ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ vic-DİOKSİMLERİN SENTEZİ ve METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Pervin DEVECİ

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Emine ÖZCAN

Jüri

Doç. Dr. Emine ÖZCAN

Prof.Dr.H.İsmet UÇAN

Yrd.Doç.Dr.Zafer YAZICIGİL

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan üç adet yeni ligand ve bu ligandların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlendi. Bu ligandlar; anti-4-izopropilanilin glioksim, amphi-4-izopropilanilinglioksim ve anti-4-benzilpiperidinglioksim ligandlarıdır. Çalışmanın birinci basamağında; amphi-klorglioksim ile 4-izopropilanilin'in reaksiyonundan amphi-4-izopropilanilinglioksim, anti-klorglioksim ile 4-izopropilanilin ve 4-benzilpiperidin'in reaksiyonundan anti-4-izopropilanilinglioksim ve anti-4-benzilpiperidinglioksim ligandları sentezlendi. İkinci basamakta bu ligandların, Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) metal iyonlarıyla kompleksleri elde edildi. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin yapıları; ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR, elementel analiz, mağnetik süsseptibilite, teknikleriyle aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: vic-dioksim, oksim, Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF

NOVEL vic-DIOXIMES AND SOME OF ITS

METAL COMPLEXES

Pervin DEVECİ

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emine OZCAN

Jury

Assoc. Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Prof.Dr.H.İsmet UÇAN

Asist.Prof.Dr.Zafer YAZICIGİL

In this study three new ligands and their transition metal complexes were synthesized, which were not yet reported in the literature references. This ligands are; amphi-4-isopropylanilineglyoxime, anti-4-isopropylanilineglyoxime and anti-4-benzylpiperidineglyoxime. In the first part of this work, amphi-4-isopropylanilineglyoxime was synthesized by the reaction of amphi-choloroglyoxime with 4-isopropylaniline. anti-4-isopropylanilineglyoxime and anti-4-benzylpiperidineglyoxime were synthesized by the reaction of anti-choloroglyoxime with 4-isoproplylaniline and 4-benzylpiperidine .In the second part, their Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) complexes were synthesized. This ligands and their complexes' structures were determined with ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR, elemental analyses, magnetik succeptibiliy.

Key words: vic-dioxime, oxime, Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) complexes.

ÖNSÖZ

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.Ayrıca bu çalışma S.Ü. BAP Koordinatörlüğü tarafından 05101009 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini üstlenen ve çalışmalarımın her safhasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Emine ÖZCAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan aileme ve çalışmalarımın bütün basamaklarında yardımlarını esirgemeyen, her zaman bana destek olan çok değerli arkadaşım Arş. Gör. Bilge YILDIRIM'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince bana çalışma ortamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet Sezgin başta olmak üzere Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Pervin DEVECİ

Konya,2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET ---- **İ**
ABSTRACT ---- **iii**
ÖNSÖZ ---- **v**
İÇİNDEKİLER ---- **vi**
ŞEKİLLER DİZİNİ ---- **viii**
TABLOLAR DİZİNİ ---- **ix**
1. GİRİŞ ---- **1**
1.1. Oksimler ve Özellikleri ---- **3**
1.1.1. Oksimlerin adlandırılması ---- **3**
1.1.2. Oksimlerde geometrik izomeri ---- **3**
1.1.3. Oksimlerin genel özellikleri ---- **6**
1.2. Oksimlerin Eldesi ---- **8**
1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksil aminle reaksiyonundan ---- **8**
1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden ---- **9**
1.2.3. Nitrosolama metodu ile ---- **9**
1.2.4.Kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan ---- **10**
1.2.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla ---- **10**
1.3. Oksimlerin Reaksiyonları ---- **10**
1.3.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi ---- **10**
1.3.2 Oksimlere asitlerin etkisi ---- **11**
1.3.3. Beckmann çevrimi reaksiyonu ---- **12**
1.3.4. Oksimlerin indirgenmesi ---- **12**
1.3. 5. Oksimlerin yükseltgenmesi ---- **12**
1.4. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri ---- **13**
1.4.1. Monooksimler ---- **15**
1.4.1.1. Karbonil oksimler ---- **15**
1.4.1.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) ---- **16**
1.4.1.3. İmin oksimler ---- **16**
1.4.1.4. Pridin oksimler ---- **17**
1.4.1.5. Hidroksi oksimler ---- **17**
1.4.2. Dioksimler ---- **18**
1.4. 2.1. Halkalı dioksimler ---- **19**
1.4. 2.2. Halkalı olmayan dioksimler ---- **20**
1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri ---- **20**

1.5.1. UV-VIS özellikleri---------- **21**
1.5.2. Infrared (IR) özellikleri ---------- **21**
1.5.3. ^{1}H-NMR özellikleri---------- **22**
1.5.4.^{13}C-NMR özellikleri---------- **23**
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI---------- **24**
2.1. Çalışmanın Amacı---------- **24**
2.2 Literatür Özetleri---------- **24**
3. MATERYAL VE METOD---------- **29**
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler---------- **29**
3.2.Kullanılan Cihazlar ---------- **29**
4. DENEYSEL BÖLÜM---------- **30**
4.1. amphi-Klorglioksim Sentezi---------- **30**
4.2. anti-Klorglioksim Sentezi---------- **31**
4.3. Ligandların Sentezi ---------- **31**
4.3.1 anti-4-izopropilanilinglioksim (L_1H_2) sentezi---------- **32**
4.3.2. amphi-4-izopropilanilinglioksim (L_2H_2) sentezi---------- **33**
4.3.3. anti-4-benzilpiperidinglioksim (L_3H_2) sentezi ---------- **34**
4.4. Komplekslerin Sentezi---------- **35**
4.4.1. anti-4-izopropilanilinglioksim Ni(II) kompleksi [$(L_1H)_2Ni$] sentezi ---------- **35**
4.4.2. anti-4-izopropilanilinglioksim Cu(II) kompleksi [$(L_1H)_2Cu$] sentezi ---------- 35
4.4.3. anti-4-izopropilanilinglioksim Co(II) kompleksi [$(L_1H)_2Co.2H_2O$] sentezi---------- **36**
4.4.4. anti-4-izopropilanilinglioksim Cd(II) kompleksi [$(L_2H)_2CI(H_2O)Cd$] sentezi---------- **37**
4.4.5. anti-4-izopropilanilinglioksim Zn(II) kompleksi [$(L_1H)CI(H_2O)Zn$] sentezi ---------- **37**
4.4.6. amphi-4-izopropilanilinglioksim Ni(II) kompleksi [$(L_2H)_2Ni$] sentezi----------38
4.4.7. amphi-4-izopropilanilinglioksim Cu(II) kompleksi [$(L_2H)_2Cu$] sentezi ---------- 39
4.4.8. amphi-4-izopropilanilinglioksim Co(II) kompleksi [$(L_2H)_2Co$] sentezi ---------- **39**
4.4.9. anti-4-benzilpiperidinglioksim Ni(II) kompleksi [$(L_3H)_2Ni$] sentezi---------- **40**
4.4.10. anti-4-benzilpiperidinglioksim Cu(II) kompleksi [$(L_3H)_2Cu$] sentezi ---------- **41**
4.4.11. anti-4-benzilpiperidinglioksim Co(II) kompleksi [$(L_3H)_2Co.2H_2O$] sentezi---------- **41**
4.4.12. anti-4-benzilpiperidinglioksim Cd(II) kompleksi [$(L_3H)CI(H_2O)Cd$] sentezi---------- **42**
4.4.13. anti-4-benzilpiperidinglioksim Zn(II) kompleksi [$(L_3H)CI(H_2O)Zn$] sentezi ---------- **43**
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ ---------- **44**
6. KAYNAKLAR---------- **49**
7. EKLER---------- **57**
8. ÖZGEÇMİŞ---------- ------ **65**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması ----------3
Şekil 1.2. Basit aldoksimlerin geometrik izomerleri ----------4
Şekil 1.3. Ketoksimlerde geometrik izomeri ----------4
Şekil 1.4. vic-dioksimlerde geometrik izomeri ----------5
Şekil 1.5. 1,4 Ditio-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1')ferrosenopen'in amphi- formu ----------6
Şekil 1.6. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları ----------6
Şekil 1.7. Nikeldimetilglioksim kompleksinin yapısı---------- 13
Şekil 1.8. Kobalt Dimetilglioksim kompleksinin yapısı---------- 15
Şekil 1.9. Karbonil oksimler ---------- 15
Şekil 1.10. Karbonil oksimlerin tedrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri----- 15
Şekil 1.11. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H, CH_3……) ---------- 16
Şekil 1.12. Nitrozofenol (Guinonmonooksim) Ni(II) kompleksi---------- 18
Şekil 1.13. İmin oksim ve metal kompleksi---------- 18
Şekil 1.14. Pridin oksimlerin metal kompleksi ---------- 17
Şekil 1.15. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi ---------- 19
Şekil 1.16. amphi- dioksimlerin Ni(II) kompleksleri ---------- 18
Şekil 1.17. anti- dioksimlerin Ni(II) kompleksleri ---------- 19
Şekil 1.18. Siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi ---------- 19
Şekil 1.19. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi ---------- 20
Şekil 5.1. 4-izopropilanilin-anti-glioksim ---------- 46
Şekil 5.2. 4-benzilpiperidin-anti-glioksim---------- 46
Şekil 5.3. Tedrahedral yapıdaki amphi-izomerleri ---------- 47
Şekil 5.4. anti-vic-dioksimlerin tedrahedral yapıdaki kompleksleri ---------- 48
Şekil 5.5. anti-vic-dioksimlerin kare düzlem yapıdaki kompleksleri ---------- 48
Şekil 5.6. anti-vic-dioksimlerin oktahedral yapıdaki kompleksleri ---------- 48
Şekil 7.1. 4-izopropilanilin-anti-glioksim Ni(II) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu ---------- 61
Şekil 7.2. 4-izopropilanilin-anti-glioksim Ni(II) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu ---------- 62
Şekil 7.3 4-izopropilanilin-anti-glioksim'in ^{13}C-NMR spektrumu ---------- 63
Şekil 7.4. 4-izopropilanilin-anti-glioksim'in ^{1}H-NMR spektrumu---------- 64

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri----------**7**
Tablo 1.1. Bazı vic-dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri ----------**8**
Tablo 1.3. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C-NMR değerleri---------- **24**
Tablo-I Ligandların ve Komplekslerin Karekteristik I.R. Bandları---------- **58**
Tablo-II Ligandların ve komplekslerin elementel analiz sonuçları ---------- **59**
Tablo-III Ligandların ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri---------- **60**

1. GİRİŞ

Dünyamızda doğal olarak sentezlenen ve biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pek çok koordinasyon bileşikleri mevcuttur ve çoğunun mekanizmaları dahi, tam olarak aydınlatılamamıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin, biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanılması, bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe daha da arttırmaktadır (Chakravorty 1974).

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan, kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu; demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir mağnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek olayları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar (Serin 1980).

Birer koordinasyon bileşiği olan vic-Dioksim kompleksleri; koordinasyon bileşikleri içinde ayrı bir öneme sahiptir. 1905 yılında L. Tschugaeff, dimetilglioksimin Ni(II) iyonları ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksim kompleksleri konusundaki çalışmaları başlatmıştır (Smith 1966).

Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B_{12} vitamini ve B_{12} koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak kobalt atomu, kompleks yapıcı bileşik olarak ta dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-Dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur (Schrauzer ve Windgassen 1987, Tan ve Bekaroğlu 1983). Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi nedeniyle başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok

düşük verimle elde edilebilen bir çok heterosiklik bileşiğin elde edilmesi mümkün kılınmıştır (Peng ve ark. 1978, Goedken ve Peng 1973, Candlin ve ark. 1968).

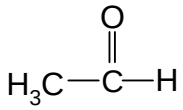
Günümüzde bazı vic-Dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarınında sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerideki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Oksim bileşiklerinin metalleri bağlama özelliğinden dolayı, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılabilirliği, bu bileşiklerin çevresel materyallerde kirlilik oluşturan metallerin uzaklaştırılmasında ve tayininde de geniş ölçüde kullanılmasını sağlamıştır. Bir çok hidroksioksim (Akiba ve Freisher 1982**,** Calligaro ve ark. 1983, Keeney ve Asare 1984) ve dioksim bileşiği (Kuse ve ark. 1974, Radi ve Qamhieh 1988) bu amaçlarla kullanılmıştır.

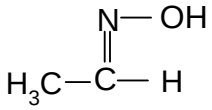
1.1. Oksimler ve Özellikleri

1.1.1. Oksimlerin adlandırılması

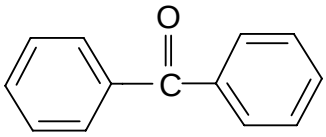
Oksimler; basitçe aldehitlerin ve ketonların hidroksilaminle oluşturdukları bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirmedir. Aldehitlerden ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehitlerin ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenir: asetaldoksim, benzofenonoksim, v.b. gibi. Bugün ana grup keton veya aldehit olmak kaydıyla oksimler, "hidroksiimino" eki ile de adlandırılmaktadırlar (Chakravorty 1974).



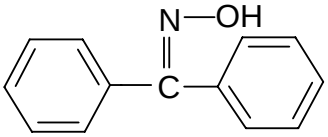
Asetaldehit



Asetaldoksim (Hidroksiiminoasetaldehit)



Benzofenon



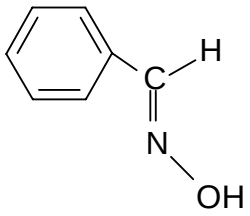
Benzofenonoksim(Hidroksiiminobenzofenon)

Şekil 1.1 Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

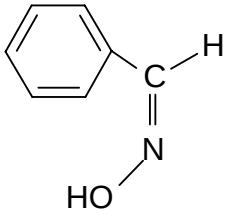
1.1.2. Oksimlerde geometrik izomeri

Oksimlerde (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R ve R'(R ve R';alkil, aril,v.b.) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür ve genellikle, syn-, amphi- ve anti- ön ekleriyle gösterilir (Smith 1966).

Asimetrik aldehit veya ketonlardan meydana gelen oksimlerin ayırt edilmesi gerekir (Moller 1966). Aldoksimler de hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta olması durumunda syn- öneki kullanılır, anti- öneki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır.



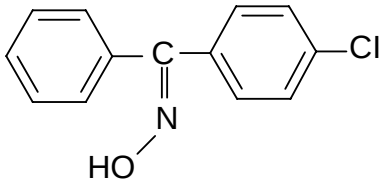
syn-benzaldoksim



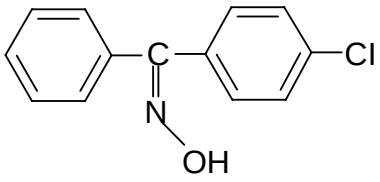
anti-benzaldoksim

Şekil 1.2. Basit aldoksimlerin geometrik izomerleri

Asimetrik ketonlar ile ketoksim grupları bulunan oksimlerde, bu ekler referans olarak alınan sübstitüentin yerine göre seçilir.



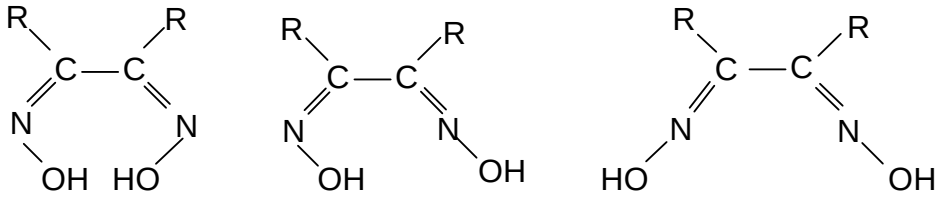
syn-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
anti-p-klorofenilfenil ketoksim



anti-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
syn-p-klorofenilfenil ketoksim

Şekil 1.3. Ketoksimlerde geometrik izomeri

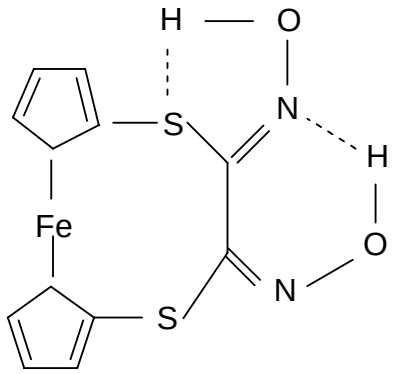
vic-Dioksimlerde ise bu ekler –OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır (Nesmeyanov ve Nesmeyanov 1974).



syn- amphi- anti-

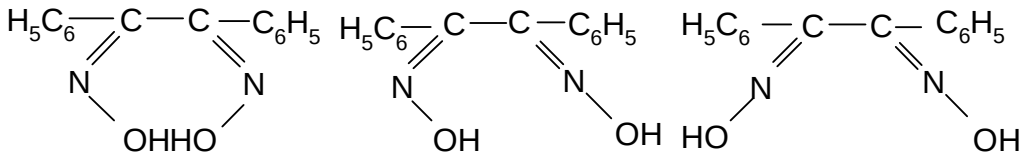
Şekil 1.4. vic-Dioksimlerde geometrik izomeri

Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak çoğunlukla az olduğundan, bu formları (syn-, anti-, ve amphi-,) ayrı ayrı izole etmek güç, ancak, bazılarını ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bu güne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic-Dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız anti- ve amphi- formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-Dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan anti- formu izole edilebilmiştir (Bekaroğlu 1990). Diğer taraftan ditioferrosenopen grubu ihtiva eden vic-Dioksimlerde, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle altılı bir halkanın oluşması, amphi- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken eser miktarda anti- formuna rastlanmıştır (Ertaş ve ark. 1987). Nitekim bu bileşiğin anti-formunun ^{1}H-NMR spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanında D_2O ile kaybolan 13.28 ppm'deki (-OH) protonu, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve ark. 1987, Papafil ve ark. 1956, Gök ve Bekaroğlu1981).



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

Genellikle oksim 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 (Ertaş ve ark. 1987, Gök ve Bekaroğlu1981).



syn-benzildioksim e.n: 206 °C

amphi-benzildioksim e.n: 166 °C

anti-benzildioksim e.n: 238 °C

Şekil 1.6. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları

1.1.3. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler; genellikle renksiz, orta derecelerde eriyen maddeler olup, suda az çözünürler. Oksimler taşıdıkları azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (-OH) grubundan dolayı da zayıf asidik karakterde olan amfoter maddelerdir (Chakravorty 1974).

Amid oksimlerde, -R gruplarından birinin yerini –NH aldığından molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimlerde amfoterdir (Gök ve Bekaroğlu 1981).

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'te çözünür ve CO_2 ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'ları 10.00-12.00 değerleri arasındadır (Hüseyinzade ve İrez 1990).

Tablo 1.1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

Oksim	**pKa**
Asetonoksim	12.42
3-pentanonoksim	12.60
Asetaldehitoksim	12.30

Bunun yanında, oksimler yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, konsantre mineral asitlerde çözünürler, fakat su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir.

Dikloroglioksimler dışında diğer dioksim bileşiklerinin organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir. Benzaldehit oksim ve bir çok sübstitüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, syn-izomerlerinin anti-izomerlerden daha asidik oldukları syn-ve anti- benzaldehit oksimlerin pKa değerlerinin sırası ile 10.68 ve 11.33 olduğu belirlenmiştir (Bordwell ve Ji 1992).

vic-Dioksim bileşiklerinde -NOH gupları komşu karbonlara bağlı durumdadırlar. Yapıda bulunan α-keto gupları asit gücünü arttırdığı için, vic-Dioksim kompleksleri, monooksim komplekslerine göre daha asidiktir. Bunların pK_a'ları 7.00-10.00 arasında değişir. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin fark edilebilir derecede asidik olduğu bilinmektedir. Bazı vic-Dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Bazı vic-Dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

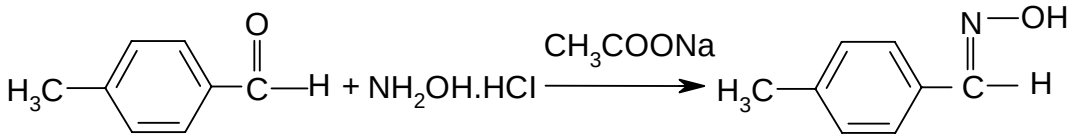
Oksim	**pKa**
Dihidroksiglioksim	6.81+0.02 8.66+0.05
Difenilglioksim	8.50+0.05
Glioksim	8.88+005
Difurilglioksim	9.51+0.02
Dimetilglioksim	10.14+0.03

1.2. Oksimlerin Eldesi

Oksimlerin bir çok elde edilme yolları vardır. Önemli olan bazı metodlar şunlardır;

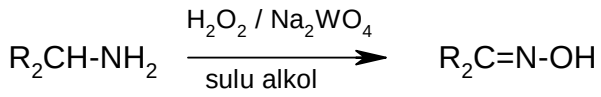
1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksil aminle reaksiyonundan

Oksimler; aldehit ve ketonların, hidroksilamin ile alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarındaki reaksiyonlarından elde edilmektedir (Erdik ve ark. 1987).



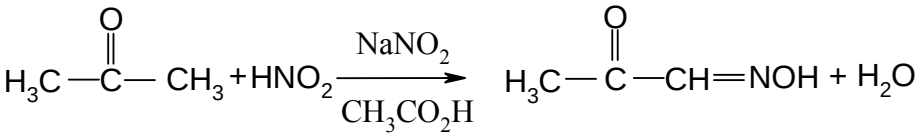
1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Primer aminler, sodyum tungstad varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verir (Kahr ve Berther 1960).



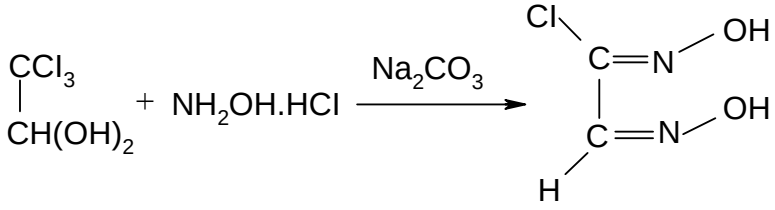
1.2.3. Nitrosolama metodu ile

Aktif metilen grubuna ihtiyaç duyar ve α-ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur (Gök 1981).



1.2.4. Kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan

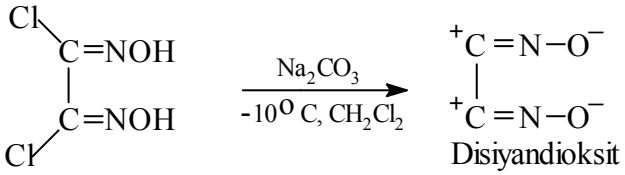
Bu metodla vic-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliokSimler elde edilir (Britzinger ve Titzmann 1952).

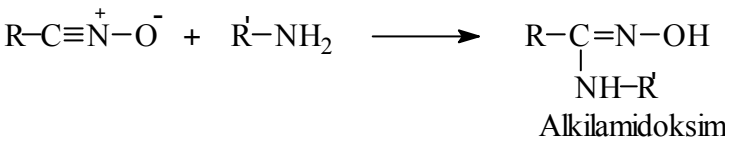


Kloral hidrat klorogliokSim

1.2.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yoldur. Disiyan-di-N-oksit; diklorogliokSimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 ^{o}C' nin altında Na_2CO_3 çözeltisi ilavesiyle elde edilir. Aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit katılması ile sübstitüe amidoksimler elde edilmiştir (Grundman ve ark. 1965).

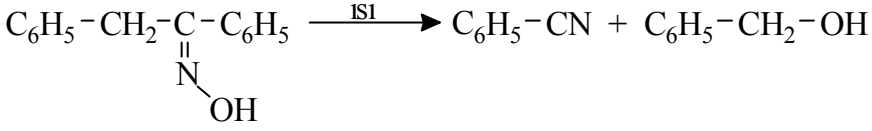




1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

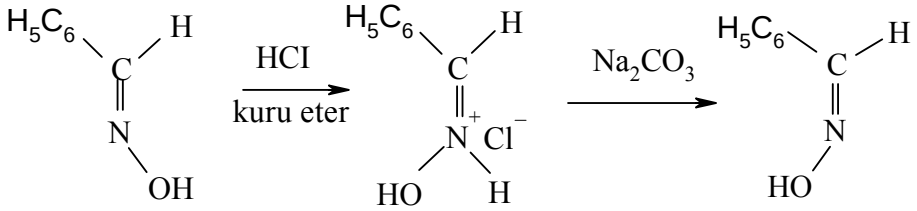
1.3.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi

Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Ancak, uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozunmalar sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelebilir. Kuvvetli ısıtmada bozunmalara sebep olur. Benzofenonoksim ısı tesiriyle bozunduğunda; azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith 1966). Alfa hidrojenler varlığında bozunma alkol ve nitrile ayrılma şeklinde olur.



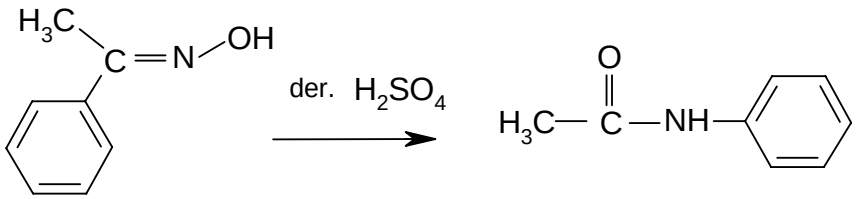
1.3.2. Oksimlere asitlerin etkisi

Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve farklı geometrik izomerizasyon tuz oluşumunu takip eder. syn- izomerleri HCI ile reaksiyona girerek anti- izomerlerini oluşturur.



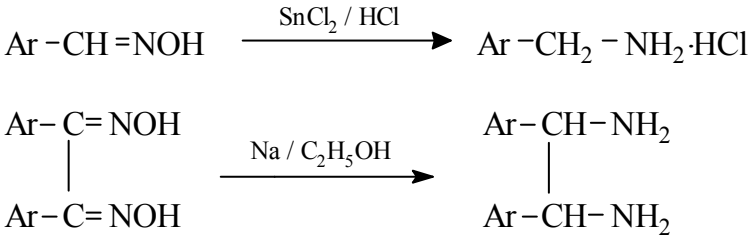
1.3.3. Beckmann çevrimi reaksiyonu

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-sübstitüe amidler meydana gelir. Örneğin, asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (Tüzün 1999).



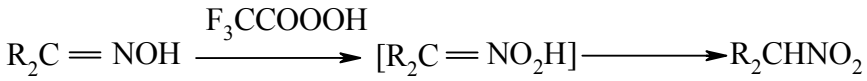
1.3.4. Oksimlerin indirgenmesi

Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek primer aminlere kadar indirgenebilirler. Eğer reaksiyon hızlı değilse, reaksiyon esnasında primer aminle imin arasında bir denge oluşarak sekonder amin oluşabilmektedir. Kalay klorür ve kuru HCI oksimleri yan reaksiyonlar oluşmaksızın imin hidroklorürlere kadar indirger. Raney Nikel'le indirgeme primer aminlere kadar olur. Çinko ile formik ve asetik asitler, nikel-alüminyum alaşımları, alkali ve eterli ortamdaki alüminyum amalgamı gibi reaktiflerle oksimler primer aminlere indirgenirler. Sodyum alkolat α-dioksimleri diaminlere kolayca indirger. Bazı hallerde katalitik hidrojenleme ile oksimler hidroksil aminlere indirgenebilirler. Fakat oksimleri hidroksil aminlere indirgemek için kullanılan genel yol bunların diboranlarla olan reaksiyonlarıdır. vic-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilir. Ketoksimler ise rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde ketiminlere indirgenirler.



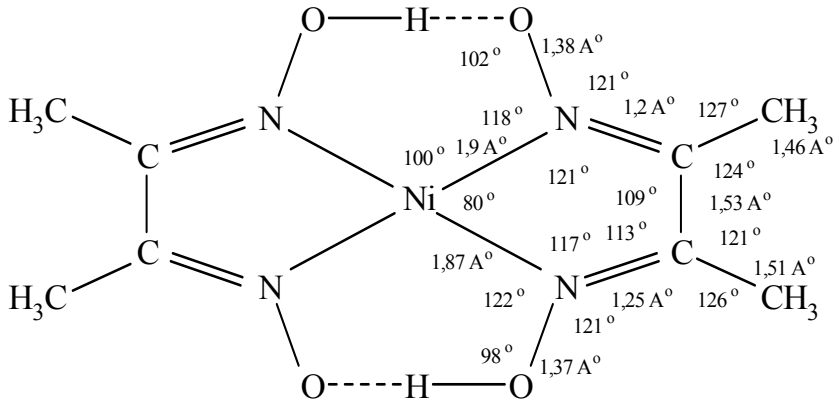
1.3.5. Oksimlerin yükseltgenmesi

Oksimler kolayca oksitlenebilen maddeler değildirler. Fehling ve tollens reaktiflerini hidroliz edilmedikçe indirgemezler. Peroksitrifloro asetik asit ile ketoksimler nitroalkanlara çevrilirler.



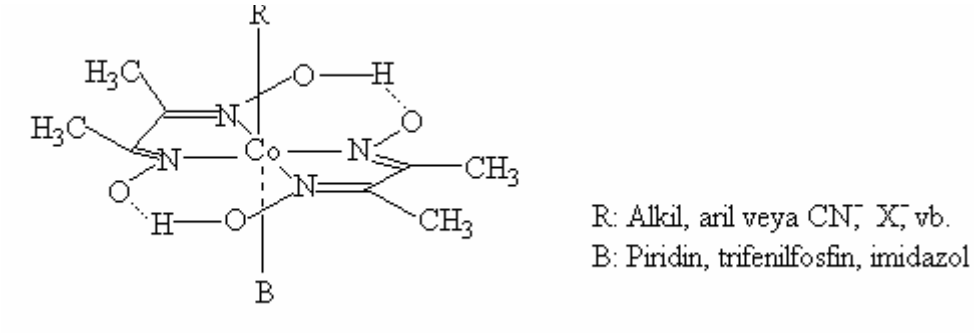
1.4. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve vic-Dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. İlk defa 1905'de Tschugaeff tarafından Nikeldimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür.



Şekil 1.7. Nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Yine Tschugaeff tarafından 1907' de dimetilglioksimin Co(III) ile verdiği kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal bazı mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir. Burada X; bir asit anyonu (Cl^-,Br^-,CN^- vb), B; bir organik veya organometalik bazı (pridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık bir formül verilmemesine rağmen yapının oktahedral olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 1.8. Kobalt dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun aynen B_{12} (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır.
Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından Bis (dimetilglioksimato) Kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.18'de görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir squar planer düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yapmak suretiyle sağlam bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapı komplekse öyle bir karalılık kazandırır ki kompleks bozunmadan kobaltı (1^+)değerliğine kadar indirgemek mümkündür.
Böyle indirgenmiş kobalt taşıyan komplekse vitamin B_{12} literatürüne uygun olarak kobaloksim denilmektedir. Azot atmosferinde $NaBH_4$ indirgemesiyle oluşan bu kompleks indirgenmiş B_{12}'ye benzer reaksiyonlar vermektedir.

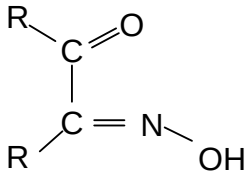
α-Dioksimlerin Nikel(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Nikel(II) 'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur. α-dioksimler Nikel(II) ile farklı konfigürasyonda , farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedir. Genellikle α-dioksimlerin anti-formlarıyla kiremit kırmızımsı-turuncu, amphi-formlarıyla yeşilimsi sarımsı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genellikle hakimse de bunun istisnalarıda vardır.

1.4.1. Monooksimler

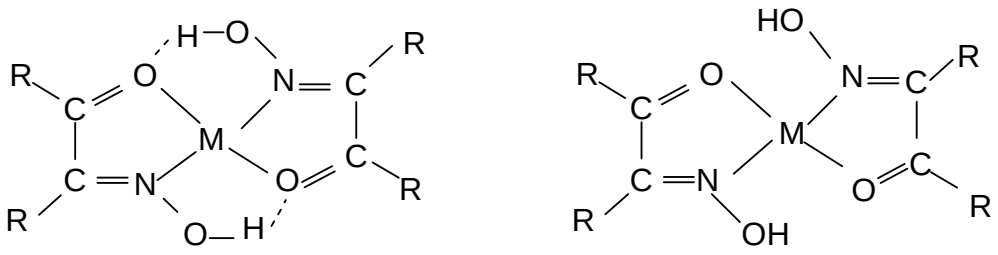
1.4.1.1. Karbonil oksimler

Komşu karbonlar üzerinde oksim karbonili bulunduran bu tür bileşiklerin açık yapısı Şekil 1.19.' da görülmektedir (Chakravorty 1974).

Karbonil oksimler, geçiş metallerinden Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile $(LH)_2M$ şeklinde kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin yapıları, genellikle kare düzlem veya tetrahedraldir.



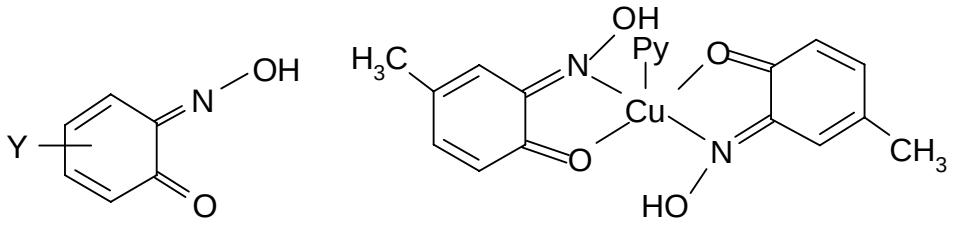
Şekil 1.9. Karbonil oksimler



Şekil 1.10. Karbonil oksimlerin tedrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

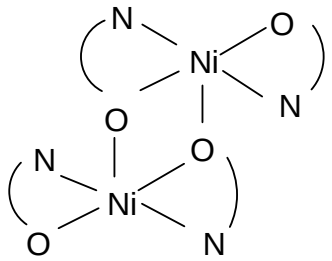
1.4.1.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

Halkalı yapıda olan bu bileşikler, Cu(II) ile tedrahedral yapıda kompleksler oluşturur. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan komplekslerin kare düzlem yapıda oldukları X-ışınları analizi ile belirlenmiştir (Chakravorty 1974).



Şekil 1.11. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H, CH_3……)

Ni (II) durumunda ise kompleksin yapısının dimerik olduğu anlaşılmıştır (Chakravorty 1974).

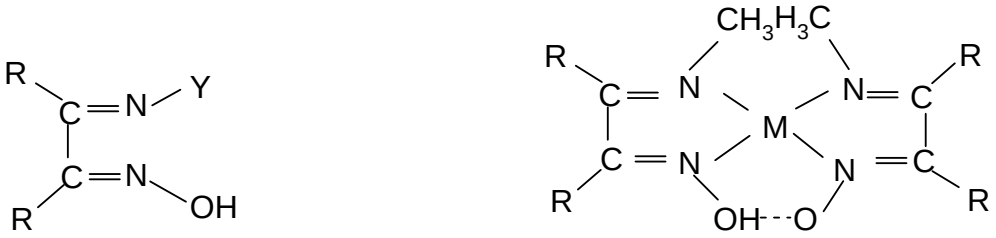


Şekil 1.12. Nitrozofenol (Guinonmonooksim) Ni(II) kompleksi

1.4.1.3. İmin oksimler

İmin oksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki -Y grubuna göre değişiklik gösterir. Y: CH_3- olması

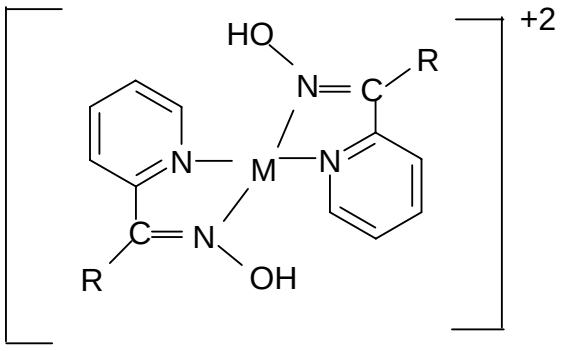
durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve iki dişli ligand olarak davranır (Chakravorty 1974)



Şekil 1.13. İmin oksim ve metal kompleksi

1.4.1.4. Pridin oksimler

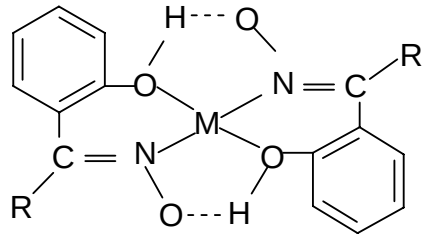
Bu tür ligandlar da bağlanma, halkadaki ve oksim gubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty 1974).



Şekil 1.14. Pridin oksimlerin metal kompleksi

1.4.1.5. Hidroksi oksimler

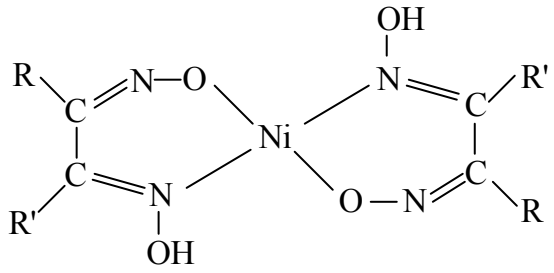
İki dişli ligand olarak davranan bu tür ligandlar, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty 1974).



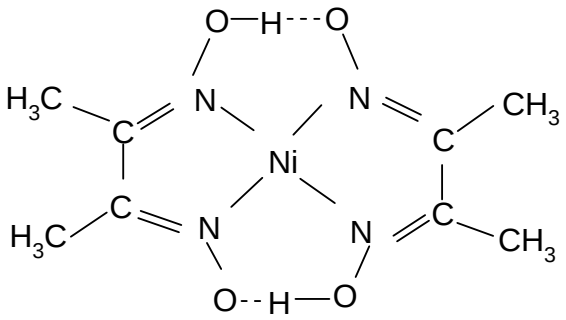
Şekil 1.15. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

1.4.2. Dioksimler

Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin anti- ve amphi- durumunda olmasına bağlı olarak, farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların anti-formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır. amphi-dioksimler ise, Ni(II)'e N ve O atomları üzerinden bağlanırlar ve sarı yeşil renkte kompleksler verirler (Serin ve Bekaroğlu 1983, Gök 1981).



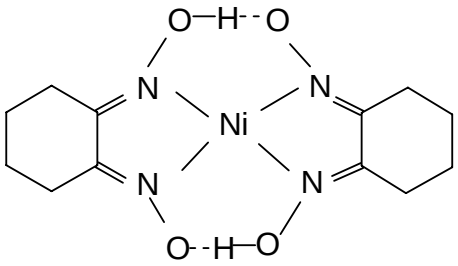
Şekil 1.16. amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 1.17. anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

1.4.2.1. Halkalı dioksimler

Nioksim olarakta bilinen siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi, kırmızı renkli olup, diyamağnetik özellik gösteren kare düzlem yapıdadır. Metal ligand oranı 1:2 olan komplekste, Nikel(II) iyonu azot atomları üzerinden koordine olur (Meyer ve ark. 1969).

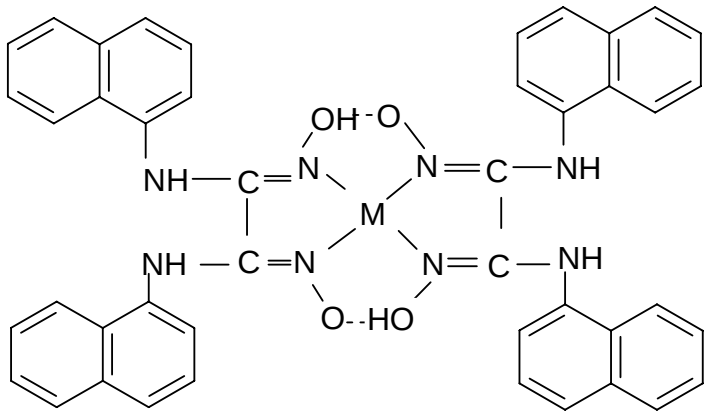


Şekil 1.18. Siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi

1.4.2.2. Halkalı olmayan dioksimler

Bu bileşikler; kloro ve diklorоglioksimin; -NH_2, -SH ve -OH gibi grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilirler.

1-Naftilaminin etil alkol içinde anti-klorоglioksim ile etkileştirilmesiyle N-(1-naftil)aminoglioksim, anti-diklorоglioksim ile etkileştirilmesiyle ise simetrik yapıda N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksim elde edilmiştir (İrez ve Bekaroğlu 1983). Komplekslerin her iki türünde de metal ligand bağlanmaları azot atomları üzerinden olup, iki hidrojen bağı teşekkülü ile birlikte kare düzlem yapı oluşmaktadır.



Şekil 1.19. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi

1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir

1.5.1. UV-VIS özellikleri

Oksimlerin UV-VIS spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorbsiyon 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 boyuna kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorbsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir.

Benzen-1,2-bis(aminoglioksim) için etil alkolde 280, 255 ve 245 nm'lerde absorpsiyon bandları gözlenmesine karşılık, dimetil formamid (DMF) içinde Cu(II) kompleksi 360, 288 ve 269 nm'lerde ve Ni(II) kompleksi ise DMF'de 448, 343, 380 ve 268 nm'lerde absorpsiyon pikleri vermektedir (Koçak ve Bekaroğlu 1984).

UV-VIS spektrumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ip uçları veren d-d geçişlerinin absorbsiyon şiddetlerinin düşük, oksimlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayırd edilmeleri oldukça güçleşmektedir.

1.5.2. Infrared (IR) özellikleri

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, C=N gerilim titreşimine ait bandların 1600-1665 cm^{-1} aralığında, N-O titreşim bandlarının 940-885 cm^{-1} aralığında ve O-H titreşim bandlarının 3500-3200 cm^{-1} aralığında olduğu gözlenmiştir. Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinden olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde azda olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları, çok az bir kayma ile, 1610-1670 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. (Keeney ve Asare 1984).

Bilindiği gibi dioksimler eğer amphi- yapısında ise, oksim gruplarına ait protonlardan biri, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki O-H gruplarının çevreleri farklanmış olur. Siklohegzandiondioksim ve oluşturduğu kompleksin IR spektrumları karşılaştırıldığında ligand için 3380 cm^{-1} de gözlenen O-H titreşim bandı kompleks için 1775 cm^{-1} de, ligand için 1640 cm^{-1} de gözlenen C=N titreşim bandı kompleks için 1575 cm^{-1} de ve yine ligand için 960 cm^{-1} de gözlenen N-O bandı kompleks için 1066 cm^{-1} de gözlenmektedir. Komplekslerde 1175 cm^{-1} de gözlenen absorbsiyon, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir (Meyer ve ark 1969).

Sentez kimyasında, sentezlenen bileşiklerin oluşup oluşmadıklarının belirlenmesinde IR spektroskopisinden büyük yararlar sağlanır.

N,N'-Difeniletilendiamin'in anti-diklorogliokSim ile etkileştirilmesi sonucu elde elden 1,6-difenil-2,3-bishidroksimino-piperazin'in IR spektrumunda 3250 cm^{-1} de O-H, 1640 cm^{-1} de C=N ve 980 cm^{-1} de N-0 bandlarının gözlenmesi ve N,N'-Difeniletilendiamin'in 3230 cm^{-1} civarındaki amin piklerinin kaybolması, sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.

1.5.3. ^{1}H-NMR özellikleri

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait ^{1}H–NMR pikleri yaklaşık 9.00-13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak anti-, syn- ve amphi- geometrik izomer durumlarına göre ^{1}H–NMR piklerinde farklılık gözlenir. anti- izomerler için 10.00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, amphi- izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve syn- izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve ^{1}H–NMR pikleri kaybolur (Karataş ve ark 1991).

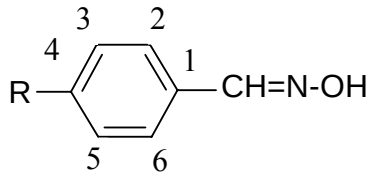
1,4-Difenil-2,3-bis(hidroksimino)piperazin'in anti-formunun, ^{1}H–NMR spektrumunda, O-H protonları için 11.40 ppm'de tek pik gözlenirken, amphi-formun spektrumunda ise 13.00 ve 12.20 ppm'de iki pik gözlenir (Gök 1981).

1,2-Asenaftilendioksim'in ^{1}H–NMR spektrumunda, oksim protonlarına karşılık 10.20 ppm'de tek pik gözlenmesi yapının anti-formunda olduğunu göstermektedir (Tan ve Bekaroğlu 1983).

1.5.4. ^{13}C-NMR özellikleri

C=N-OH grubu karbonuna ait ^{13}C-NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm arasında (Silverstein 1981), aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertaş ve ark. 1987).

Gordon ve arkadaşları (1984) tarafından sentezlenen bazı anti-oksim ve oksim eterleri için ^{13}C-NMR değerleri Tablo 1.3' te verilmiştir. Bu bileşiklerde C=N-OH için ^{13}C-NMR piklerinin 140-150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Tablo 1.3. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C-NMR değerleri (ppm) (Gordon 1984).

R	**R**	**C=NOH**	**C-1**	**C-2-6**	**C-3-5**	**C-4**
H	…..	145.54	130.71	128.00	129.25	130.33
CI	…..	144.24	131.67	129.19	129.11	143.92
OMe	54.93	145.28	123.77	132.36	113.38	160.13
CO_2Me	51.89	144.52	134.42	129.23	130.16	134.42

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çalışmanın Amacı

Teknikte, boya sanayisinde ve biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılan ve antitümör etkisinden dolayı kanser araştırmalarında da önem kazanan vic-Dioksimler ve steroizomerleri gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Sağlık alanında oksimlerin kullanımının artması oksimleri daha da önemli hale getirmiştir. Literatürde bulunan bu bileşiklere yeni ilaveler yapmak ve elde edilen vic-Dioksimlerin ve komplekslerinin geometrik yapılarını açıklayarak, bu alandaki çalışmalara faydası olması bakımından, literatüre kazandırmak, bu çalışmanın amacını oluşturmuştur.

2.2. Literatür Özetleri

Sevindir (1994) yaptığı çalışmada, anti-klorogliokSim, anti-klorofenilglioksim ve anti-kloro-p-tolilglioksim ile aromatik diaminleri reaksiyona sokarak 1,2-fenilbis(aminoglioksim), 1,2-fenilbis(aminofenilglioksim) ve 1,2-fenilbis(amino-p-tolilglioksim)ligandlarını sentezleyerek, bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlediği ligandlarının ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR, teknikleriyle aydınlatmıştır.

Macit (1996) doktora çalışmasında, anti-klorogliokSim ve diklorglioksim ile substitue aromatik aminlerin alkollü ortamdaki reaksiyonları sonucu yeni vic-Dioksim ligandları sentezleyerek bu ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerini sentezlemiştir. Bu ligandların ve komplekslerin yapılarını, ^{1}H-NMR, IR ve elementel analiz, ^{13}C-NMR, UV VIS teknikleriyle aydınlatmıştır

Demirtaş (1996) çalışmasında, monoklor-amphi-glioksim ve monoklor-anti-glioksim ile 4-aminofenilazobenzen, N-(4-n-bütilfenil)'i reaksiyona sokarak 4-aminofenilazobenzen-amphi-glioksim, 4-aminofenilazobenzen-anti-glioksim, N-(4-n-bütilfenil)amino-amphi-glioksim, N-(4-n-bütilfenil)amino-anti-glioksim ligandlarını sentezlemiştir. Bu ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerini elde etmiştir. Ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR, teknikleriyle aydınlatmıştır.

Özcan ve Mirzaoğlu (1998) yaptıkları çalışmada, anti-klorogloksim'in 4-sülfanilamid, p-nitroanilin, p-toluidin ve o-toluidin ile reaksiyonları sonucu dört yeni vic-Dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ile 1:2 oranında metal komplekslerini elde ederek yapılarını aydınlatmışlardır.

Macit ve ark. (1998) yaptıkları çalışmada, anti-klorogloksim ile 4-metil-1-piperazin ve 4-benzil-1-piperazin reaksiyonu sonucu, 4-metil-1-piperazinglioksim, 4-benzil-1-piperazinglioksim, 1,2-bis(4-metil-1-piperazin)glioksim ve 1,2 bis(4-benzilpiperazin)glioksim ligandlarını sentezleyerek, bu ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerini elde etmişler, bu ligandların ve komplekslerin yapılarını, UV, ^{1}H-NMR, IR, ^{13}C-NMR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Macit ve ark. (2000) anti-klorogloksim ile 4-benzilpiperazin'in reaksiyonları sonucu 4-benzilpiperazinglioksim'i sentezleyerek bu ligandın Ni(II) metal iyonuyla kompleksini elde etmişlerdir. Nikel kompleksinin sulu fazdan CCI_4 fazına ekstraksiyonuna pH'ın etkisini incelemişler ve kompleksin pH; 7.5-8.5 arasında tamamen ekstrakte olduğu sonucuna varmışlardır. Ligand ve Ni(II) kompleksinin yapılarını UV-VIS, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Canpolat ve Kaya, (2002) yaptıkları çalışmada, 1,2-O-α-metilbenzal-4-aza-7-aminoheptan ve anti-klorglioksimin reaksiyonu sonucu 1,2-dihidroksiimino-3,7-di-aza-9,10-O-metil benzaldekan ligandını sentezleyerek, bu ligandın, Ni(II), Cu(II), metal iyonlarıyla 1:2 oranında, Zn(II), Cd(II), metal iyonlarıyla 1:1 oranında komplekslerini elde etmişlerdir. Bu ligand ve komplekslerin yapılarını elementel

analiz, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, mağnetik süssebtibilite ve TGA teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Aydoğdu ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, 1,2-O-siklohekzildien-4-aza-7-aminoheptan ile anti-klorglioksim ve 1,2-O-benzal-4-aza-7-aminoheptan ile diklorglioksim reaksiyonları sonucu yeni vic-Dioksim ligandları sentezleyerek bu ligandların Ni(II) metal iyonuyla komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin çeşitli fiziksel ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Bu komplekslerin kare düzlem yapıda oldukları, 270-370 ^{o}K sıcaklıkları arasında yarı iletken özellik gösterdikleri, iletkenliklerinin sıcaklık artışıyla arttığı sonucuna varmışlardır.

Özcan ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, amphi-klorogliosim, anti-klorogliosim ile 4-butilanilin ve 4-fenilazoanilin reaksiyonları sonucu yeni vic-Dioksim ligandları sentezleyerek, bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri ligandlarının ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR, kütle spektrumu teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Canpolat ve Kaya (2002) yaptıkları çalışmada, anti-klorogliosim ile 1,2-o-izopropildien-4-aza-7-aminoheptan'nın $NaHCO_3$'lı ortamdaki reaksiyonu sonucu yeni bir vic-Dioksim ligandı sentezleyerek, bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), UO_2(VI) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR, mağnetik süssebtibilite ,TGA teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Kurtoğlu ve Serin (2002) yaptıkları çalışmada, monokloro-anti-glioksimden çıkarak etoksi grubu içeren yeni bir vic-Dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandın Co(II), Cu(II), Ni(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, UV-VIS, IR, ^{1}H-NMR, teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Can ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada 1-benzil-4-piperazinglioksim (BPGO) ve 1-metil-4-piperazinglioksim (MPGO)'e ait asitlik sabitlerini potansiyometrik ölçümlerle belirlemişlerdir. BPGO için pKa değerleri; 9.79, 7.04 ve

3.19, MPGO için pKa değerleri; 9.56, 7.62 ve 3.01 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu ligandların Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin kararlılıklarınıda inceleyerek, MPGO' in metal komplekslerinde karalılığın Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) sırasında, BPGO'in metal komplekslerinde kararlılığın Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) sırasında azaldığı sonucuna varmışlardır.

Taş ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, anti-monoklorglioksim ve 4-(3-aminopropil) morfolin reaksiyonu sonucu 1,2-dihidroksiimino-3-aza-6-morfolin ligandını sentezleyerek bu ligandın Co(II), Cu(II), Ni(II)metal iyonlarıyla komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, FT-IR, UV-VIS, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR, mağnetik süssebtibilite, TGA teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Köysal ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, benzilamin ile anti-klorogliksimin reaksiyonu sonucu anti-1-(benzilamino)glioksim'i sentezleyerek bu ligandın geometrisini, kristal şeklini, bağ açılarını, bağ uzunluklarını X-Ray tekniğiyle incelemişlerdir.

Canpolat ve Kaya (2004) yaptıkları çalışmada, anti-klorogliksim ile N-(1,4-dioksopiro-dec-2-metil)etan-1,2-diamin'in $NaHCO_3$'lı ortamdaki reaksiyonu sonucu yeni bir vic-Dioksim ligandı sentezleyerek, bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) metal iyonlarıyla komplekslerini sentezlemişlerdir. Co(II), Ni(II), Cu(II), komplekslerinde metal ligand oranının 1:2 olduğu ve bu komplekslerin geometrilerinin kare düzlem olduğu , Zn(II) kompleksinde metal ligand oranının 1:1 olduğu ve bu kompleksin geometrisinin tedrahedral olduğu sonucuna varmışlardır. Sentezledikleri ligandın ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, mağnetik süssebtibilite ,TGA ve iletkenlik ölçümleriyle aydınlatmışlardır.

Sarıkavaklı ve İrez (2005) yaptıkları çalışmada anti-klorogliksim ile hidrazinhidrat reaksiyonu sonucu anti-glioksimetil hidrazin ligandını sentezlemişlerdir. anti-glioksimetilhidrazin ile 2-pridinaldehit ve 2-furankarbosialdehit reaksiyonları sonucu, anti-2-pridinaldehitglioksim hidrazon ve anti-2-furankarbosialdehitglioksim hidrazon ligandlarını sentezleyerek, bu üç

ligandın Ni(II), Co(II), Cu(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerde metal ligand oranı 1:2 ve yapıları kare düzlemdir. Bu ligand ve komplekslerin yapılarını, ^{1}H-NMR, IR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Özkan ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada morfolin ve piperidin ile anti-klorogloksim'in reaksiyonu sonucu morfolinglioksim ve piperidinglioksim'i sentezleyerek bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri bütün komplekslerde metal ligand oranı 1:2 dir. Ligandların ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, ^{13}C-NMR, UV-VIS, IR, ^{1}H-NMR, iletkenlik ölçümü, mağnetik süssebtibilite, termogravimetrik analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; hidroksilaminhidroklorür, sodyum karbonat, kloral hidrat, sodyum hidroksit, derişik sülfürik asit, potasyum hidroksit, etanol, dietil eter, kloroform, 2-propanol, n-heptan, N,N –Dimetil formamid, dimetilsülfoksit, $NiCI_2.6H_2O$, $CuCI_2.2H_2O$, $CdCI_2.H_2O$, $CoCI_2.6H_2O$, $ZnCI_2$ 4-izopropilanilin, hidroklorik asit, 4-benzilpiperidin Merck firmasından temin edilmiş olup yeniden saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2.Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrofotometresi: Pye-Ünicam SP 1025,

^{1}HNMR Spektrometresi: Bruker DPX-400, 400-Mhz High Performance Digital FT-NMR,

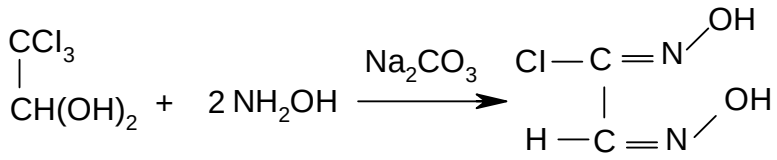
^{13}C-NMR Spektrometresi: Bruker GmbH Dpx-400 Mhz High Performance Digital FT-NMR,

Elementel Analiz: LECO CHNS 932

Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi SMP-20,

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. amphi-Klorglioksim Sentezi



amphi-klorglioksim

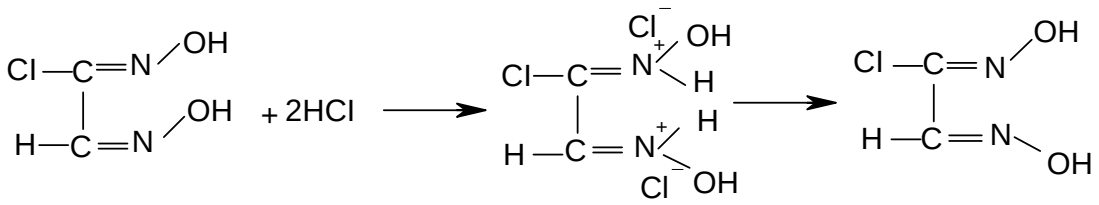
Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Britzinger ve Titzman 1952, Grundmann ve ark. 1965).

63 g (0.9 mol) $NH_2OH.HCI$ 140 mL suda çözülür ve 48 g (0.45 mol) Na_2CO_3 ile nötralleştirilir. Bu çözeltiye 50 g kloralhidrat katılarak bir gece kendi haline bırakılır. Çözeltide tabakalar halinde kristaller oluşur. Buz-tuz karışımıyla soğutulan çözeltiye 54 g NaOH'in 100 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. Çözeltinin sıcaklığının -5 ^oC' yi geçmemesine dikkat edilmelidir. -15 ^oC' ye kadar soğutulan çözeltiye yine sıcaklığı -5 ^oC' yi geçmeyecek şekilde 32 mL derişik sülfürik asitten damla damla ilave edilir ve kuvvetlice karıştırılır. pH: 3.5 civarında lapaması bir çökelti oluşur. Çökelti süzülür, kurutulur ve eterle ekstrakte edilir. Eterli faz buharlaştırılır. Beyaz bir çökelti oluşur. 60 ^oC civarında sudan kristallendirilen madde uzun ince uçlu parlak kristaller verir. Bir mol kristal suyu taşıyan madde vakum desikatöründe kurutulur.

Verim (%): 68

En: 150 ^oC 'de bozunma

4.2. anti-Klorglioksim Sentezi



amphi-klorglioksim anti-klorglioksim

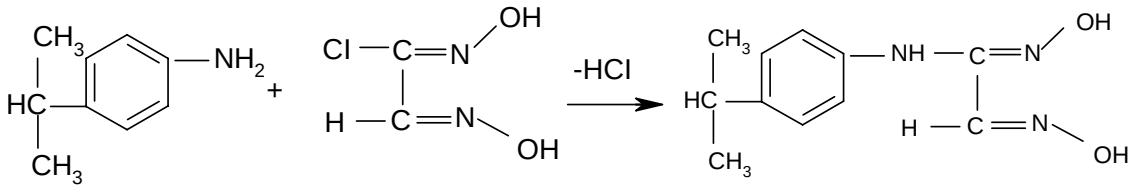
Literatürde bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.
29,5 g klor-amphi glioksim 190 mL % 36.5'luk HCI' de çözülür, çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöker, çöken madde süzülür, kurutulur.

Verim (%): 76
En : 169-171 ^{o}C (bozunma)

4.3. Ligandların Sentezi

Bu çalışmada, amphi-klorglioksim ile 4-izopropilanilin'in reaksiyonu sonucu amphi-4-izopropilanilinglioksim, anti-klorglioksim ile 4-izopropilanilin ve 4-benzil-piperidin'in reaksiyonları sonucu; anti-4-izopropilanilinglioksim ve anti-4-benzilpiperidinglioksim ligandları sentezlenerek yapıları elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR ,^{13}C-NMR, magnetik süssebtibilite teknikleriyle aydınlatılmıştır.

4.3.1. anti-4-izopropilanilinglioksim (L_1H_2) sentezi



4-izopropil anilin anti-klorglioksim anti-4-izopropilanilinglioksim

0.7 mL (5 mmol) 4-izopropilanilin 15 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 0.3 g (2.5 mmol) anti-klorglioksimin 15 mL etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 2 saat devam edildi. Karışımın pH' sı bu sırada 7.0-7.5' dir. Çözeltinin hacmi saf suyla iki katına çıkarıldığında beyaz ürün çöktü. Çöken ürün süzüldü, soğuk suyla yıkandı ve su-etanol (3:1) karışımından kristallendirildi.

anti-4-izopropilanilinglioksim; dimetil sülfoksit, piridin, kloroform, 1,4-dioksan ve aseton'da çözünmekte, 2-propanol, benzen ve dietileter'de az çözünürken, petrol eteri, n-heptan ve karbon tetraklorür'de çözünmemektedir.

Verim (%): 68

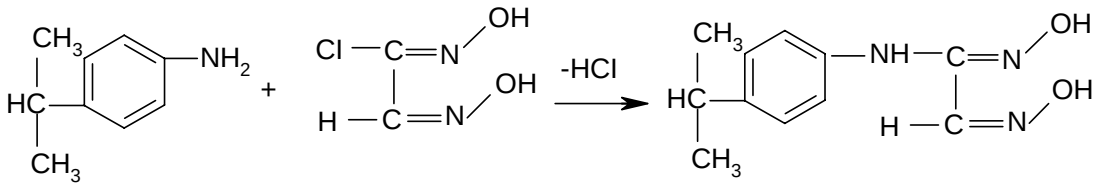
En: 141 ^{o}C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan)(%): C: 59.72 (60.33), H: 6.82 (6.25), N: 18.99 (19.14)

IR (KBr, cm^{-1}):N-H: 3400, O-H:3314, C=N:1656, N-O:990 cm^{-1}

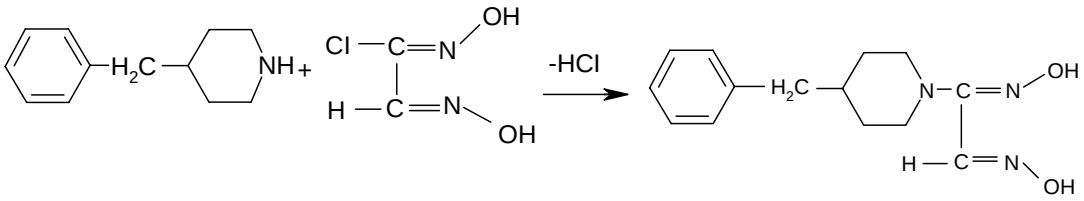
4.3.2. <u>amphi</u>-4-izopropilanilinglioksim (L_2H_2) sentezi



4-izopropil anilin <u>amphi</u>-klorglioksim <u>amphi</u>-4-izopropilanilinglioksim

0.7 mL (5 mmol) 4-izopropilanilin 15 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 0.3 g (2.5 mmol) <u>amphi</u>-klorglioksimin 15 mL etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 1 saat devam edildi. Karışımın pH' sı bu sırada 7.0-7.5' dir. Çözeltinin hacmi saf suyla iki katına çıkarıldığında beyaz ürün sulu ortamda elde edildi.

4.3.3. anti-4-benzilpiperidinglioksim (L_3H_2) sentezi



4-benzilpiperidin anti-klorglioksim anti-4-benzilpiperidinglioksim

0.44 mL (2 mmol) 4-benzilpiperidin 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 0.15 g (1 mmol) anti-klorglioksimin 10 mL etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 2 saat devam edildi. Çözeltinin hacmi saf suyla iki katına çıkarıldığında beyaz ürün çöktü. Çöken ürün süzüldü, soğuk suyla yıkandı ve su-etanol (3:1) karışımından kristallendirildi.

anti-4-benzilpiperidinglioksim; dimetil sülfoksit'te çözünmekte, diklormetan, etanol ve N,N-dimetilformamid'te az çözünürken, n-heptan ve karbon tetraklorürde hiç çözünmemektedir.

Verim (%): 60

En: 148 ^{o}C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 64.35 (63.28), H: 8.73 (7.99) N: 16.08 (1580)

IR (KBr, cm^{-1}): N-H: 3370, O-H: 3238, C=N: 1659, N-O: 970 cm^{-1}

4.4. Komplekslerin Sentezi

4.4.1. anti-4-izopropilanilinglioksim Ni(II) kompleksi [$(L_1H)_2Ni$] sentezi

0.53 g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilinglioksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.3 g (1.25 mmol) $NiCI_2.6H_2O$' nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Kırmızı kompleksin oluştuğu gözlendi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4.0' e düşen pH 0.1 M sulu KOH ilavesiyle 6.0'ya kadar yükseltildi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilinglioksim Ni(II) kompleksi, dimetil sülfoksit ve piridin'de çözünmekte, 2-propanol, n-heptan ve etanol'de az çözünürken su'da hiç çözünmemektedir.

Verim (%): 60
En: 266 ^oC (bozunma)
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 52.93 (53.01), H: 5.65 (5.70), N: 12.82 (13.10)
IR (KBr, cm^{-1}): N-H: 3147, OH….O: 1710, C=N: 1610, N-O: 980 cm^{-1}

4.4.2. anti-4-izopropilanilinglioksim Cu(II) kompleksi [$(L_1H)_2Cu$] sentezi

0.53 g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilinglioksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye oda sıcaklığında karıştırarak 0.21g (1.25 mmol) $CuCI_2.2H_2O$'nun 15 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Su banyosunda 40 ^oC'de 1 saat karıştırıldı. Metal tuzunun ilavesinden sonra 2.5' a düşen pH 0.1 M alkollü KOH ilavesiyle 5.0'e

yükseltildi. Kompleks bir gece bekletildi. Süzüldü. Dietil eterle yıkandı, açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilinglioksim Cu(II) kompleksi, piridin ve N,N-dimetil formamid'te çözünmekte, kloroform, dimetilsülfoksit ve etanol'de az çözünürken, su, n-heptan ve 2-propanol'de hiç çözünmemektedir.

Verim(%): 42
En: >280 ^{o}C
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 49.18 (50.10), H: 4.78 (4.60), N: 12.46 (12.85)
IR (KBr, cm^{-1}):N-H: 3155, O-H….O: 1720, C=N: 1603, N-O: 980 cm^{-1}

4.4.3. anti-4-izopropilanilinglioksim Co(II) kompleksi [$(L_1H)_2Co.2H_2O$] sentezi

0.53g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilinglioksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 40 ^{o}C' de 0.3 g (1.25 mmol) $CoCI_2.6H_2O$'nun 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 2.0' ye düşen pH 0.1 M alkollü KOH ilavesiyle 4.5' e yükseltildi. 45 ^{o}C' de yarım saat daha karıştırıldı. Kompleks bir gece kendi haline bekletildi. Süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilinglioksim Co(II) kompleksi, piridin ve kloroform'da çözünmekte, 2-propanol ve dimetil sülfoksit'te az çözünürken, n-heptan ve su'da çözünmemektedir.

Verim (%): 62
En: >350 ^{o}C
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan) (%):C: 49.35 (49.30), H: 6.02 (6.50), N: 15.70 (16.00)
IR (KBr, cm^{-1}): N-H: 3400, OH….O: 1718, C=N: 1595, N-O: 945, H_2O: 3450 cm^{-1}

4.4.4. anti-4-izopropilanilinglioksim Cd(II) kompleksi $[(L_2H)_2CI(H_2O)Cd]$ sentezi

0.53 g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilinglioksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.27 g (1.25 mmol) $CdCI_2.2H_2O$' nun 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 45 ^oC' de 1 saat karıştırıldı. pH' sı 0.1 M alkollü KOH ile 9.0' a ayarlandı. 1 saat daha karıştırıldı. Çöken kompleks süzülerek su ile yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilinglioksim Cd(II) kompleksi; 2-propanol, dimetil sülfoksit, N,N-dimetil formamid ve kloroform' da az çözünürken, su ve n-heptan' da hiç çözünmemektedir.

Verim(%): 48
En: 172 ^oC (bozunma)
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan)(%): C: 36.95 (37.15), H: 3.75 (2.12), N: 11.39 (10.28)
IR (KBr, cm^{-1}): N-H: 3287, O-H: 3305, C=N: 1636, N-O: 956 cm^{-1}

4.4.5. anti-4-izopropilanilinglioksim Zn(II) kompleksi $[(L_1H)CI(H_2O)Zn]$ sentezi

0.53 g (2.5 mmol) anti-4-izopropilanilinglioksim 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.17 g (1.25 mmol) $ZnCI_2$' nun 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 45 ^oC' de 1 saat karıştırıldı. pH'sı 0.1M alkollü KOH ile 5.0'e ayarlandı. 1 saat daha karıştırıldı. Çöken kompleks süzülerek su ile yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilinglioksim Zn(II) kompleksi, dimetil sülfoksit, kloroform ve diklor metan'da az çözünmekte, etanol, su, n-heptan ve N,N-dimetil formamit'te hiç çözünmemektedir.

Verim(%): 44

En: >250 ^{o}C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 38.96 (39.15), H: 4.75 (5.12), N: 12.39 (13.12)

IR (KBr, cm^{-1}): N-H:3160, O-H:3310, C=N: 1618, N-O: 960 cm^{-1}

4.4.6. amphi-4-izopropilanilinglioksim Ni(II) kompleksi [$(L_2H)_2Ni$] sentezi

0.35 mL (2.5 mmol) 4-izopropilanilin 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 0.3 g (2.5 mmol) klor-amphi-glioksim'in 20 mL etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Çözelti oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Bu çözeltiye 0.3 g (1.25 mmol) $NiCI_2.6H_2O$' nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Hardal yeşili kompleksin oluştuğu gözlendi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4.5'e düşen pH 0.1 M alkollü KOH ilavesiyle 5.5'e kadar yükseltildi. Kompleks 45 ^{o}C' de 1 saat daha karıştırıldı. Olgunlaşması için bir gece kendi haline bekletildi. Süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

amphi-4-izopropilanilinglioksim Ni(II) kompleksi, N,N-dimetil formamid, kloroform ve dimetil sülfoksit'te çözünmekte, 2-propanol, ve etanol'da az çözünürken, su ve n-heptan' da hiç çözünmemektedir.

Verim (%): 60

En: 240 ^{o}C

Elementel Analiz;

Hesaplanan Bulunan (%): C:53.01 (52.90), H:5.62 (4.98), N: 16.87 (16.24)

IR (KBr, cm^{-1}): N-H: 3105, O-H: 3300, C=N: 1610, N-O: 980 cm^{-1}

4.4.7. amphi-4-izopropilanilinglioksim Cu(II) kompleksi [$(L_2H)_2Cu$] sentezi

0.35 mL (2.5 mmol) 4-izopropilanilin 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 0.3 g (2.5 mmol) klor-amphi-glioksim'in 20 mL etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Çözelti oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Bu çözeltiye 0.21 g (1.25 mmol) $CuCI_2.2H_2O$' nun 15 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Su banyosunda 40 ^oC' de 1 saat karıştırıldı. Metal tuzunun ilavesinden sonra 3.0'a düşen pH 0.1 M alkollü KOH ilavesiyle 5.5'e yükseltildi. Kompleks bir gece bekletildi. Süzüldü. Soğuk suyla yıkandı, açık havada kurutuldu.

amphi-4-izopropilanilinglioksim Cu(II) kompleksi, N,N-dimetil formamid'te çözünmekte, dimetil sülfoksit'te az çözünürken, su ve n-heptan' da hiç çözünmemektedir.

Verim (%): 40
En: 180 ^oC (bozunma)
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan) (%): C:52.53 (51.80), H: 5.56 (4.8), N:16.19 (14.2)
IR (KBr, cm^{-1}): N-H: 3120, O-H: 3300, C=N: 1607, N-O: 961 cm^{-1}

4.4.8. amphi-4-izopropilanilinglioksim Co(II) kompleksi [$(L_2H)_2Co$] sentezi

0.35 mL (2.5 mmol) 4-izopropilanilin 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 0.3 g (2.5 mmol) klor-amphi-glioksim'in 20 mL etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Çözelti oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Bu çözeltiye 0.3 g (1.25 mmol) $CoCI_2.6H_2O$'nun 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi.Çözeltinin pH' sı 0.1 M sulu KOH ilavesiyle 5.5-6.0' ya kadar yükseltildi. 45^oC' de yarım saat daha karıştırıldı. Olgunlaşması için aynı sıcaklıkta su banyosunda 1 saat bekletildi. Süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

amphi-4-izopropilanilinglioksim Co(II) kompleksi, N,N-dimetil formamid'te çözünmekte, 2-propanol, dimetil sülfoksit, etanol, ve kloroform' da az çözünürken, su ve n-heptan' da hiç çözünmemektedir.

Verim (%): 55
En: 175 ^{o}C (bozunma)
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan) (%):C: 51.80(50.25), H:5.60 (4.70) N:16.85 (16.00)
IR (KBr, cm^{-1}):N-H: 3410, O-H: 3300, C=N: 1610, N-O: 930, H_2O: 3400 cm^{-1}

4.4.9. anti-4-benzilpiperidinglioksim Ni(II) kompleksi [$(L_3H)_2Ni$] sentezi

0.16 g (6.10^{-4} mol) anti-4-benzilpiperidinglioksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.071 g (3.10^{-4} mol) $NiCI_2.6H_2O$' nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1' lik trietilamin ilavesiyle 5.5 'e ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Kırmızı kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-benzilpiperidinglioksim Ni(II) kompleksi, dimetil sülfoksit'te çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan' da çözünmemektedir.

Verim (%): 75
En: 227 ^{o}C (bozunma)
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan)(%): C: 58.05 (57.75), H: 6.26 (6.02), N: 14.51 (13.28)
IR (KBr, cm^{-1}): N-H: 3320, OH….O: 1710, C=N: 1620, N-O: 960 cm^{-1}

4.4.10. anti-4-benzilpiperidinglioksim Cu(II) kompleksi [$(L_3H)_2Cu$] sentezi

0.16 g (6.10^{-4} mol) anti-4-benzilpiperidinglioksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.052 g (3.10^{-4} mol) $CuCI_2.2H_2O$'nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1' lik trietilamin ilavesiyle 5.5-6.0' ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Koyu yeşil kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-benzilpiperidinglioksim Cu(II) kompleksi, dimetil sülfoksit, N,N-dimetil formamid ve kloroform'da az çözünürken, su, n-heptan ve karbon tetraklorür'de çözünmemektedir.

Verim (%): 40
En: 178 ^oC (bozunma)
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 54.55 (54.80), H: 5.34 (5.40), N: 11.14 (11.80)
IR (KBr, cm^{-1}): N-H: 3300, O-H…O: 1710, C=N: 1640, N-O: 955 cm^{-1}

4.4.11. anti-4-benzilpiperidinglioksim Co(II) kompleksi [$(L_3H)_2Co.2H_2O$] sentezi

0.16 g (6.10^{-4} mol) anti-4-benzilpiperidinglioksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.072 g (3.10^{-4} mol) $CoCI_2.6H_2O$'nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözeltinin pH'sı %1' lik trietilamin ilavesiyle 6.0' ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Açık kahverengi renkli kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-izopropilanilinglioksim Co(II) kompleksi, N,N-dimetil formamid'te çözünmekte, kloroform, dimetil sülfoksit ve 2-propanol'da az çözünmekte, su ve n-heptan' da hiç çözünmemektedir.

Verim (%): 65

En: 251 ^{o}C

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%): C: 54.63 (53.50), H: 6.54 (5.50), N: 13.65 (13.20)

IR (KBr, cm^{-1}):N-H: 3340, OH….O: 1720, C=N: 1620, N-O: 958 cm^{-1}

4.4.12. anti-4-benzilpiperidinglioksim Cd(II) kompleksi [$(L_3H)CI(H_2O)Cd$] sentezi

0.16 g (6.10^{-4} mol) anti-4-benzilpiperidinglioksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.061 g (3.10^{-4} mol) $CdCI_2.2H_2O$' nun 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1' lik trietilamin ilavesiyle 10.0'a ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi, süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-benzilpiperidinglioksim Cd(II) kompleksi, dimetil sülfoksit, N,N-dimetil formamid ve kloroform'da az çözünürken, su, n-heptan ve karbon tetraklorür'de çözünmemektedir.

Verim (%): 58

En: 161 ^{o}C (bozunma)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan)(%): C: 43.13 (42.45), H: 5.73 (5.80), N: 13.28 (12.40)

IR (KBr, cm^{-1}): N-H:3340, OH: 3310, C=N: 1600, N-O: 960 cm^{-1}

4.4.13. anti-4-benzilpiperidinglioksim Zn(II) kompleksi [$(L_3H)CI(H_2O)Zn$] sentezi

0.16 g (6.10^{-4} mol) anti-4-benzilpiperidinglioksim 20 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.081g (610^{-4} mol) $ZnCI_2$' ün 15 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'a düşen pH %1'lik trietilamin ilavesiyle 6.0' ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Beyaz renkli kompleks süzüldü. Soguk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-4-benzilpiperidinglioksim Zn(II) kompleksi, dimetil sülfoksit ve N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su, etanol ve karbon tetraklorür'de çözünmemektedir.

Verim (%): 55

En: 150 ^oC

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan) (%):C: 44.35 (43.28), H: 5.31 (5.80), N: 11.08 (12.12)

IR (KBr, cm^{-1}): N-H; 3280, O-H: 3310, C=N: 1630, N-O: 965 cm^{-1}

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

amphi-klorglioksim literatürde belirtildiği gibi %68 verimle elde edilmiştir. 150 ^{o}C'de bozunan maddenin yapısı daha önce aydınlatılmıştır. Literatürde belirtildiği gibi monoklor-amphi-glioksim derişik HCI ile monoklor-anti-glioksim haline dönüştürülmüştür.

Bu çalışmada, sentezlenen monoklor-anti-glioksim ve monoklor-amphi-glioksim ile 4-izopropilanilin ve 4-benzilpiperidin kullanılarak yeni vic-Dioksim ligandları ve bu ligandların bazı geçiş metalleriyle kompleksleri elde edildi. Bu ligandlar şunlardır; amphi-4-izopropilanilinglioksim, anti-4-izopropilanilinglioksim ve anti-4-benzilpiperidinglioksim. Elde edilen bu ligandların ve komplekslerinin yapısı ^{1}H-NMR, IR, elementel analiz, magnetik süssebtibilite,^{13}C-NMR teknikleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler katı halde olduklarından, IR spektrumları KBr ile çözülerek alınmıştır. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin IR spekrum değerleri Tablo I.'de verilmiş olup bu değerler incelendiğinde, sübstitüe anilin bileşikleri için 3500-3400 cm^{-1} arasında beklenen $-NH_2$ grubuna ait iki titreşim pikinin oksim bileşiği oluşması durumunda kaybolduğu, anti-4-izopropilanilinglioksim (L_1H_1) ve anti-4-benzilpiperidinglioksim (L_3H_2) liganlarının spektrumlarında N-H gruplarına ait sırasıyla 3400-3370 cm^{-1}' de oksim O-H gruplarına ait sırasıyla 3314-3238 cm^{-1}, C=N gruplarına ait sırasıyla 1656-1659 cm^{-1}, N-O gruplarına ait sırasıyla 990-970 cm^{-1}' de titreşim absorpsiyon bandlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Literatürde benzer oksim bileşikleri için N-H, O-H, C=N ve N-O gruplarına ait titreşim bandlarının sırasıyla 3430-3350 cm^{-1}, 3340-3250 cm^{-1}, 1655-1630 cm^{-1}, 990-930 cm^{-1} aralıklarında gözlendiği belirtilmektedir. (Canpolat ve Kaya 2004, Özkan ve ark. 2005, Köysal 2004, Şekerci 1999). Sentezlenen vic-Dioksim komplekslerinin spektrumlarında, ligandların spektrumunda gözlenmeyen OH….O gerilme titreşimlerinin 1710 cm^{-1}-1720 cm^{-1} civarında, N-H, C=N, N-O gruplarına ait titreşim absorpsiyon bandlarının da sırasıyla 3105-3400 cm^{-1}, 1595-1640 cm^{-1}, 930-980 cm^{-1} değerleri arasında olduğu görülmektedir. Bu değerler benzer kompleksler için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Kurtoğlu ve Serin 2002, Gürsoy ve

ark. 2000, Karataş ve Uçan 1998, Sarıkavaklı ve İrez 2005). Komplekslerin IR spektrum değerleri incelendiğinde (Tablo I) ligandlarda OH grubuna ait gerilme titreşimi 3314-3238 cm^{-1} de gözlenirken, Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinde bu bandın kaybolması, 1710-1720 cm^{-1} civarında OH….O' a ait zayıf deformasyon bandlarının ortaya çıkması vic-Dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik banlardır. Ligandlarda 3400 ve 3370 cm^{-1} de gözlenen N-H pikinin komplekslerde de gözlenmesi N-H protonlarının ayrılmadığını ve 1656-1659 $cm^{-1'}$ de gözlenen C=N grubuna ait pikin komplekslerde 1610-1630 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinden N,N şelatı oluşturduğunu göstermektedir.

anti-4-izopropilanilinglioksim, ve Ni(II) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumlarının kaydedilmesinde çözücü olarak sırasıyla $CDCI_3$, ve DMSO-d_6 kullanılmıştır. Liganda ait spektrum incelendiğinde (Şekil 7.1.), OH protonlarına ait 7.6 ve 8.6 ppm'de singlet, NH protonlarına ait 7.2 ppm'de bir singlet gözlenmektedir. Ni(II) kompleksinin spektrumu incelendiğinde(Şekil 7.3.) OH protonlarınının 14.6 ppm'de singlet, NH protonlarının 9.5 ppm' de singlet, aromatik halka protonlarının 7.20-7.05 ppm arasında multiplet, metil protonlarının ise 2.8 ppm' de hepted olarak rezonans olduğu görülmektedir. Bu değerler benzer ligand ve komplekslerin spektrumlarına ait literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Taş ve ark. 2004, Özkan ve ark. 2005, Köysal 1999). Ni(II) komplekslerinin dışındaki komplekslerin çözünürlüklerinin çok az olması nedeniyle yapı aydınlatılmasında ^{1}H-NMR spektroskopisinden faydalanılamamıştır.

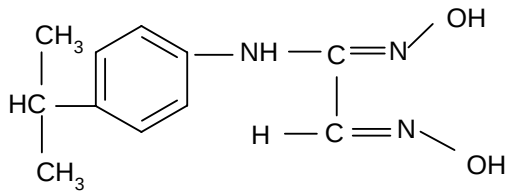
anti-4-izopropilanilinglioksim, ve Ni(II) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumlarının kaydedilmesinde çözücü olarak sırasıyla $CDCI_3$, ve DMSO kullanılmıştır.

Basit oksim olarak ifade edilen mono oksimlerin –C=N-OH grubuna ait ^{13}C-NMR pikleri 145-165 ppm arasında gözlenir (Silverstein 1981, Gordon 1984). Simetrik aminoglioksimler durumunda ise bu grup 140-155 ppm arasında rezonansa gelmektedir (Ertaş 1987). amphi-yapısındaki oksim karbonlarının ise 145-155 ppm arasında iki rezonans piki verdiği anlaşılmıştır (Gök 1980).

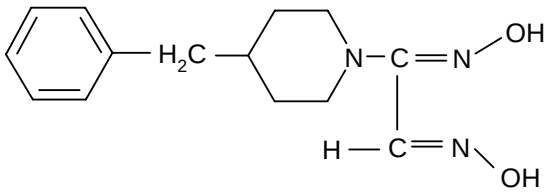
anti-4-izopropilanilinglioksim'in ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.2.) bu spektrumda –C=N-OH karbonlarına ait 145.8 ppm ve 141.77 ppm de

birbirine yakın iki pik gözlenmiştir. Bilindiği gibi daha elektronegatif gruba bağlı olan karbon daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. Bu nedenle düşük alandaki pikin amino grubuna bağlı olan –C=N-OH grubu karbonuna ait olduğu anlaşılmaktadır. Bileşikte bağlı grupların benzen halkasındaki elektron yogunluğunu azaltıcı ve arttırıcı özellik göstermelerine bağlı olarak, C atomlarının çevresi farklılanmakta ve bu da farklı değerdeki kimyasal kaymalara neden olmaktadır. N-H grubuna bağlı halka karbonunun 145.0 ppm'de gözlenmesi azot atomunun elektronegatifliğinden kaynaklanmaktadır. İzopropil grupları, benzen halkasının para pozisyonundaki elektron yoğunluğunu daha fazla arttırdığından, bu karbona ait pikin 122.5 ppm'e kaymasına sebep olmaktadır. Spektrumda -CH_3 gruplarına ait 23.9 ppm ve -CH grubuna ait 33.48 ppm de pik gözlenmektedir. ^{13}C-NMR değerleri ,benzer bileşikler için literatürlerde verilen değerlerle uyum göstermektedir (Taş 2004, Canpolat ve Kaya 2002, Özkan ve ark. 2005). Ni(II) komplekslerinin dışındaki kompekslerin çözünürlüklerinin çok az olması nedeniyle yapı aydınlatılmasında ^{13}C-NMR spektroskopisinden faydalanılamamıştır.

Elementel analiz ,IR, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR değerleri incelendiğinde sentezlenen ligandların yapılarının Şekil 5.1 ve 5.2'de verildiği gibi olduğu sonucuna varılmıştır.



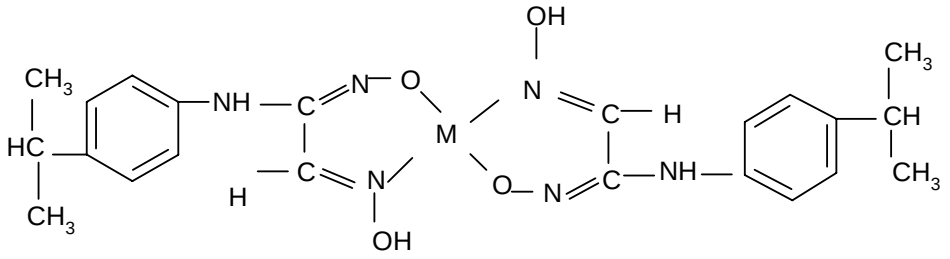
Şekil 5.1. anti-4-izopropilanilingliooksim



Şekil 5.2. anti-4-benzilpiperidingliooksim

Elementel analiz ve IR verileri incelendiğinde amphi-izomerlerinde metal ligand oranının 1:2 olduğu görülmektedir.

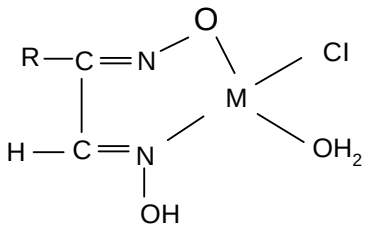
Komplekslerin mağnetik süssebtibilite değerleri incelendiğinde amphi-izomerlerinin hepsi paramanyetik özellige sahiptir. Ni(II) kompleksinde ölçülen değer (2.35 BM) 2 elektrona, Co (II) kompleksinde ölçülen değer (5.95 BM) 3 elektrona, Cu (II) kompleksinde ölçülen değer (1.59 BM) 1 elektrona karşılık gelmektedir. Dolayısıyla her üç metal iyonunda koordinasyon bağı için kullanılan metal orbitalleri s ve p orbitalleridir. Bu veriler de 4-izopropil-amphi-glioksimin metal komplekslerinin sp^3 hibritinde ve tedrahedral geometride olduğunu gösterir.



M: Ni(II), Co(II), Cu(II)

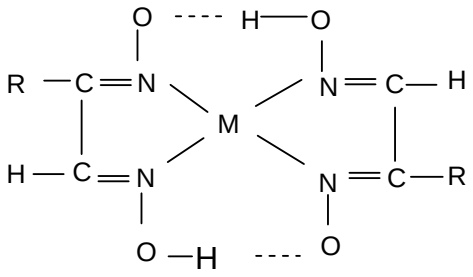
Şekil 5.3. Tedrahedral yapıdaki amphi-izomerleri

anti-izomerlerinin metal komplekslerinin elementel analiz sonuçları; Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinde metal ligand oranının 1:2 olduğunu, Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde metal ligand oranının 1:1 olduğunu göstermektedir. Bu komplekslere ait mağnetik süssebtibilite değerleri incelendiğinde Ni(II), Zn(II), Cd(II) komplekslerinin diyamanyetik Co(II), ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Her iki metal kompleksi için ölçülen degerler; (Co(II) için, 1.62, Cu(II) için 1.60 BM) 1 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değerler de Ni(II), Cu(II) komplekslerinin kare düzlem, Co(II) kompleksinin oktahedral, Cd(II) ve Zn(II) kompleksinin tedrahedral yapısıyla uyumludur.



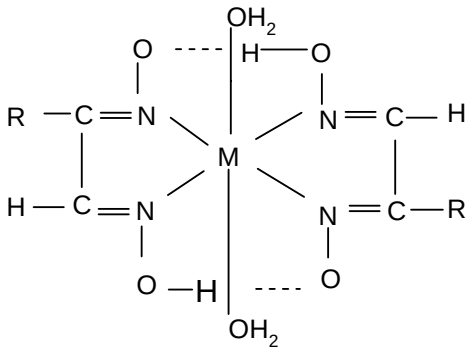
M: Zn(II), Cd(II)

Şekil 5.4. anti-vic-Dioksimlerin tedrahedral yapıdaki kompleksleri



M: Ni(II), Cu(II),

Şekil 5.5. anti-vic-Dioksimlerin kare düzlem yapıdaki kompleksleri



M: Co(II)

Şekil 5.6. anti-vic-Dioksimlerin oktahedral yapıdaki kompleksleri

6. KAYNAKLAR

Abele, E., Abele, R., Lukevics, E. 2004 Pyrrole Oximes: Synthesis, Reactions, and Biological Activity. Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 40, No.1.

Akiba, K., Freisher, H. 1982 The Role of the Solvent in Equilibrum and Kinetic Aspect of Metal Chelate Extractions. Analytica Chimica Acta, 136, 329.

Arslan, H., Külcü, N., Pekacar, A.İ. 2003 Thermal Decomposition Kinetics of Anilino-p-Chlorophenylglyoxime Complexes of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper (II). Turk. J. Chem.,27, 55-63.

Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Taş, E., Cukuravali, A. 2002 Electrical and Optical Properties of Newly Synthesized Glyoxime Complexes. Solid State Sciences, Synth. React. İnorg. Met-Org. Chem., 32, 23-1031.

Bambanek, M.A., Paleum, R.T. 1963. Inorganic Chemistry. 2, 2.

Bekaroğlu,Ö. 1972. Koordinasyon Kimyası. İ.Ü. Yayınları, İstanbul.

Bekaroğlu,Ö. 1990 Sübstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı,2 (1), 41-50.

Britzinger, H., Titzmann, R. 1952 Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime Ber., 85, 345.

Bordwell, F.G., 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.

Calligaro, M., 1983 Solvent Extraction of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Zinc(II) and Iron(III) by High Molecular Weight Hydroxyoximes. Polyhedron, 2 (11), 1189.

Can, M., Sarı, H., Macit, M. 2003 Potentiometric Study of the New Synthezised 1-Benzyl-4-Piperazineglyoxime and 1-Methyl-4-Piperazineglyoxime and their Divalent Metal Complexes. Acta Chim. Slov, 50, 1-1.

Candlin, J. P., Taylor, K. A., Thompson, D. T., 1968. Elsevier, Amsterdam, 87.

Canpolat, E., Kaya, M. 2002 Synthesis and Characterization 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., Kaya, M. 2002 Synthesis and Characterization of a vic-Dioxime Derivative and İnvestigation of its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO_2(VI) Metals. J. Coord. Chem., 55 (8), 961-968.

Canpolat, E., Kaya, M. 2004 The Synthesis and Characterization of N-{2-[(1,4-Dioxaspiro[4.5]-Dec-2-Ylmethyl)Amino]Ethyl}-N'-Hydroxy-2-(Hydroxyimino) Ethanimidamide and some of its Transition Metal Complexes. J. Coord. Chem., 57, 25-32.

Chakravorty, A. 1974. Coordination Chemistry, Rev. 13, 1.

Chakravorty, A. 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes. Coord. Chem. Rev., 13, 1-46.

Chandrasekhar, S., Gopalaiah, K. 2003 Beckmann Reaction of Oximes Catalysed by Chloral: Mild and Neutral Procedures. Tedrahedron Lett., 44, 755-756.

Deveci, M.A. 1994. İminooksim Türevlerinin Eldesi ve Onların Bazı Geçiş Elementleri ile Metal Kompleks Yapılarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Demirtaş, B. 1996. Asimetrik vic-Dioksim Eldesi ve Geçiş Metalleri ile Verdiği Komplekslerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale.

Durmuş, V., Ahsen, V., Luneau, D., Pécaut, J. 2004 Synthesis and Structures of Morpholine Substituted New vic-Dioxime Ligand and its Ni(II) Complexes. İnorganica Chimica Acta, 357, 588-594.

Dutta, A., Bhattacharya, S., Banerjee, P. 1997 Electron Transfer Between Nickel(IV) Oxime-İmine Complexes and Nitrite: Kinetics and Mechanism. Polyhedron Vol. 17, 2313-2319.

Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E. 1987 Denel Organik Kimya, A. Ü. Yayınları, Ankara.

Ertaş, M., Koray, R., Bekaroğlu, Ö. 1987 A Novel Dithioferrocenophone with a vic-Dioxime Moiethy in the Bridging Chain. J. Of Organometallic Chem., 319, 197-199.

Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroglu, Ö. 1987 Novel [10] Ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and İts Ni(II) Complexes. J. Of Organometalic Chem., 335, 105-108.

Ghiasvand, A.R., Ghaderi, R., 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.

Goedken, V. L., Peng, S., 1973. J. Coor. Chem. Soc. Chem. Comm., 62.

Gordon, M. S., Sojka, S., Krause, J. G. 1984 Carbon-13 NMR of para Substituted Hydrazones, Phenylhydrazones, Oximes, and Oxime Methyl Ethers, Substituent Effects on the Iminyl Carbon, J. Org. Chem., 49, 97.

Gök, Y. 1981. Yeni α-Dioksimlerin Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.

Gök, Y., Bekaroğlu, Ö. 1981 The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of some New α-Dioximes. Synth. React. İnorg. Met.–Org. Chem., 11, 621-631.

Grundmann, C., Minş, V., Dean, J. M., Frommeld, H.D. 1965 Dicyan-di-N-Oxyd. Ann. Chem., 687, 191.

Gürsoy, S., Koçak, M., Cihan, A., Gül, A., Bekaroğlu, B. 2000 Synthesis and Complexation of a Novel Soluble vic-Dioxime with Hydroxyethyl Pendant Arms. Transition Metal Chemistry, 25, 474-477.

Hüseyinzade, A., İrez, G. 1990 Bazı Aminoglioksimlerin K_a Sabitlerinin Tayini. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, 10, 16.

Iyer, S., Kulkarni, G.M., Ramesh, C. 2004 Mizoroki-Heck Reaction, Catalysis by Nitrogen Ligand Pd Complexes and Activation of Aryl Bromides. Tedrahedron, 60, 2163-2172.

İrez, G., Bekaroğlu, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of some New Substituted Amino and Diaminoglyoxime. Synth.React. İnorg. Met.-Org. Chem., 13(6), 781.

Karaböcek, S., Nohut, S., Dalman, Ö., Güner, S. 2000 A New Spectrophotometric Reagent for Copper 3,3'-(1,3-Propanediyldiimine) Bis-[3-Methyl-2-Butanone]Dioxime. Analytica Chimica Acta, 408, 163-168.

Karataş, İ., Uçan, H.İ. 1998 The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(Phenylglyoxime) and their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II). Synth. React. İnorg. Met-Org.Chem., 28, 383-391.

Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., Bedük, A.D. 1991 The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and their Polymeric Metal Complexes. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 1031.

Keeney, M.E., Asare, K.O. 1984 Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. Coordination Chemistry Reviews, 59, 141.

Kise, N., Ueda, N. 2001 Reductive Coupling of Aromatic Oximes and Azines to 1,2-Diamines Using Zn-$TiCl_4$. Tetrahedron Letters, 42, 2365-2368.

Koçak, M., Bekaroğlu, Ö. 1984 Synthesis of Ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(III), Cadmium(II), and Uranyl(VI). Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem, 14(5), 689.

Köysal, Y., Işık, Ş., Sarıkavaklı, N., Erduran, F. 2004 anti-1-(Benzylamino) glyoxime. Acta Crystallographica, 515-516.

Kurtoğlu, M., Serin, S. 2002 Synthesis and Characterization of 4-(11-chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), and Cobalt (II). Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 32(3), 629-637.

Kuse, S., Motomizu, S., Töe, K. 1974 O-Diketonedioxime Compounds as Analytical Reagents for the Spectrophotometric Determination of Nickel. Analytica Chimica Acta, 70, 65.

Laranjeira, M.C.M., Marusak, R. A., Lappin, A.G. 2000 Driving Force Effects in Proton Coupled Electron Transfer. İnorganica Chimica Acta, 300-302, 186-190.

Luca, L. D., Giacomelli, G., Porcheddu, A. 2002 Beckmann Rearrangement of Oximes Under Very Mild Conditions. J. Org. Chem., 67, 6272-6274.

Macit, M. 1996. Bazı Yeni Substitue Glioksim Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi ve N-(2,6-Dimetilfenil)aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın Spektrofotometrik Tayini. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Macit, M., Batı, H., Batı, B. 1998 Synthesis and Spectroscopic Characterization of Four New Substituted Piperazineglyoximes and their Complexes with Some Transition Metals. Synth. React. İnorg. Met-Org. Chem., 28 (5), 833-841.

Macit, M., Batı, H., Batı, B. 2000 Synthesis of 4-Benzyl-1-Piperazineglyoxime and İts Use in the Spectrophotometric Determination of Nickel. Turk J Chem, 24, 81-88.

Meyer, R.J., Erich Pietsch, E.H., Kotowski, A. 1969 Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie, Nickel. Teil C Lieferung, 2, 57.

Michael, D.M., Meisenbach, S. 2002 syn and anti Isomer Preference in Oximes: an Undergraduate Organic Chemistry Experiment. 7, 356-358.

Miyabe, H., Nishimura, A., Fujishima, Y., Andnaito, T. 2003 Carbon-Carbon Bond Construction on Solid Support: Triethylborane-İnduced Radical Reactions of Oxime Ethers. Tedrahedron, 59, 1901-1907.

Moller, C.R., 1966. Chemistry of Organic Compounds, 3rd. Edition, Philadelphia, W. B. Sounders Company.

Nagy, L., Zsako', J., Nova'k, Cs., Va'rhelyi, Cs., Vanko' Gy., Liptay, G. 1999 on The Oximine Complexes of Transition Metals Part 110: Spectroscopic and DSC Study on Some $[Fe(Diox.H)_2L_2]$ and $[Fe(Diox)_3(BOR)_2]$ Type Chelates and Clothrochelates. Journal of Thermal Analysis and Colorimetry, 57., 433-445.

Nesmeyanov, A.N., Nesmeyanov, N.A. 1974. Fundamentals of Organic Chemistry, 2, Moscow 166.

Orhan, G., Uçan, H.İ. 1998 Synthesis of 1,2-Bis(Phenylglyoxime)Ethane and 1,3-Bis(phenylglyoxime)propane and their Polymeric Metal Complexes. Synth. React. İnorg. Met-Org.Chem., 28, 729-735.

Özcan, E., Mirzaoğlu, R. 1998 Synthesis of Four New Substituted Arylaminoglyoxime and their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II). Synth. React. İnorg. Met. Org. Chem., 18, 559.

Özcan, E., Karapınar, E., 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.

Özkan, E., Canpolat, E., Kaya, M. 2005 Synthesis of New Glyoxime Derivatives, Characterization and Investigation of their Complexes with Co(II), Ni(II), and Cu(II) Metals and Thermal Studies. Russian Journal of Coordination Chemistry, 31, 7, 506-510.

Özpozan, T., Küçükusta, D., Büyükmumcu, Z. 2003 Vibrational Spectra, Normal Coordinate Treatment and Simulation of the Vibrational Spectra of Piperazineglyoxime and its Co(III)Complex. Journal of Molecular Structıre, 661-662, 647-657.

Papafil, M. A., Kleinstein, A., Macovei, A. 1956 The Colometric Determination of Copper with Diphenyl-di-O-Tolyl-Oxsomidine. Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Lasi, Sect., I (N. S.), 2, 241-250.

Peng, S., Gordon, G.C., Goedken, L. 1978 Template Condensation; Metal-İon Directed Synthesis of Macrocyolic Complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehyde or Ketons. İnorg. Chem., 13, 666-682.

Pojer, P.M., 1979, Reduction of Imines and Cleavage of Oximes by Sodium Dithionite, Aust. J. Chem., 32, 201-4.

Polyakov, V. A., Nelen, M.I., Kandlousy, N., Kandlousy, N., Ryabov, A.D., Eliseev, A.V. 1999 Imine Exchange in O-Aeyl and O-Alkyl Oximes as a Base Reaction for Aqueous 'Dynamic' Combinatorial Libraries. A Kinetic and Thermodynamic Study . J. Phys. Org. Chem. 12, 357-363.

Radi, R. S., Qamhieh, A. 1988 5,5-Dimethyl-1,2,3-Cyclohexanetrion-1,2-Dioxime-3-Thiosemicarbazone as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nickel and Copper. Spectroscopy Letters, 21 (7), 541.

Sarıkavaklı, N., İrez, G. 2005 Synthesis and Complex Formation of some Novel vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones. Turk J Chem, 29, 107-115.

Schrauzer, G.N., Windgassen, R. J. 1987 On Hydroxyalkyl-Cobaltoximes and their Mechanism of Acomamide Dependent Diol Dehdrase. J. Chem. Soc., 89, 143-147.

Sevindir, H.C. 1994 The Synthesis of Three New Bis(Aminoglyoximes) and their Polymeric Metal Complexes. Synth. React. İnorg. Met-Org. Chem., 24(9), 1461-9.

Sevindir, H.C. 2002 Synthesis and Complex Formation of Unsymmetrically Substituted Arylthio-p-Chlorophenyl vic-Dioximes. Synth. React. İnorg. Met-Org. Chem., 32(6), 1023-1031.

Serin, S. 2001 New vic-Dioxime Transition Metal Complexes. Transition Metal Chemistry 26: 300-306.

Serin, S. 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5 bis (Hyroksiamino) 1,2,4,5 Tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora Tezi, K.Ü. Trabzon.

Serin, S., Bekaroğlu, Ö. 1983 Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino)-İmidazoline. Z. Andrg. Allg. Chem., 496, 197.

Sheung Ma, M., Angelici, R.J., Powell, D., Jacobson, R.A. 1978 Unusual Coordination of the α-Dioxime Ligand in Bis(Camphorquinone Dioximato) Nickel(II). Journal of the American Chemical Society, 100, 22.

Sheung Ma, M., Angelici, R.J. 1980 Novel Transition-Metal Complexes of Camphorquinone Dioxime Ligands. İnorg. Chem., 19, 363.

Silverstein, R. M., Bassier, G. C., Morril, T. C. 1981 Spectrometric İdentification of Organic Compounds, Fourt Edition, John Wiley, Canada.

Smith, P.A.S. 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, 2, New York, Benjamin, 29.

Soykan,C., Özdemir,E., Ahmedzade, M. 2001 Synthesis of Methoxyphenacylmethacrrylate: its Characterization, Polymerization and Preparation of the Oxime and 2,4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives. Reactive α-Functional Polymers, 47, 87-92.

Steinkopf, W., Jurgens, B. 1911 Aliphatic Nitro Compounds Hydroxamyl Chlorides. Journal Fur Praktische Chemie, 83, 468.

Şekerci, M. 1999 The Synthesis and Characterisation of a New Symmetrical 8,9-Bis(Hydroxyimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-Dicyclopentylidene Hexadecane and its Transition Metal Complexes. S. Afr. J. Chem., 52, 79-83.

Tan, N., Bekaroğlu, Ö. 1983 Synthesis of some Organometalic Compounds of 1, 2-Acenphthylenedionedioxime and Comparison with B_{12} Model Compounds. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (6), 667.

Taş, E., Ulusoy, M., Güler, M. 2004 Synthesis of a Novel Oxime Ligand: Characterization and Investigation of ıts Complexes with some Metal Ions. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.,Vol. 34, No. 7, pp. 1211-1221.

Türkan, B. 2001. Aminooksim Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle Komplekslerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.

Tüzün, C. 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı, S. 331, Palme Yayıncılık, Ankara.

Vanjani, S., Laurıa, P., Sharma, V.N. 1975 Anticholinergic Action of some Phenothiazine Oximes .Ind. J. Pharmac., 7 (3) 74-76.

Zhang, Y., Wang, Y., Bu, Y., Mi, Z., Wu, W., Min, E., Han, S., Fu, S. 2005 Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime over Hß Zeolite and Hß Zeolite -Supported Boride. Catalysis Communications, 6, 53-56.

7. EKLER

I. Tablo-I Ligandların ve Komplekslerin Karekteristik I.R. Bandları

II. Tablo-II Ligandların ve Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları

III. Tablo-III Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri

IV. Şekil 7.1. anti-4-izopropilanilinglioksim Ni(II) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu

V Şekil 7.2 anti-4-izopropilanilinglioksim Ni(II) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu

VI Şekil 7.3. anti-4-izopropilanilinglioksim ligandının ^{13}C-NMR spektrumu

VII Şekil 7.4. anti-4-izopropilanilinglioksim ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

Tablo-I. Ligandların ve Komplekslerin Karekteristik I.R. Bandları(cm^{-1}) (KBr Pellet)

Bileşikler	N-H	O-H	OH…O	C=N	N-O	Diger
L_1H_2	3400	3314	-	1656	990	
$(L_1H)_2Ni$	3147	-	1710	1610	980	
$(L_1H)_2Co.2H_2O$	3400	-	1718	1595	945	3430 (H_2O)
$(L_1H)_2Cu$	3155	-	1720	1603	980	
$(L_1H)CI(H_2O)Cd$	3287	3305	-	1636	956	
$(L_1H)CI(H_2O)Zn$	3160	3310	-	1618	960	
$(L_2H)_2Ni$	3105	3300	-	1610	980	
$(L_2H)_2Co$	3410	3300	-	1610	930	
$(L_2H)_2$ Cu	3120	3300	-	1607	961	
L_3H_2	3370	3238	-	1659	970	
$(L_3H)_2Ni$	3320	-	1710	1620	960	
$(L_3H)_2Co.2H_2O$	3340	-	1720	1620	958	3450 (H_2O)
$(L_3H)_2Cu$	3300	-	1710	1640	955	
(L_3H) $CI(H_2O)Cd$	3340	3310	-	1600	960	
$(L_3H)CI(H_2O)Zn$	3280	3310	-	1630	965	

Tablo-II. Ligandların ve Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları

Bileşik	%Hesaplanan (Bulunan)		
	C	H	N
L_1H_2	59.72 (60.33)	6.82 (6.25)	18.99 (19.14)
$(L_1H)_2Ni$	52.93 (53.01)	5.65 (5.70)	12.82 (13.10)
$(L_1H)_2Cu$	49.18 (50.10)	4.78 (4.60)	12.46 (12.85)
$(L_1H)_2Co.2H_2O$	49.35 (49.30)	6.02 (6.50)	15.70 (16.00)
$(L_1H)CI(H_2O)Cd$	37.80 (36.20)	5.10 (4.80)	11.20 (11.70)
$(L_1H)CI(H_2O)Zn$	38.96 (39.15)	4.75 (5.12)	12.39 (13.12)
$(L_2H)_2Ni$	53.01 (52.90)	5.62 (4.98)	16.87 (16.24)
$(L_2H)_2Cu$	52.43 (51.80)	5.56 (4.8)	16.19 (14.2)
$(L_2H)_2Co$	51.80 (50.25)	5.60 (4.70)	16.85 (16.00)
L_3H_2	64.35 (63.28)	8.73 (7.99)	16.08 (1580)
$(L_3H)_2Ni$	58.05 (57.75)	6.26 (6.02)	14.51 (13.28)
$(L_3H)_2Cu$	54.55 (54.80)	5.34 (5.40)	13.14 (13.80)
$(L_3H)_2Co.2H_2O$	54.63 (53.50)	6.54 (5.50)	13.65 (13.20)
$(L_3H)CI(H_2O)Cd$	43.13 (42.45)	5.73 (5.80)	13.28 (12.40)
$(L_3H)CI(H_2O)Zn$	44.35 (43.28)	5.31 (5.80)	11.08 (12.12)

Tablo-III: Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik	**Molekül A. (g/mol)**	**Rengi**	**E.N. (^oC)**	**Verim (%)**
L_1H_2	221.25	Beyaz	141	68
$(L_1H)_2Ni$	499.19	Koyu kırmızı	266 (b)	60
$(L_1H)_2Cu$	504.5	Yeşil	>280	42
$(L_1H)_2Co.2H_2O$	535.44	kahverengi	>350	62
$(L_1H)CI(H_2O)Cd$	388.80	sarı	172 (b)	48
$(L_1H)CI(H_2O)Zn$	339.12	beyaz	>250	44
$(L_2H)_2Ni$	498.20	Açık yeşil	240	60
$(L_2H)_2Cu$	503.50	Koyu yeşil	180 (b)	40
$(L_2H)_2Co.2H_2O$	499.00	Koyu kahverengi	175 (b)	55
L_3H_2	261.31	Beyaz	148	60
$(L_3H)_2Ni$	579.31	Kırmızı	227	75
$(L_3H)_2Cu$	584.35	Koyu yeşil	178 (b)	40
$(L_3H)_2Co.2H_2O$	615.56	kahverengi	251	65
$(L_3H)CI(H_2O)Cd$	425.8	sarı	161 (b)	58
$(L_3H)CI(H_2O)Zn$	379.18	beyaz	150	55

(b: bozunma)

Sekil 7.1. anti 4-izopropilanilinglioksimNi(II) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu

Sekil 7.2. anti 4-izopropilanilinglioksimNi(II) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 7.3. anti -4-izopropilanilinglioksimliganduun ^{13}C-NMR spektrumu

Şekil 7.4. anti -4-izopropilanilinglioksimliganduun ^{1}H-NMR spektrumu

8. ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Karaman'da doğan Pervin DEVECİ ilk ve orta öğrenimini Karaman'da tamamladıktan sonra 1998 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölününü kazandı. 1999 yılında Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı. 2002 yılında lisans öğrenimini tamamladı ve aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2003 yılında da aynı fakültede yüksek Lisans öğrenimine başladı.