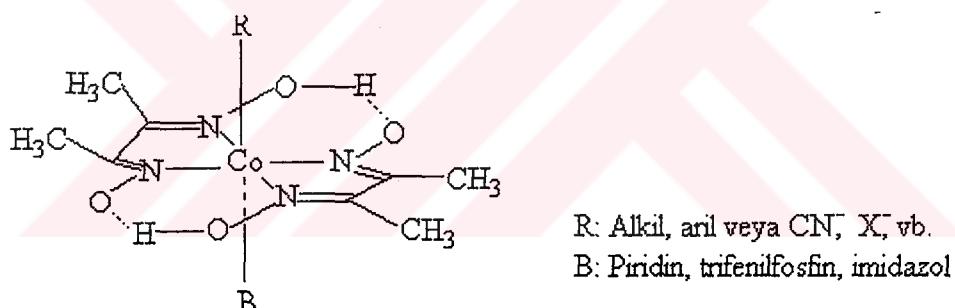


Şekil 1.12. Dimetilglioksim Ni(II) kompleksinin yapısı



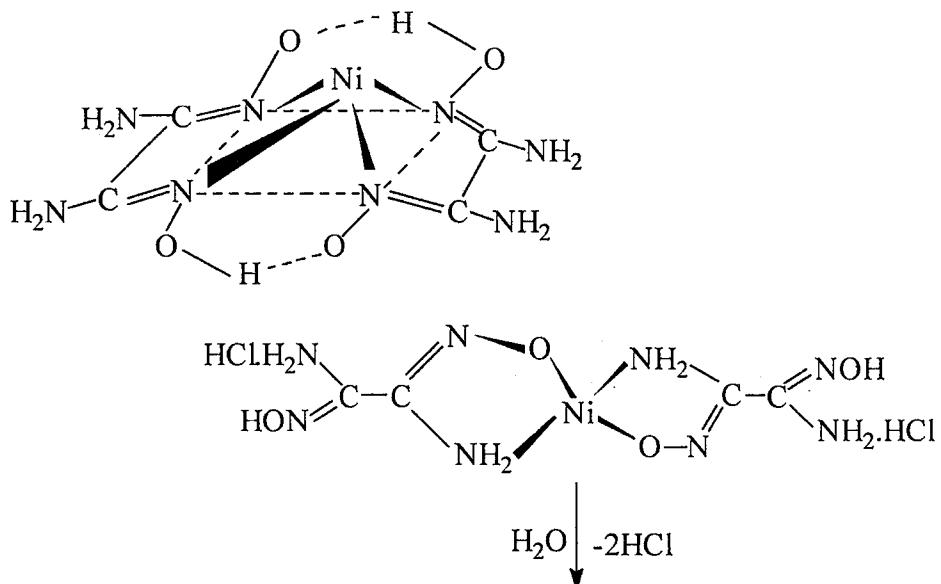
Şekil 1.13. *vic*-Dioksimlerin *amphi*-formlarının Ni(II) kompleksi

Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Beş halkalı şelatlar genellikle glikoller, okzalik asit ve bileşikleri vasıtıyla oluşurlar. Genelde şelat halkasının ne zaman beşli ne zaman altılı olabileceği tahmin edilebilir. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çift bağ varsa altılı şelatlar daha kararlı olurlar. *vic*-dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar. *vic*-dioksimlerin bazı komplekslerinde iki çift bağ bulunmasına rağmen, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi geçiş metalleri ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler (Şekil 1.14)



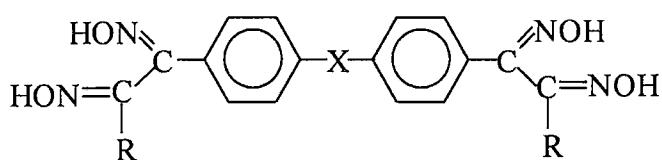
Şekil 1.14 Dimetilglioksim Co(II) Kompleksi

Merkez atom nikel olduğu zaman yapı kare düzlem veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda magnetik susceptibilite ölçümlerine göre Nikel(II)'nin mavi kompleksi paramagnetik,  $sp^3$  konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal rengi komplekslerin diamanyetik, kare düzlem geometride ve  $dsp^2$  konfigürasyonunda bulunduğu görülmüştür(Sarısaban 1975)(Şekil 1.15). Merkez atom bakır olduğu zaman ise yapı genellikle kare düzlem geometridedir.



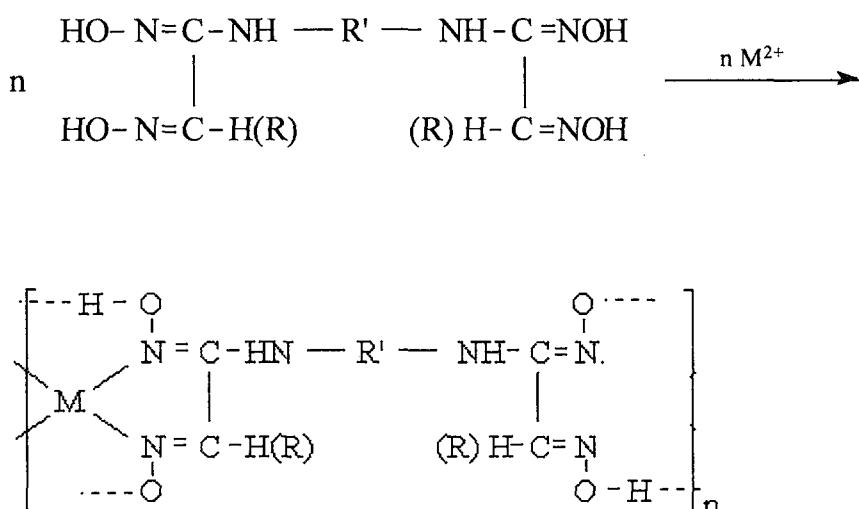
Şekil 1.15. *vic*-Diaminoglioksimin Nikel(II) Kompleksinin Tetrahedral ve Karedüzlem Yapıları

*vic*-dioksimler ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, literatürde tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılmış ligand sayısı çok azdır. Şekil 1.16'de görülen [X=O veya X=(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> n = 0,1,2,3] çeşitli tetra oksimler elde edilmiş ve Ni(II), Co(II), Cu(II) ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir(Jones ve ark. 1961).



Şekil 1.16 Tetraoksimlerin genel yapısı

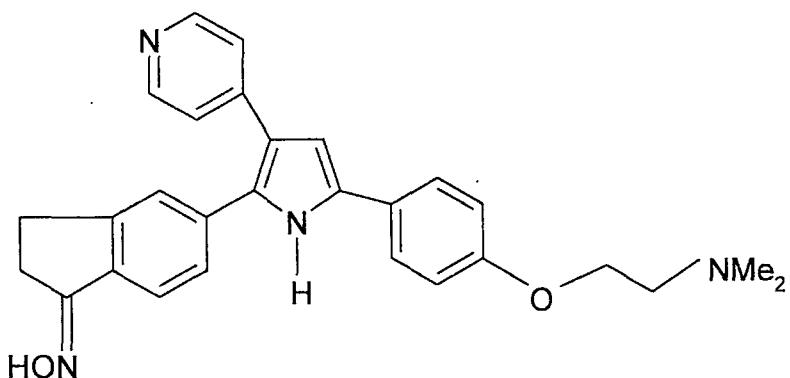
Literatürde basit yapılı tetraoksimler az olmakla beraber özellikle son yıllarda kloroglioksim, klorometilglioksim, klorofenilglioksim v.b. dioksim klorürlerinin diaminler ile olan reaksiyonundan tetraoksim türevleri ve bunların polimerik metal kompleksleri elde edilmiştir (Grundmann ve Grunanger 1971, İrez ve Bekaroğlu 1983, Deveci ve ark. 1991, Karataş ve ark. 1991, Uçan ve Karataş 1991, Karataş ve ark. 1992, Karataş ve Uçan 1998).



## 1.6. Oksimlerin Kullanım Alanı

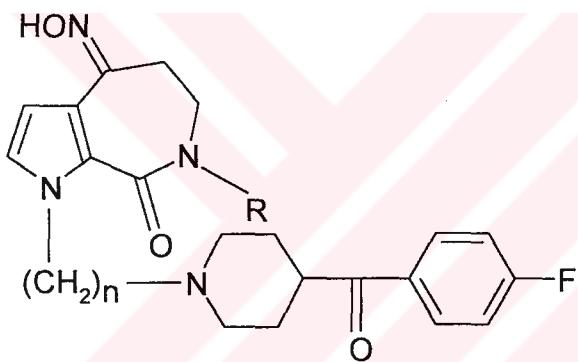
Oksimler; organik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyalarının, epoksit reçinelerinin, lastiklerin v.s. bazı oksimlerin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir(Carlos ve David 1972). Yine sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik maddelerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için aktif katkı maddeleri olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir(Carlos ve David 1972).

Oksim bileşiklerinin ve türevlerinin tipta kullanımı son yıllarda giderek artmıştır(Abele 2004). Bazı çalışmalarda oksimlerin, ağrı kesici etkilerini yanı sıra lokal anestezik etkilerinininde bulunduğu görülmüştür(Şekil 1.17.).



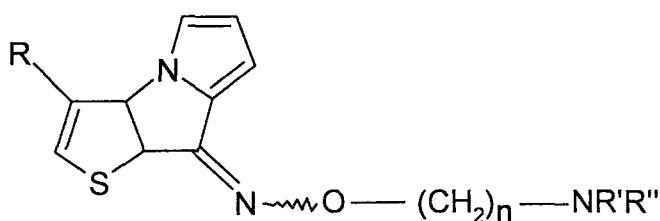
Şekil.1.17 1-metil-2-asetilpirol ‘in oksim bileşiği

Oksim bileşiklerinin aritmi (kalbin düzensiz çalışması) gibi bazı kalp hastalıklarında etkili oldukları tespit edilmiştir(Şekil.1.18 ).



Şekil.1.18. R=H, Alk; n=3-5

Bazı tip psikiyatrik hastalıklarda oksimlerden yararlanılmaktadır. Pirol oksimlerin trisiklik türevleri yüksek antidepresif etkiye sahiptir(Şekil.1.19).



Şekil.1.19. R, R', R''= H, Alk; n=2,3

## **2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. Çalışmanın Amacı**

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligantların meydana getirdikleri koordinasyon bileşiklerinin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte gittikçe önem kazanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksim komplekslerinin olağanüstü stabilitesi ve eşsiz elektronik özellikleri bu grup bileşiklerin bilimsel bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. Bu amaç doğrultusunda *vic*-dioksim grubu taşıyan ligantların sentezi ve bu ligantların metal komplekslerini oluşturmak tasarlanmıştır. Bu konu ile ilgili olarak yapılan literatür araştırması sonucu, bazı çalışmaların özeti aşağıda verilmiştir.

### **2.2. Literatür Özeti**

Koçak ve Bekaroğlu (1984) "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-pyridylmethyl)aminoglyoximes" isimli çalışmalarında kloral hidrattan çıkararak hidroksil amin hidroklorür ile mono kloro anti glioksim sentezlenmiştir ve bu oksimin pridin halkası taşıyan  $\alpha$ -pikolil amin ile reaksiyonu incelemiştir. Pridinin oldukça bazik özelliği nedeniyle özel şartlar gerektiren bu katılma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Özcan ve Mirzaoğlu 1988 yılında yaptıkları bu çalışmada, anti-kloroglioksim 4-sülfanilamid, p-nitroanilin, p-tolidin ve o-tolidin ile reaksiyona sokularak N-(sülfamidofenil)aminoglioksim, N-(4-nitrofenil)aminoglioksim, N-(4-tolil) aminoglioksim ve N-(2-tolil)amino glioksim sentezlenmiştir. Bu ligantların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonları ile 1:2 oranında metal kompleksleri izole edilerek yapıları açıklanmıştır.

Oksal (1988) yılında yaptığı bir çalışmada, *vic*-dioksim olarak, N-(2-tolil)aminoglioksim ve monooksim olarak da 1,4-benzoksazin-2-onoksim ve 1,4-benzotiyazin-2-onoksim sentezleri yapılmış ve bu ligantların bazı geçiş metalleriyle

verdikleri komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca bu çalışmanın devamı olarak, 2-aminofenol ile dikloroantiglioksim -5 °C 'de reaksiyona sokularak bir vic-dioksim liganti sentezlenmiş, ancak ligand izole edilmeden Ni(II) ile reaksiyona sokularak bir *vic*-dioksim Ni(II) kompleksi olan, bis-[N-(2-hidroksifenilamino glioksimatonikel(II)] elde edilmiştir. Elde edilen kompleksin yapısı aydınlatılmıştır(Serin ve ark.,1990).

Uçan (1989) klorofenilglioksimin alkollü çözeltisine değişik amin bileşiklerinin alkollü çözeltileri ilave edilerek, sübstitue amino türevleri ihtiva eden anilinofenilglioksim, benzilaminofenilglioksim, p-toluidinofenilglioksim, o-toluidinofenilglioksim, p-anisidinofenilglioksim ve naftil(1)aminofenilglioksim ligantlarını sentezlemiştir. Bu ligantların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metalleriyle komplekslerini elde etmiştir. Yapılarını  $^1\text{H-NMR}$ , IR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmıştır.

Demirtaş (1996) çalışmasında monoklor-amphi-glioksim ve monoklor-anti-glioksim 4-aminofenilazobenzen, N-(4-n-bütilfenil) ile reaksiyona sokularak 4-aminofenilazobenzen-amphi-glioksim, 4-aminofenilazobenzen-antiglioksim, N-(4-n-bütilfenil)amino-amphi-glioksim, N-(4-n-bütilfenil)amino-antiglioksim ligantları sentezlenmiştir. Bunların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metalleriyle kompleksleri elde edilmiştir. Yapılarını  $^1\text{H-NMR}$ , IR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmıştır.

Macit (1996) doktora çalışmasında, anti-kloroglioksim ve dikloroglioksim ile substitue aromatik aminlerin alkollü ortamda etkileşmesi sonucu sekiz yeni substitue fenilamino ve diaminoglioksim bileşiği ve bu bileşiklerin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile oluşturdukları komplekslerin sentezlerini gerçekleştirmiştir. Sentezlenen bu dioksim bileşiklerinin form ve yapıları IR, UV-VIS,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve elementel analiz teknikleri kullanarak belirlenmiştir.

Macit ve ark. (1998) 'de anti-klorglioksim ve diklorglioksimden çıkararak 4-metil-1-piperazinglioksim, 4-benzil-1-piperazinglioksim, 1,2-bis (4-metil piperazin) glioksim ve 1,2-bis (4-benzilpiperazin)glioksim sentezlemiştir. Bu glioksimlerin

anti-formları  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve IR teknikleriyle aydınlatılmıştır. Bunların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metalleriyle kompleksleri elde edilmiş ve IR, UV-VIS ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Macit ve ark. (1998) 'de kloroglioksimden çıkışarak 1-benzil-4-piperazin glioksim ve 1-metil-4-piperazinglioksim sentezlenmiştir. Daha sonra Can ve ark. (2003) 'de yaptıkları çalışmalarda 1-metil-4-piperazinglioksim ve 1-benzil-4-piperazinglioksim ligantlarının  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  gibi metalleriyle komplekslerinin potansiyometrik çalışmalarını yapmışlardır.

Orhan ve Uçan (1998) 'de anti-klorofenilglioksim ve etilendiamin 'den çıkışarak 1,3-bis(fenilglioksim)propan ve 1,2-bis(fenilglioksim)etan sentezlemiştir. Bu ligantların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile olan komplekslerini elde etmişler ve bu komplekslerin ve ligantların yapılarını elemental analiz, IR,  $^1\text{H NMR}$  spektrogramlarını kullanarak aydınlatmışlardır.

Şekerci 1999 yılında diklorglioksim ile 1,2-O-siklopentil-4-aza-6-aminohekzen reaksiyonundan 8,9-bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-tetraaza-1,2,15,16-O-disiklopentilhekzandekan( $\text{LH}_2$ ) ligantını elde etmiştir. Bu vic-dioksimin yapısını (E,E)-formu olarak  $^1\text{H NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  teknikleriyle belirlemiştir. Bu ligant  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$  metal iyonlarıyla 1:2 oranında metal kompleksleri oluştururken,  $\text{UO}_2$  iyonuyla 1:1 oranında metal kompleksi izole edilmiştir. Ligantın ve komplekslerinin yapısı mağnetik süzeptibilite, elementel analiz, IR, UV-VIS,  $^1\text{H NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopisi, TGA ve DTA metodlarıyla aydınlatılmıştır.

Karaböcek ve ark. (2000) yılında 3,3'-(1,3-propandiamin)bis-[3-metil-2-bütanon]dioksim(PnAO) ligantını sentezlemiştir. PnAO ile Cu(II) metal iyonu ile 1:1 oranında metal kompleksi izole edilerek bakır tayini için spektroskopik bir metod olarak kullanılmıştır. Bu yeni potansiyometrik yöntem çevresel örneklerde bakır tayininin belirlenmesi için kullanılmıştır.

Gürsoy ve ark. (2000) yılında yaptıkları çalışmada, 1,4- bis(2'-hidroksietil)-2,3-bis(hidroksiimino)-5,6-difenilpiperazin ( $LH_2$ ) olarak adlandırılan yeni çözünür vic-dioksim ligantı, Al amalgamı varlığında 2-aminoetanol ve benzaldehitin indirgenme ürünü olan N,N'-bis(2-hidroksietil)stilbendiamin ve  $(CHO)_2$  'den izomer bir karışım olarak hazırlanmıştır. Bu bileşik, -5. $^{\circ}$ C 'de sulu 1N  $Na_2CO_3$  ile birlikte kloroformda anti-dikloroglioksimin çözeltisi ile muamele edilerek yoğunlaştırılıp yeni vic-dioksim elde edilmiştir. Bu ligantın N,N- koordinasyon düzlemsel metal kompleksleri  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Pd^{+2}$  ve  $UO_2$  ile birlikte sentezlenmiştir. Ligantın ve komplekslerin yapısı elementel analiz,  $^1H$  NMR ,kütle spektroskopisi, IR ve UV-VIS teknikleriyle aydınlatılmıştır.

Delfani ve ark (2002) 'de dikloroglioksim ile o-aminofenol bileşliğini reaksiyona sokarak bis(2-hidroksifenilamino)glioksim sentezlemişlerdir. Bu bileşliğin yapısı NMR ve FT-IR spektroskopi teknikleriyle aydınlatılmıştır. Ghiosvand ve ark. 2004 yılında yaptıkları çalışmada, bis(2-hidroksifenilamino)glioksimi silika membran diskte kullanarak su örneklerinden  $Cu^{+2}$  iyonlarını ayrı ayrı adsorbe etmişlerdir.

Aydoğdu ve ark. 2002 yılında yaptıkları bu çalışmada, anti-kloroglioksim ve dikloroglioksim; 1,2-O-benzal-4-aza-7-aminoheptan ile reaksiyona sokularak yeni glioksim ligantları sentezlenmiştir. Bu ligantların Ni(II) metal iyonu ile 1:2 oranında metal kompleksleri izole edilmiştir. Bu komplekslerin elektriksel ve optik özelliklerini inceleyerek anorganik yarı iletken özelliğe sahip olduğunu göstermişlerdir.

Canpolat ve Kaya 2002 yılında yaptıkları çalışmada, 1,2-O-iso-propidien-4-aza-7-aminoheptan( $RH_2$ ) ve anti-kloroglioksimden çıkararak 1,2-dihidroksiimino-3,7-diazo-9,10-O-isopropildien dekan( $LH_2$ ) ligantını sentezlemişlerdir. Bu ligantın  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$  ve  $UO_2(VI)$  tuzlarından metal kompleksleri izole edilerek yapıları açıklanmıştır. Canpolat ve Kaya tarafından 2002 yılında yayınlanan bir diğer makalede, 1,2-O- $\alpha$ -metilbenzal-4-aza-7-aminoheptan( $RH_2$ ) ve anti-kloroglioksimden çıkararak 1,2-dihidroimino-3,7-diaza-9,10-O- $\alpha$ metilbenzaldekan( $LH_2$ ) ligantını

sentezlemişlerdir. Bu ligantın Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) meatal iyonları ile metal kompleksleri izole edilmiştir. Cu(II) ve Ni(II) metalleriyle 1:2 oranında metal kompleksi oluştururken, Zn(II) ve Cd(II) ile 1:1 oranında metal kompleksi oluşturmuştur. Ligantın ve komplekslerinin yapıları IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR, mağnetik süzeptibilite ölçümeler ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak aydınlatılmıştır.

Canpolat ve Kaya 2004 yılında yaptıkları bu çalışmada anti-kloroglioksim ile N-(1,4-dioksapiro[4.5]-dec-2-metil)etan-1,2-diamin bileşğini reaksiyona sokarak yeni glioksim ligantı sentezlemişlerdir. Bu ligantın Cu(II), Ni(II) ,Co(II) ve Zn(II) metal iyonları ile metal kompleksleri izole edilmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) 1:2 oranında metal kompleksleri oluştururken, Zn(II) 1:1 oranında metal kompleksi oluşturmuştur. Bileşiklerin yapısı, elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR, mağnetik süzeptibilite ölçümeli ve termogravimetrik analiz kullanılarak aydınlatılmıştır.

Durmuş ve ark. 2004 yılında yaptıkları çalışmada, N,N'-bis[4-(2-aminoethyl)morfolin]glioksim ( $H_2L$ ) üç farklı yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. İlk metotta dietileter içerisinde 4-(2-aminoethyl)morfolin çözeltisi ile dietileter içerisinde siyanojen di-N-oksit çözeltisi ile reaksiyona girdirilip  $H_2L$  sentezi yapılmıştır. İkinci metotta 4-(2-aminoethyl)morfolin  $NaHCO_3$  ortamında etanolik dikloroglioksim ile reaksiyona sokuldu. Üçüncü metotta silisyum silikajel ortamında çözücüden arındırılmış koşullarda mikrodalga ışınlamasıyla  $H_2L$  elde edilmiştir. Bu yöntemlerin en verimlisi mikrodalga ışınlama tekniğidir. Bu ligantın Ni(II) metaliyle iki kompleksi elde edilmiştir ve kristal yapıları X ışını kırınımı ile belirlenmiştir. ([E,E]- $Ni(HL)_2 \cdot H_2O$  (1), [(E,E)- $NiL_2(BPh_3)_2$ ] (2) ) Kompleks 1,  $H_2L$  ile Ni(II) klorürün etanolde reaksiyonundan sentez edilmiştir. Kompleks 2, oda sıcaklığında aşırı mitarda  $NaBPh_4$  içeren etanol çözeltisinde hazırlanmıştır. Ligant ve kompleksin yapıları elementel analiz, NMR(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), IR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Köysal ve ark.(2004) 'de anti-kloroglioksim ile benzilamini reaksiyona girdirerek anti-1-(benzilamino)glioksim ligantını sentezlemişlerdir. Ligantın yapısı elementel analiz, IR ve <sup>1</sup>H NMR teknikleriyle aydınlatılmıştır.

### **3. MATERİYAL VE METOD**

#### **3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; hidroksilamin hidroklorür, kloral hidrat, sodyum karbonat, sodyum hidroksit, sülfirik asit, hidroklorik asit, dietileter, etil alkol, metil alkol, kloroform, n-hekzan, piridin, N,N-dimetilformamid, dimetilsülfoksit, diklormetan, trietilamin, karbontetra klorür,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , 4-metilbenzilamin, 3,4-metilendioksaanilin Merck firmasından temin edilmiş ve yeniden saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

#### **3.2. Kullanılan Aletler**

Elementel Analiz: LECO CHNS 932

Tübitak-Enstrümental Analiz laboratuvarı-Beşevler/Ankara

FT-Infrared Spektrofotometri: Perkin Elmer Model 1605

S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

Erime Noktası Tayini: Gallenkamp

S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

$^1\text{H-NMR}$  Spektroskopisi

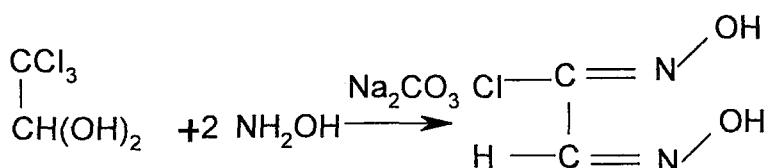
Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü-TRABZON

TGA/DTA Analizi

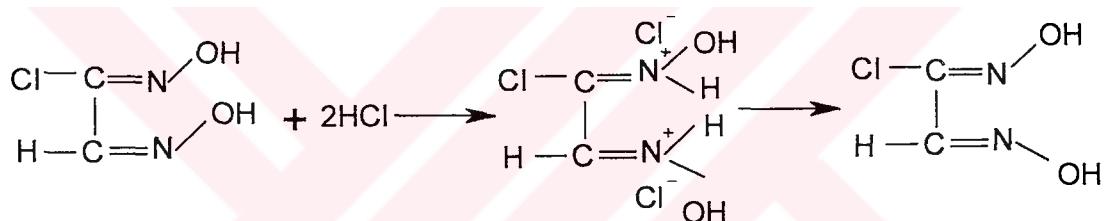
İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü-MALATYA

### **3.3. Ligantların ve Komplekslerinin Sentezi**

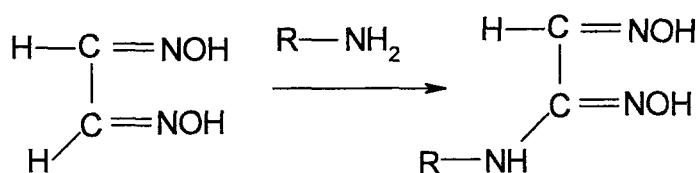
Bu çalışmada planladığımız *vic*-dioksim bileşiklerini ve komplekslerini sentezlemek için ilk olarak hidroksilaminhidroklorür, sodyum karbonat ve kloral hidrattan çıkararak amphi-klorglioksim elde edildi.



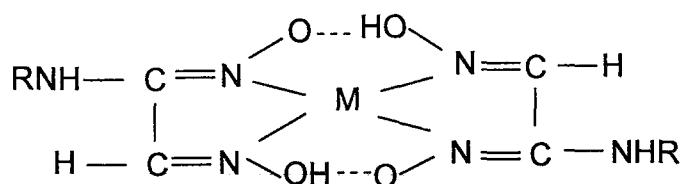
Daha sonra amphi-kloroglioksimin, derişik HCl ile reaksiyonundan anti-kloroglioksim elde edildi.



Anti-kloroglioksim elde edildikten sonra, amin grubu içeren bileşikler bağlanarak yeni dioksim türevleri elde edildi.

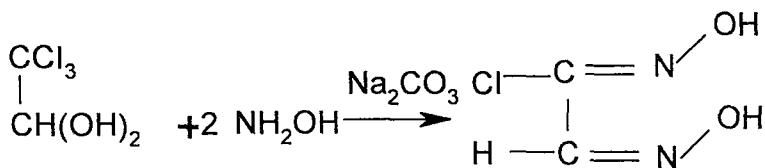


Sentezlenen ligantların geçiş metalleri ile kompleksleri elde edildi.



## 4. DENEYSEL BÖLÜM

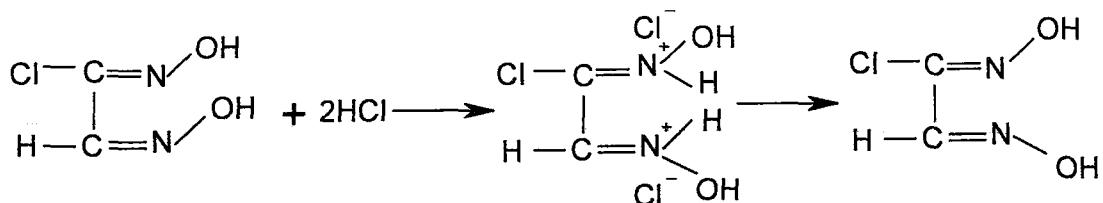
### 4.1.1. Klor-amphi-Glioksim Sentezi



Literatürde sentezlendiği gibi, 63g.(0,9 mol) NH<sub>2</sub>OH.HCl 200 ml suda çözülür ve 48 g.(0,45 mol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile yavaş yavaş nötralleştirilir. Bu çözeltiye 50 g. kloralhidrat ilave edilip bir gece kendi haline bırakılır. Derişik çözeltide tabakalar halinde beyaz kristaller oluşur. Buz-tuz karışımı ile çözelti -15°C 'ye kadar soğutulur sonra 54 g. NaOH 'ın 100 ml. sudaki çözeltisi damla damla mekanik karıştırıcıyla sürekli karıştırarak sıcaklığı -5°C 'i aşmayacak şekilde ilave edilir. Soğutulan çözeltiye 32 ml %98 'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damla damla sürekli karıştırılarak ilave edilir. Rengi sarı olan lapamsı kristaller bir gece dinlenmeye bırakılır. Oluşan madde trompta süzülfürek kurutulur ve eter ile ekstrakte edilerek *amphi*-kloroglioksim eter fazına alınır. Eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde renksiz kristaller oluşur ve 60 °C civarında sudan tekrar kristallendirilir. Oluşan uzun parlak kristaller vakum desikatöründe kurutulur.

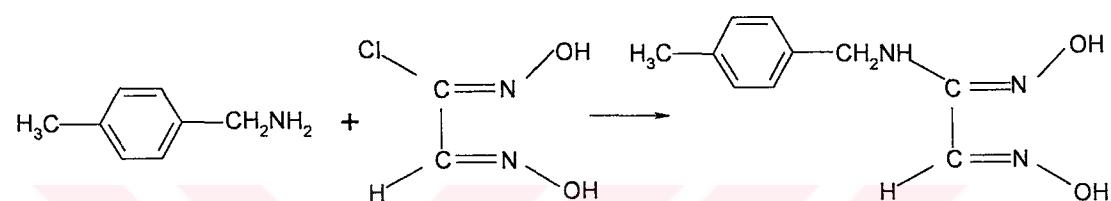
Verim:23g (%63), e.n.150°C

### 4.1.2. Anti-klorglioksim Sentezi



Literatürde bulunan bu madde aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır. 29,5 g *amphi*-klorglioksim 190 ml %36,5 'lik HCl de çözülür. Çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzülür ve kurutulur. Bu madde 169-171 °C de bozunmaktadır.

#### 4.1.3. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Sentezi



2.5 ml ( $2 \cdot 10^{-2}$  mol) 4-metilbenzilamin 10 ml etanolde çözüldü ve üzerine 1,225 g. ( $10^{-2}$  mol) anti-klorglioksimin 5 ml etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak ilave edildi. Karıştırma işlemine 6 saat devam edildi. Bu sırada ortamın pH 'sı 6.5-7'dir. Karışımının üzerine saf su eklendiğinde beyaz ürün çıktı. Çöken ürün süzüldü, soğuk su ile yıkandı ve su-etanol (1:3) karışımından kristallendirildi.

**Verim:** %49, 152,9 °C

**Elementel Analiz:** C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> için;

Hesaplanan (%) C:57.97; H:6.28; N:20.28.

Bulunan (%) C:58.34; H:6.39; N:20.27

**UV-VIS(etanol):**  $\lambda_{\max}$  :213, 240, 275.

**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3415 (N-H), 3368 (O-H), 1640(C=N), 970(N-O)

**$^1\text{H NMR (DMSO)}$**  : 11.32(s,1H,OH), 10.3(s,1H, OH), 7.2-7(m, aromatik H), 5.97(s,1H, NH), 4.5(s,C-H), 2.1(s,3H, -CH<sub>3</sub>).

N-(4-metilbenzil)aminoglioksim: DMSO, N,N-dimetilformamid, dioksan, eter, etanol ve piridinde çok çözünür, soğuk suda az çözünür, kloroform ve n-heptanda ise çözünmez.

#### **4.1.4. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Ni(II) Kompleksinin Sentezi**

0.01 mol (2.07g.) N-(4-metilbenzil)aminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.005 mol(1.189g.) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ‘un 10 ml. etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH ‘sı 4.5-5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan gül kırmızısı çökelek yarımsaat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

**Verim:** %73, e.n.; 266 °C

**Elementel Analiz:** C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ni için;

Hesaplanan (%) C:51.01; H:5.09; N:17.84.

Bulunan (%) C:51.52; H:4.99; N:17.74.

**UV-VIS(DMSO):**  $\lambda_{\text{max}}$ : 473, 301, 256, 216.

**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3389(N-H), 1710(OH...O), 1626(C=N), 990(N-O).

**Magnetik Suszeptibilite:** Diağnetiktir.

Kompleks; DMSO, diklormetan ve kloroformda çözünürken, N,N-dimetilformamid, n-heptan, piridin, eter, etilalkol ve suda çözünmemektedir.

#### 4.1.5. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Co(II) Kompleksinin Sentezi

0.01 mol (2.07g.) N-(4-metilbenzil)aminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.005 mol(1.19g.)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ‘un 10 ml. etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH ‘sı 5-5.5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan kahverengi çökelek yarımsu banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

**Verim:** %71., >300 °C

**Elementel Analiz:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$  için;

Hesaplanan (%) C:47.36; H:5.52; N:16.56.

Bulunan (%) C:46.79; H:4.56; N:17.01.

**UV-VIS(DMSO):**  $\lambda_{\text{max}}$ : 293, 252, 216.

**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3373(N-H), 1710(OH...O), 1625(C=N), 960(N-O).

**Magnetik Suszeptibilite:**  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M})$  : 2.14

Kompleks; DMSO, N,N-dimetilformamid, piridin ve kloroformda çözünürken, etanol ve diklormetanda az çözünür, su, eter, dioksan ve n-heptanda ise çözünmez.

#### **4.1.6. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Cd(II) Kompleksinin Sentezi**

0.01 mol(2.07g) N-(4-metilbenzil)aminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.01 mol(2.03g.) CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O ‘un 10 ml. etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözeltinin pH ‘sı 5-5.5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan sarı çökelek yarımsaat su banyosunda bekletildi. Kompleks su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

**Verim:** %65., e.n:>300 °C

**Elementel Analiz:** C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClCd için;

Hesaplanan (%) C:33.85; H:3.67; N:11.85.

Bulunan (%) C:32.97; H:3.01; N:12.04.

**UV-VIS(DMSO):**  $\lambda_{\text{max}}$ : 301, 218.

**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3370(N-H), 3440(H<sub>2</sub>O), 1625(C=N), 992(N-O).

**Magnetik Suszeptibilite:** Diamagnetiktir.

Kompleks; DMSO, N,N-dimetilformamid, piridin ve kloroformda çözünürken, etanol, eter, dioksan ve diklormetanda az çözünür, su ve n-heptanda ise çözünmez.

#### **4.1.7. N-(4-metilbenzil)aminoglioksim Zn(II) Kompleksinin Sentezi**

0.01 mol(2.07g) N-(4-metilbenzil)aminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.01 mol(1.38g.) ZnCl<sub>2</sub>'un 10 ml. etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözeltinin pH'sı 5-5.5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan sarı çökelek yarımsaat su banyosunad bekletildi. Kompleks su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

**Verim:** %62., e.n:>300 °C

**Elementel Analiz:** C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClZn için;

Hesaplanan (%) C:39.04; H:4.23; N:13.66.

Bulunan (%) C:38.60; H:4.02; N:13.02..

**UV-VIS(DMSO):**  $\lambda_{\text{max}}$ : 278.

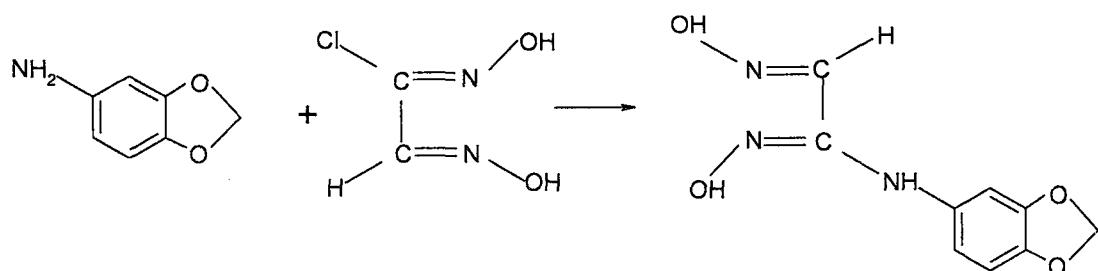
**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3380(N-H), 3230(H<sub>2</sub>O), 1630(C=N), 985 (N-O).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO) :** 7(m, aromatik H), 3.3(s,2H,H<sub>2</sub>O), 2.4(s,3H,-CH<sub>3</sub>)

**Magnetik Suszeptibilite:** Diamağnetiktir.

Kompleks; DMSO, N,N-dimetilformamid, piridin ve kloroformda çözünürken, etanol, eter, dioksan ve diklormetanda az çözünür, su ve n-heptanda ise çözünmez.

#### 4.1.8. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Sentezi:



Bir reaksiyon balonuna 0,005 mol 3,4-metilendioksianilin'in 30 ml CCl<sub>4</sub> çözeltisi ve 0,005 mol trietylaminin 10 ml CCl<sub>4</sub> 'deki çözeltisi ilave edildi. Bu karışım -10°C 'ye kadar soğutuldu. Üzerine 0.005 mol anti-klorglioksimin 15 ml eter çözeltisi -10°C 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 1 saat daha karıştırıldı ve 5°C 'ye ulaşınca kadar devam edildi. Üründen trietylamonyum tuzu süzüldü. Çözelti evaporatörde uzaklaştırıldı. Yağlımsı yapışkan madde kloroformda çözüldü,n-hekzanda kristallendirildi.

**Verim:** %55, e.n.:169°C

**Elementel Analiz:** C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Hesaplanan (%) C:48.83; H:4.03; N:18.83.

Bulunan (%) C:49.10; H:3.31; N:17.48.

**UV-VIS(DMSO):**  $\lambda_{\text{max}}$ : 300,216

**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3420(N-H), 3380-3260(O-H), 1097(C-O-C), 1626(C=N), 940(N-O).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO):** 11.88(s,1H,OH), 10.71(s,1H,OH), 7.8-7(m,aromatik H), 6.4(s,1H,-NH), 6.7(s,2H,O-CH<sub>2</sub>-O).

3,4-metilendioksifenilaminoglioksim; DMSO, N,N-dimetilformamid ve dioksanda çözünürken, kloroform ve diklormetanda az çözünür, su, eter, etanol ve n-heptanda ise çözünmez.

#### **4.1.9. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Ni(II) Kompleksinin Sentezi**

0.005 mol 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.0025 mol(0.594g.)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4.5-5 oluncaya kadar trietilamin ilave edildi. Oluşan koyu kırmızı çökelek yarımsaat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

**Verim:** %80, e.n: 282 °C

**Elementel Analiz:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_6\text{Ni}$  için;

Hesaplanan (%): C:42.96; H:3.81; N:16.70.

Bulunan (%) C:43.09; H:3.13; N:16.14.

**UV-VIS(DMSO):**  $\lambda_{\text{max}}$ : 475, 329, 274, 251.

**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3365(N-H), 1726(OH...O), 1038(C-O-C), 1610(C=N), 941(N-O)

**<sup>1</sup>HNMR(DMSO):** 14.6(s,2H,O-H...O), 9.4(s,2H,N=C-H), 6.9-6.7(m,aromatik H), 6.1(s,4H,O-CH<sub>2</sub>-O)

**Magnetik Suszeptibilite:** Diamagnetiktir.

Kompleks; DMSO, N,N-dimetilformamid çözünürken, dioksan, kloroform ve diklorometanda az çözünür, su, eter, etanol ve n-heptanda ise çözünmez

#### 4.1.10. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Co(II) Kompleksinin Sentezi

0.005 mol 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.0025 mol(0.0595g.)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 6-6.5 oluncaya kadar trietilamin ilave edildi. Oluşan kahverengi çökelek yarımsaat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

**Verim:**%45.,e.n: 184 °C(b.n)

**Elementel Analiz:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{Co}$  için;

Hesaplanan (%) C:40.08; H:3.71; N:15.58.

Bulunan (%) C:40.76; H:2.85; N:15.43.

**UV-VIS(DMSO):**  $\lambda_{\text{max}}$  : 485, 330, 280, 262.

**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3340(N-H), 1730(OH...O), 1040(C-O-C), 1610(C=N), 923(N-O), 3490(H<sub>2</sub>O).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO):** 11.9(s,2H, ), 8.2(s,2H,N=C-H), 7.8-7.4(m,aromatik H), 6.1(s,4H,O-CH<sub>2</sub>-O), 3.48(s,4H,H<sub>2</sub>O)

**Magnetik Suszeptibilite:** Diağnetik.

Kompleks; DMSO, N,N-dimetilformamid çözünürken, dioksan, kloroform ve diklormetanda az çözünür, su, eter, etanol ve n-heptanda ise çözünmez

#### 4.1.11. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0.005 mol 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.005 mol(0.85g.) CuCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'un 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 7 oluncaya kadar trietilamin ilave edildi. Oluşan siyah çökelek yarımsaat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

**Verim:** %48., e.n: 160 °C(b.n)

**Elementel Analiz:** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Cu için;

Hesaplanan (%) C:42.56; H:3.15; N:16.55.

Bulunan (%) C:41.70; H:2.95; N:15.90.

**UV-VIS(DMSO):** λ<sub>max</sub>: 301, 218

**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3322(N-H),, 1032(C-O-C), 1605(C=N), 924(N-O).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO):** 13.3(s,2H, O-H..O), 8.3(s, 2H, N=C-H), 7.8-7.4(m, aromatik H), 5.9(s, 4H, O-CH<sub>2</sub>-O)

**Magnetik Suszeptibilite:** μ<sub>eff</sub>(B.M) :1.59

Kompleks; DMSO, N,N-dimetilformamid çözünürken, kloroform ve diklormetanda az çözünür, su, eter, etanol, dioksan ve n-heptanda ise çözünmez

#### **4.1.12. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin Cd(II) Kompleksinin Sentezi**

0.005 mol 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.005 mol CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O'un 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 6.5-7 oluncaya kadar trietilamin ilave edildi. Oluşan yeşil çökelek yarımsaat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

**Verim:** %51., e.n:223°C

**Elementel Analiz:** C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>ClCd için;

Hesaplanan (%) C:27.85; H:2.58; N:10.83.

Bulunan (%) C:28.06; H:1.91; N:11.03.

**UV-VIS(DMSO):**  $\lambda_{\text{max}}$ : 279

**IR (KBr cm<sup>-1</sup>):** 3370(N-H), 3236(O-H), 1038(C-O-C), 1616(C=N), 920(N-O)

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO):** 9.9(s,1H, N-OH), 7.8-7(m, aromatik H), 5.9(s,2H,O-CH<sub>2</sub>-O), 3.3(s,2H,H<sub>2</sub>O)

**Magnetik Suszeptibilite:** Diağnetiktir.

Kompleks; DMSO, N,N-dimetilformamid çözünürken, dioksan, kloroform ve diklorometanda az çözünür, su, eter, etanol ve n-heptanda ise çözünmez

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan iki ligand ve bunlara ait 8 adet kompleks sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin spektroskopik özellikleri incelenerek yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Çıkış maddesi olan *anti*-klorglioksim literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. Bu maddenin erime noktası literatür bilgileri ile tam uyum içindedir. Daha sonra anti-klorglioksimin, 4-metilbenzilamin ve 3,4-metilendioksianilin ile reaksiyonlarından; N-(4-metilbenzil)amino glioksim ( $L^1H_2$ ) ve 3,4-metilendioksifenilamino glioksim ( $L^2H_2$ ) olmak üzere yeni ligantlar sentezlenmiştir. Bu ligantların Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleksleri izole edilmiştir.

Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları deneysel kısımda verilen  $^1H$  NMR, IR, UV-VIS, TGA, mağnetik suszeptibilite ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatılmaya çalışıldı.  $^1H$  NMR alınırken DMSO-d<sub>6</sub> kullanılmıştır. UV-VIS alınırken çözücü olarak etanol ve DMSO kullanılmıştır. UV-VIS spektrumunda ortaya çıkan  $\lambda_{max}$  değerleri tesbit edilmiştir. Çalışmada yeni sentezlenen yeni bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletlerinde alınmış, bu spektrumlarda ortaya çıkan titreşim bandları değerlendirilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen oksim bileşiklerinin UV-VIS spektrumları alınmıştır. Benzen ve türevleri için, UV bölgede üç farklı elektronik geçişe karşılık gelen üç absorpsiyon bandı gözlenir. Bu bandlar, benzen halkası için 184 nm ‘de etilenik E<sub>1</sub>, 204 nm ‘de etilenik E<sub>2</sub> ve 256 nm ‘de benzenoid B bandları olup, bunlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir (Silverstein, 1981).

N-(4-metilbenzil)aminoglioksimin( $L^1H_2$ ) etilalkolde alınan UV-VIS spektrumunda benzen halkası 213 nm ‘de etilenik E<sub>2</sub>, 275 nm ‘de C=N ‘a ait n $\rightarrow$  $\pi^*$  elektronik geçişleri olmaktadır. 3,4-metilendioksifenilaminoglioksimin( $L^2H_2$ ) alınan UV-VIS spektrumunda, 216 nm ‘de etilenik E<sub>2</sub>, 300 nm’de omuz şeklinde C=N’a ait n $\rightarrow$  $\pi^*$  elektronik geçişleri olmaktadır.

Sentezlenen ve yapıları belirlenen oksim ligantlarının Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin çözünürlükleri az olduğundan DMSO içinde alınmıştır. Komplekslerden ( $L^1H_2Ni$  ‘in UV-VIS spektrumunda, 473 nm ‘de yük

transferi, 301 nm'de C=N ( $n \rightarrow \pi^*$ ), 216 nm 'de etlenik E<sub>2</sub> bandları gözlenmiştir. Benzer şekilde (L<sup>2</sup>H)<sub>2</sub>Ni için 475 nm 'de yük transferi, 329 nm 'de benzenoid B ve 274 nm 'de etlenik E<sub>2</sub> bandları görülmüştür.

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler katı halde olduklarındanan, IR spektrumları KBr disk ile kaydedilmiştir. N-(4-metilbenzil)aminoglioksimin(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) IR spektrumu incelendiğinde, sübstitüe anilin bileşikleri için 3500-3400 cm<sup>-1</sup> arasında beklenen NH<sub>2</sub> grubuna ait iki titreşim pikinin, oksim bileşiği oluşturmaması durumunda kaybolduğu ve NH 'a ait 3415 cm<sup>-1</sup> 'de ve oksim OH 'larına ait 3368 cm<sup>-1</sup> 'de titreşim absorpsiyon bandlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Ayrıca oksim grubuna ait C=N ve N-O titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 1640 ve 970 cm<sup>-1</sup> 'de gözlenmiştir. Literatürde benzer oksim bileşikleri için N-H, O-H, C=N ve N-O gruplarına ait titreşim bandları sırasıyla 3460-3390, 3340-3230, 1660-1620 ve 970-930 cm<sup>-1</sup> aralıklarında gözlediği belirtilmektedir (Irez,1983; Uçan, 1991; Sevindir,1992; Macit,1996; Köysal, 2004). Sentezlenen bileşikler için gözlenen değerlerin bu değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

3,4-metilendioksifenilaminoglioksim(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) ligantında, -NH(3420cm<sup>-1</sup>), OH(3394cm<sup>-1</sup> ), -C=N(1626cm<sup>-1</sup>) ve -NO(940cm<sup>-1</sup>) 'de ortaya çıkmıştır. Literatürde 1,3-dioksa grubu içeren oksim bileşikleri ile gözlenen değerler uyum içindedir (Şekerci 1999, Canpolat ve Kaya 2004). (L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) ligantının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde, N,N-metal koordinasyon bağından dolayı v(C=N) bandı 1605-1610 cm<sup>-1</sup> arasında görülmüştür. Aynı zamanda kare düzlem yapıda olan Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde O-H absorpsiyon bandları gözlenmezken, oktaedral yapıda olan Co(II) kompleksinde 3490 cm<sup>-1</sup> 'de su molekülünün absorpsiyon bandı gözlenmiştir.

Bileşiklere ait spektrumlarda dikkati çeken en önemli özellik, ligant ve komplekslerine ait benzer grupların titreşimlerine ait bantların çok az kaymalarla yerlerini muhafaza etmeleridir. Bu komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, intramoleküler hidrojen köprülerinin varlığına işaret eden ligandlar için gözlenmeyen (O...H-O) bükülme titreşimleri 1700 cm<sup>-1</sup> civarında çıkmıştır. Ligandlara ait 3340-3230 cm<sup>-1</sup> de bulunan O-H bandının kaybolması hidrojen köprüsü oluştuğunu gösteren ayrı bir delildir.

Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının kaydedilmesinde çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub> ve iç standart oalrak tetrametilsilan(TMS) kullanılmıştır.

Anilin ve türevlerinde, -NH<sub>2</sub> protonları 3-5 ppm, benzen halkasına ait protonların ise, 6-8 ppm arasında gözlenebileceği kaynaklarda belirtilmektedir(Silverstein, 1981). Ayrıca, anilin ve türevleri ile oluşturulan oksim bileşiklerinin NH ve aromatik halka protonlarında sırası ile 7-8 ve 6-8 ppm arasında kimyasal kayma değerleri gösterebileceği birçok çalışmada ifade edilmektedir(Koçak, 1984; Ertaş, 1987; Sevindir, 1992).

N-(4-metilbenzil)aminoglioksimin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, iki oksim grubunun OH protonları için, 11.32 ve 10.3 ppm 'lerde iki singletin gözlenmesi, bu grupların farklı çevrelere sahip olduklarını göstermektedir. Bu iki OH grubundan NH grubuna komşu olanı, daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. Ayrıca NH, CH, CH<sub>3</sub> grupları ve aromatik halka protonlarına ait rezonans pikleri sırasıyla 5.97, 4.5, 2.1 ve 7.2-7 ppm değerlerinde gözlenmektedir. <sup>1</sup>H-NMR değerleri, benzer bileşikleri için literatürde verilen değerlerle uyum göstermektedir(Bekaroğlu, 1978; Sarıbasan, 1978; İrez, 1983; Gül, 1983; Koçak, 1984; Ertaş, 1987; Sevindir, 1992; Uçan, 1993).

3,4-metilendioksifenilaminoglioksim ligandi <sup>1</sup>H-NMR değerleri incelendiğinde oksim gruplarına ait OH pikleri; 11.88-10.71 ppm, N-H piki 6.4 ppm, 7.8-7 ppm, C-H(aromatik), 6.7 ppm 'de (O-CH<sub>2</sub>-O) protonlarına ait olan kimyasal kayma değerleri gözlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir(Şekerci 1999, Canpolat ve Kaya 2004).

Magnetik suszeptibilite ölçümleri sonucu pek çok anti-dioksim gibi L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> ve L<sup>2</sup>H<sub>2</sub> ligantları Ni(II) metaliyle dsp<sup>2</sup> hibrit orbitalleri ile kare düzlem yapıda diamagnetik kompleks oluşturmuşlardır(Şekil 5.1.a). Komplekslerin elektron konfigürasyonu aşağıdaki gibi yazmak mümkündür.

3d<sup>8</sup>                          4s                          4p

Ni<sup>+2</sup> [Ar] : 

↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑
---	---	---	---	---	---	---	---

--	--	--

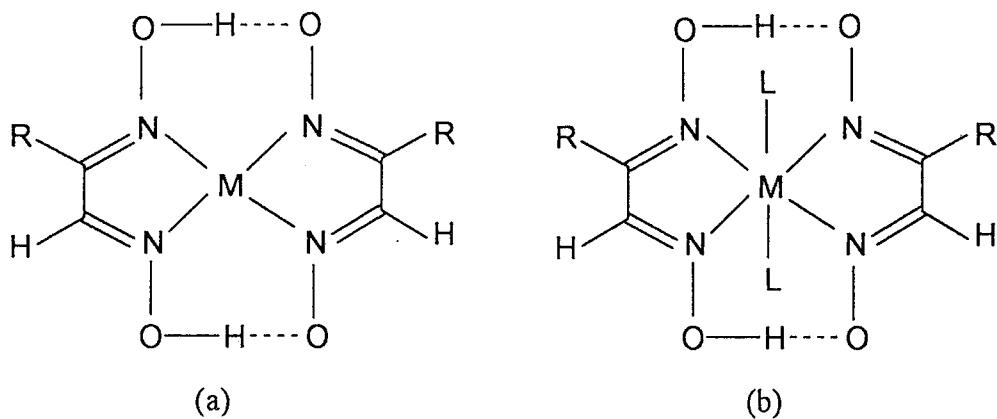
(L<sup>1,2</sup>H)<sub>2</sub>Ni : 

↑	↓	↑	↓	↑	↓	x
---	---	---	---	---	---	---

x	x	x
---	---	---

--

dsp<sup>2</sup>(kare düzlem)



Şekil.5.1. Kare düzlem ve oktahedral yapıda *vic*-dioksim kompleksleri

Gouy terazisi ile yapılan ölçümler sonucu  $[(L^1H)_2Co \cdot 2H_2O]$  kompleksinde bir elektrona karşılık gelen 2.14 BM değeri bulunmuştur. Buda kompleksin paramagnetik olduğunu gösterir. Ligandın güçlü olması ve magnetik suszeptibilite ölçümlerinin bir elektrona karşı gelmesi, Co(II) yapısındaki elektronların zıt spinli çifleştiğini göstermektedir. Deneysel veriler dikkate alınırsa kompleksin elektron konfigürasyonu şöyledir;

	3d <sup>7</sup>	4s	4p	4d
Co <sup>+2</sup> [Ar] :				
[(L <sup>1</sup> H) <sub>2</sub> Co.2H <sub>2</sub> O] :				

Elementel analiz, IR ve magnetik suszeptibilite ölçümlerine göre oktaedral yapıda paramagnetik kompleks oluşturmuştur (Şekil 5.1.b).

Valens bağ teorisi, bazı hallerde iyonların serbest halleri ve kompleks içindeki dayanıklıklarını açıklamakda yararlı olmaktadır.  $\text{Co}^{+2}$  iyonu sulu ortamda yükselgenmesi güç iken kompleks verdiği zaman kolaylıkla yükselgenebilir (Gündüz, 1994). Deneyel veriler  $[(\text{L}^2\text{H})_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  kompleksinin oktaedral ve diamagnetik olduğunu göstermektedir. Valens bağ teorisi ile bu bulguları söyle açıklayabiliriz;

3d<sup>6</sup>                  4s                  4p

Co<sup>+3</sup>[Ar] :      

↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
----	---	---	---	---	---

--

--	--	--

[(L<sup>2</sup>H)<sub>2</sub>Co.2H<sub>2</sub>O] :    

↑↓	↑↓	↑↓	x	x
----	----	----	---	---

x
---

x	x	x
---	---	---

d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>(oktaedral)

Denel bulgular ve valens bağ teorisine göre Co<sup>+2</sup> 'nin 3d orbitallerinde bulunan tek elektron, ligantaların bağ yapmalarıyla kazanılan enerjinin etkisiyle üst enerjili orbitale atlar ve bu elektron bulunduğu yüksek enerjili seviyeden kolayca verilir.

Yapılan magnetik suszeptibilite ölçümleri sonucu (L<sup>2</sup>H)<sub>2</sub>Cu kompleksinin d<sup>9</sup> konfigürasyonunda tek elektronu bulunan paramagnetik mononükleer yapıyı desteklediği görülmüştür. Bu denel sonuçlara göre kompleksin elektron konfigürasyonu şöyledir;

3d<sup>9</sup>                  4s                  4p

Cu<sup>+2</sup> [Ar] :    

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
----	----	----	----	---

--

--	--	--

(L<sup>2</sup>H)<sub>2</sub>Cu :    

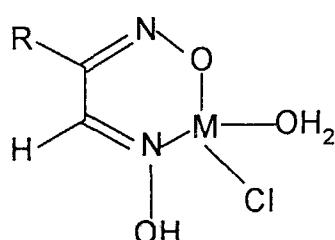
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	x
----	----	----	----	---

x
---

x	x	↑
---	---	---

dsp<sup>2</sup>(kare düzlem)

Elementel analiz, IR ve magnetik suszeptibilite ölçümlerine göre kompleksin yapısının kare düzlem ve paramagnetik olduğu bulunmuştur(Şekil 5.1.a).



Şekil.5.2. Tetrahedral yapıda vic-dioksim kompleksleri

$(L^1H)Cl(H_2O)Zn$  ,  $(L^1H)Cl(H_2O)Cd$  ve  $(L^2H)Cl(H_2O)Cd$  kompleksleri diamagnetik olup, tetrahedral yapıya sahiptirler(Şekil.5.2.).

Termogravimetrik analiz(TGA) ve diferansiyel termal analiz(DTA) ile ligand ve komplekslerin termal kararlılıklarını incelenmiştir. Termal analiz sonuçları, komplekslerin bozunmasında son ürün olarak metal oksitlerin oluştuğunu göstermiştir. Oktahedral geometriye sahip komplekslerde aksiyal konumda kuvvetli bağla metal iyonuna bağlanmış durumda bulunan koordinasyon suyunun 140-200 °C sıcaklık aralığında uzaklaştığını ifade etmektedir. 25-140 °C arasında kütle kaybının olmaması, komplekslerde hidrate suyun olmadığını göstermektedir.  $[(L^1H)_2Co.2H_2O]$  ve  $[(L^2H)_2Co.2H_2O]$  komplekslerinde iki su molekülünün koordinasyona girdiğini elementel analiz ve TGA'daki kütle kayıpları göstermektedir. Kompleksler iki basamakta bozunmakta ve DTA eğrilerinde endotermik ve ekzotermik pikler faz değişikliklerinden veya örgü düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. TGA ölçümleri sonucunda artık olarak kalan ürünlerin oksitleri CoO, CuO, NiO, CdO ve ZnO şeklindedir. Komplekslerin TGA 'daki deneyel artık yüzdesi ile teorik yüzdesi uyum içinde olup metal oksit dönüşümleri desteklemektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abele E., Abele R. and Lukevies E., 2004, "Pyrrole Oximes: Synthesis, Reactions and Biological Activity", Chemistry of Heterocyclic Compounds, 40,1.
- Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Taş, E and Çukurovalı A., 2002, "Electrical and optical properties of newly synthesized glyoxime complexes." Solid State Sciences., 4, 879-883.
- Bekaroğlu, Ö., 1972, "Koordinasyon Kimyası", İ.Ü. Kimya Fak. Yayımları, İstanbul.
- Bekaroğlu, Ö., Sarıbasan S., Koray A.r., Nuber B., Weindenhammer K., Weiss J and Ziegler M. I., "The Crystal Structure of Tris(oxamideoxime)Cobalt(II) trichloride  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2)_3\text{Cl}_3$ , Acta Cryst.,B.34,3591(1978).
- Bierlein, T. K., Lingafelter, E. C., 1951, "The Crystal Structure of Acetoxime" Acta Cryst.,4,450.
- Bordwell F.G and Ji G. Z., 1992, "Equilibrium Acidities and Homolytic Bonds Dissociation Energies of the H-O Bonds in Oximes and Amidoximes", J.Org-Chem., 57, 3019
- Burakevich, J. V., Lore, A. M. and Volpp, G.P., 1971,"Phenylglyoxime Separation, Characterization and Structure of three Isomers" J.Org.Chem., 36, 1.
- Canpolat, E., and Kaya, M., 2002, "Synthesis and characterizatiaon of a vic-dioxime derivative and investigation of its complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) ve  $\text{UO}_2(\text{VI})$  metals." ,J. Coord. Chem., 55, 961-968.
- Canpolat, E., and Kaya, M., 2002, "Synthesis and characterizatiaon of Ni(II),Cu(II) Zn(II) and Cd(II) complexes of a new vic-dioxime ligand.", J. Coord. Chem., 55,1419-1426.
- Canpolat, E., and Kaya, M., 2003, 'The synthesis and characterization of N-{2-[(1,4-dioxaspiro[4.5]-dec-2-ylmethyl)amino]ethyl}-N'-hydroxy-2-(Hydroximino) ethanimidamide and some of its transition metal complexes' J. Coord. Chem., 57,1.
- Chakravorty, A., 1974, Coordination Chemistry, Rev.,13,1.

- Chandrasekhar S., Gopalaiah K., 2003, “Beckmann reaction of oximes catalysed by chloral:mild and neutral procedures”, Tetrahedron Lett., 44, 755-756.
- De Luca L., Giacomelli G., Porcheddu A., 2002, ‘Beckmann Rearrangement of Oximes under Very Mild Conditions”, J. Org. Chem., 67, 6272-6274
- Deveci, M.A. and İrez, G., 1994, “Derivatives of Dithiooxamides, Synthesis of Their Ni(II), Co(II), Cu(II) Complexes and Investigation of Their Structure.”, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 24(10), 1763.
- Deveci, M.A., Hosseinzadeh, A., and İrez, G., 1991, “Synthesis of Four New Substituted Bis(diaminoglyoximes) and Their Complexes With Some Transition Metals.”, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 21, 1073
- Durmuş, M., Ahsen, V., Luneau, D., Pecaut, J., 2004, “Synthesis and structures of morpholine substituted new vic-dioxime ligand and Ni(II) complexes Inorganica Chimica Acta , 357, 588-594.
- Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A ve Bekaroğlu Ö.,1987, “Synthesis of Bis(ferrocenylamino) glyoxime and Nickel(II)-Complex”, J.of Organometallic Chemistry, 333, 383.
- Ghiasvand A.R., Ghaderi R. and Kakanejadifard A.,2004, “Selective preconcentration of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a recently synthesized glyoxime derivative.” Talanta., 62,287-292.
- Gök, Y., 1981, “Yeni  $\alpha$ -dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi” ,Doktora Tezi, K.T.Ü, Trabzon.
- Grundmann, C. And Grunger, P., 1971, “The Nitrile Oxides”, p. 160, Springer Verlag, New York.
- Grundmann, C., Mini, V., Dean, J.M. and Frommeld, H. D., 1965, “Dicyandi-N-oxyd”, Ann. Chem., 687, 191.
- İkizler, A., 1985, ‘Heterohalkalı Bileşikler’, Karadeniz Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- İrez, G ve Bekaroğlu, Ö.,1983, “The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diamioglyoxime”, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 13(6), 781.

- Karaböcek, S., Nohut, S., Dalman and Güner, S., 2000, "A new spectrophometric reagent for copper: 3,3'-(1,3-propanediamine)bis-[3-methyl-2-butanone] dioxime", *Analytica chimica acta.*, 408, 163-168.
- Karataş, İ. and İrez, G., 1993, "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II) ve Cu(II) Salts", *Macromolecular Reports*, A30,241.
- Karataş, İ., and Uçan İ., 1998, "The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(Phenylglyoxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II)", *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 28(3), 383-391.
- Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., and Bedük, A.D., 1991, "The Synthesis of Some New Bis(1,2-dioxime) and Their Some Polymeric Metal Complex", *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 21,1031.
- Karataş, İ., Tüzün, C., 1989, "Terephthalohydroximoyl Chloride", *Org. Prep. Proced. Int.*, 21,517.
- Karataş, İ., Uçan, H.İ and İrez, G., 1992, "Synthesis of Some Substituted Bis(vic-dioxime) and Their Polymeric Metal Complex", *Chim. Acta Turcica*, 20,167.
- Koçak, M., and Bekaroğlu, Ö., 1985, "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-Methylpyridy)Aminoglyoxime", *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 15, 4, 479.
- Köysal, Y., Işık Ş., Sarıkavaklı and Erduran F., 2004, "anti-1-(Benzylamino)glyoxime.", *Acta Cryst.*, 60, 515-516.
- Macit, M., Bati, H. and Bati, B., 1998, "Synthesis and spectroscopic characterization of four new substituted piperazineglyoximes and their complexes with some transition metals" *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 28(5),833-841.
- Macit, M., Bati, H. and Bati, B., 1998, "Synthesis of 4-Benzyl-1-Piperazineglyoxime and its Use in the Spectrophotometric Determination of Nickel." *Turk.J.Chem.*, 81-88.
- Nesmeyanov, A.N., 1974, "Fundamentals of Organic Chemistry", 3, 166., Mir.Published. Moscow.

- Oksal, S., 1988,"Yeni Vic-Dioksim ve Monoooksimlerin Sentezi,Metal Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi", Master Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Özcan, E. and Mirzaoglu, R., 1998, "Synthesis of Four New Substitued Arylaminoglyoxime and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II)", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 18, 559.
- Özcan, E., Karapınar, E and Demirtaş B.,2002, "Synthesis of four new vic-dioximes and their nickel(II), cobalt(II), copper(II) and cadmium(II) complexes." Transition Metal Chemistry., 27, 557-561.
- Patai, S., 1970."The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond.", 360, Interscience Publisher, London.
- Sandler Stanley R., Karo Wolf,1972,"Organic functional group preparations", Academic pres.
- Serin, S., and Bekaroğlu, Ö., 1983," The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydoximino)-Imidazoline", Z. Anorgem. Allg. Chem., 496, 197.
- Serin, S., Oksal, S., Serindağ,O.,1990,"Synthesis of N-Sübstitued Arylaminoglyoximato Nickel (II) Complexes", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 22 (283), 195-200.
- Sevindir, H.C ve Mirzaoglu, R.,1992, "Synthesis and Complex Formation of Four New Unsymmetrical vic-dioximes", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 22 (6), 851.
- Smith, P.A.S., 1963."In Molecules Rearrangements, Edited by De Mayo.,P, Wiley.,John and Sons, New York.,N.Y., Chap.8.
- Smith, P.A.S., 1966."The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds." Vol II, New York.,P, 19-68.
- Smith, P.A.S.,1966."The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds".Vol II, New York, p. 29-68.

- Şekerci, M., 1999, 'The synthesis and characterisation of a new symmetrical 8,9-bis (hydroxyimino)-4,7,10,13-tetraaza-1,2,15,16-Odicyclopentylidenehexadecane and its transition metal complexes' S.Afr.J.Chem., 52 (2/3).
- Uçan, H.I. and Mirzaoğlu,R., 1990."Synthesis and Complexes Formation of six new unsimetrical vic-dioximes",Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.,20,437-449.
- Uçan, H.I., and Karataş İ., 1991, 'The Synthesis of Five New Bis(Amino phenylglyoxime) and Their Polimeric Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II)", Synth. React Inorg. Met. Org. Chem., 21, 1083-1091.
- Uçan, H.İ ve Karataş İ., 1993, "Synthesis of Six New Substituted Aminomethylglyoximes and some of Their Transition Metal Complexes", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 23 (10), 1781.
- Ungnade<sup>1</sup>, H. E., Fritz, B., and Kissinger, L. W., 1963, "Structure and Physical Properties of Glyoximes", Tetrahedron, 19, 235.
- Wittig, G., 1930, "Stereochemie":Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig.

## **7. EKLER**

Bu bölümde sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikler özellikleri, elementel analiz sonuçları, IR değerleri, UV-VIS değerleri,  $^1\text{H-NMR}$  değerleri ve TGA-DTA sonuçları verilmiştir.

Çizelge 7.1. Sentezlenen bileşiklerin erime noktası, verim ve elementel analizi(%)

Çizelge 7.2. Bileşiklerin KBr Tablete Alınan Karakteristik IR Bandları( $\text{cm}^{-1}$ )

Çizelge 7.3. Ligantların ve komplekslerinin karakteristik UV-VIS bandları ve mağnetik özellikleri

Çizelge 7.4. Ligantların ve komplekslerinin TG ve DTA termogram sonuçları

Çizelge 7.5. Ligant ve komplekslerin  $^1\text{H NMR}$  sonuçları

**Çizelge 7.1.** Sentezlenen bileşiklerin erime noktası, verim ve elementel analizi(%)

Bileşik	Renk	e.n( $^{\circ}$ C)	Verim(%)	Hesaplanan(Bulunan)%		
				C	H	N
L <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	Beyaz	154	49	57.98 (58.34)	6.28 (6.39)	20.29 (20.27)
[(L <sup>1</sup> H) <sub>2</sub> Ni ]	Kırmızı	266	73	51.01 (51.52)	5.09 (4.99)	17.83 (17.74)
[(L <sup>1</sup> H) <sub>2</sub> Co.2H <sub>2</sub> O ]	Kahverengi	>300	71	47.36 (46.79)	5.52 (4.56)	16.56 (17.01)
[(L <sup>1</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Zn ]	Sarı	>300	62	39.08 (38.60)	4.23 (4.02)	13.66 (13.02)
[(L <sup>1</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Cd ]	Sarı	>300	65	33.85 (32.97)	3.67 (3.01)	11.85 (12.04)
L <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	Beyaz	169	55	48.43 (49.10)	4.035 (3.31)	18.83 (17.48)
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Ni)]	Koyu Kırmızı	282	80	42.96 (43.09)	3.18 (3.13)	16.70 (16.14)
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Co.2H <sub>2</sub> O]	Kahverengi	184 (bozunma)	45	40.08 (40.76)	3.71 (2.85)	15.58 (15.43)
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Cu]	Siyah	160 (bozunma)	48	42.56 (41.70)	3.15 (2.95)	16.55 (15.90)
[(L <sup>2</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Cd]	Açık yeşil	183 (bozunma)	51	27.85 (28.06)	2.58 (1.99)	10.83 (11.03)

**Çizelge 7.2.** Bileşiklerin KBr Tablete Alınan Karakteristik IR Bandları( $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik	NH	OH	O...H-O	C=N	N-O	Diğer
L <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	3415	3368	-	1640	970	
[(L <sup>1</sup> H) <sub>2</sub> Ni ]	3389	-	1710	1626	990	
[(L <sup>1</sup> H) <sub>2</sub> Co.2H <sub>2</sub> O ]	3373	-	1710	1625	960	
[(L <sup>1</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Zn ]	3380	3238	-	1630	985	3430(H <sub>2</sub> O)
[(L <sup>1</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Cd ]	3370	3236	-	1625	992	3440(H <sub>2</sub> O)
L <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	3420	3394	-	1626	960	1097(C-O-C)
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Ni]]	3365	-	1726	1610	941	1038(C-O-C)
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Co.2H <sub>2</sub> O]	3340	-	1730	1610	923	1040(C-O-C)
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Cu]	3322	-	1720	1605	924	1032(C-O-C)
[(L <sup>2</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Cd]	3370	3236	-	1616	920	1038(C-O-C) 3452(H <sub>2</sub> O)

$\nu(\text{C-H})_{\text{Alifatik}}=2992-2876$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{Aromatik}}=3088-3040$ ,  $\text{cm}^{-1}$

**Çizelge 7.3.** Ligantların ve komplekslerinin karakteristik UV-VIS bandları ve mağnetik özellikleri

Bileşik	$\lambda(\text{nm})$	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M})$
L <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	275, 240, 213	-
[(L <sup>1</sup> H) <sub>2</sub> Ni ]	473, 301, 256, 216	Diamagnetik
[(L <sup>1</sup> H) <sub>2</sub> Co.2H <sub>2</sub> O ]	293, 252, 216	2.14
[(L <sup>1</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Zn ]	278,	Diamagnetik
[(L <sup>1</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Cd ]	301, 218	Diamagnetik
L <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	300, 216	-
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Ni]]	475, 329, 274, 251	Diamagnetik
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Co.2H <sub>2</sub> O]	485, 330, 280, 262	Diamagnetik
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Cu]	301, 218	1.59
[(L <sup>2</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Cd]	279	Diamagnetik

**Çizelge 7.4.** Ligantların ve komplekslerinin TG ve DTA termogram sonuçları

Bileşik	Toplam Kütle Kaybı (%)	Artık(metal oksit)	DTA	
			Ekzotermik pikler(°C)	Endotermik pikler(°C)
L <sup>1</sup> H <sub>2</sub>		-		
[(L <sup>1</sup> H) <sub>2</sub> Ni ]	84.39	NiO	287,373,394,424	-
[(L <sup>1</sup> H) <sub>2</sub> Co.2H <sub>2</sub> O ]	85.56	CoO		
[(L <sup>1</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Zn]	75.2	ZnO		
[(L <sup>1</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Cd]	65.47	CdO	206,261,290,461	672
L <sup>2</sup> H <sub>2</sub>		-	237,529	
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Ni)]	86.45	NiO	304,402,420	
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Co.2H <sub>2</sub> O]	87.09	CoO	224,296,457,511	
[(L <sup>2</sup> H) <sub>2</sub> Cu]	85.02	CuO	168,251,439,463	
[(L <sup>2</sup> H)Cl(H <sub>2</sub> O)Cd]	66.85	CdO	199,458	

**Cizelge 7.5.** Yeni ligandların ve komplekslerin  $^1\text{H}$  NMR spektrum değerleri

Bilesik	OH	OH	NH	Ar-H	O-H.O	N=C-H	NOH	Diger
$\text{L}^1\text{H}_2$	11.32(s,1H)	10.3(s,1H)	5.97(s,1H)	7.2-7(m,4H)	-	-	-	2.1(s,3H,-CH <sub>3</sub> ) 4.5(s,2H,-CH <sub>2</sub> )
$[(\text{L}^1\text{H})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}]$	-	-		7(m,4H)				3.3(s,2H,H <sub>2</sub> O) 2.4(s,3H,-CH <sub>3</sub> )
$[(\text{L}^1\text{H})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}]$								
$\text{L}^2\text{H}_2$	11.88(s,1H)	10.71(s,1H)	6.14(s,1H)	7.8-7(m,3H)	-	-	-	6.7(s,2H,-O-CH <sub>2</sub> -O)
$[(\text{L}^2\text{H})_2\text{Ni}]$	-	-		6.9-6.7(m,6H)	14.6(s,2H)			6.1(s,2H,-O-CH <sub>2</sub> -O)
$[(\text{L}^2\text{H})_2\text{Co.2H}_2\text{O}]$	-	-		7.8-7.4(m,6H)	11.9(s,2H)	8.2(s,2H)	-	6.1(s,2H,-O-CH <sub>2</sub> -O) 3.48(s,4H,H <sub>2</sub> O)
$[(\text{L}^2\text{H})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}]$	-	-		7.8-7.4(m,6H)	13.3(s,2H)	8.3(s,2H)		5.9(s,2H,-O-CH <sub>2</sub> -O)
$[(\text{L}^2\text{H})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}]$	-	-		7.8-7(m,3H)			9.9(s,1H)	5.9(s,2H,-O-CH <sub>2</sub> -O) 3.3(s,2H)

## **ÖZGEÇMİŞ**

1980 yılında Kozaklı'da doğan Bilge YILDIRIM ilk ve orta öğrenimini Kayseri'de tamamladı. Lisans öğrenimi için 1998 yılında girdiği Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2002 yılında mezun oldu. 2002 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. Aynı yılda AR-GE Araştırma Merkezinde Araştırma Görevlisi olarak görevi başladı ve halen bu üniversitede Araştırma Görevliliğine devam etmektedir.

