T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ *vic*-DİOKSİM LİGANDI İLE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Asuman UÇAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Konya, 2009

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ *vic*-DİOKSİM LİGANDI İLE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Asuman UÇAR

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine ÖZCAN
2009,60 sayfa

Juri:

Prof. Dr.Emine ÖZCAN	(Danışman)
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ	(Üye)
Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ	(Üye)

Bu çalışmada, N-benzofenonhidrazongliokSim; benzofenonhidrazon ve anti-klorgliokSimden çıkarak sentezlenmiştir. Bu bileşiğin (ligand) Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları ile kompleksleri izole edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, ^{1}H-NMR spektroskopisi ve ^{13}C-NMR spektrokopisi kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: vic-Dioksim, N-benzofenonhidrazongliokSim, metal kompleks.

ABSTRACT

Master Thesis

Synthesis and Characterization of Novel Vic-dioksim and Some Of İts Metal Complexes

Asuman UÇAR

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Emine ÖZCAN
2009, 60 pages

Jury:

Prof.Dr. Emine ÖZCAN	(Supervisor)
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ	(Member)
Asist. Prof.Dr. Ziya Erdem KOÇ	(Member)

In this study, N-benzofenonhydrazonglyoxime were synthesized starting from benzofenonhidrazon and antichloroglyoxime. The complexes of this vic-dioxime with Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) ions have investigated. Structure of these compounds were identified by using IR, ^{1}H-NMR spectra and ^{13}C-NMR spectra.

Key Words: Vic-dioxime, N-benzofenonhydrazonglyoxime, metal complexes.

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Emine ÖZCAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur. Ayrıca bu çalışma S.Ü. BAP Koordinatörlüğü tarafından 09201023 numaralı proje olarak desteklenmiştir.

Yüksek Lisans Tezimi yöneten ve çalışmamın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Emine ÖZCAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca devamlı yardım ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım, Arş.Gör Pervin DEVECİ ve Arş.Gör Bilge TANER'e teşekkür ederim. Ayrıca tez dönemi boyunca her an desteğini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşım Mükerrem FINDIK' a teşekkürü bir borç bilirim.

Yine çalışmalarım boyunca emeği geçen Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

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

Asuman UÇAR

İÇİNDEKİLER

ÖZET III

ABSTRACT IV

TEŞEKKÜRLER V

1. GİRİŞ 1

1.1. OKSİMLER VE ÖZELLİKLERİ 2

1.2. Oksimlerin Sentezi 10
1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan 10
1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden 10
1.2.3. Nitrosolama yolu ile 11
1.2.4. Kloralhidrat ile hidroksil amin reaksiyonundan 11
1.2.5. Nitriloksit ve disiyandioksit katılamasıyla 12
1.2.6. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan 12
1.2.7. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden 13

1.3. Oksimlerin Reaksiyonları 13
1.3.1. Isı ve Işık Etkisi 13
1.3.2. Asitlerin Etkisi 14
1.3.3. Beckmann çevrimi 14
1.3.4. Oksimlerin İndirgenmesi 15
1.3.5. Oksimlerin Yükseltgenmesi 15
1.3.6. Oksimlerin Klorlanması 16
1.3.7. Oksimlerin Diazonyum Tuzları ile Kenetleme Reaksiyonu 21

1.4. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri 21
1.4.1. UV-VIS Özellikleri 22
1.4.2. Infrared (IR) Özellikleri 22
1.4.3. ^{1}H-NMR özellikleri 23
1.4.4. ^{13}C-NMR özellikleri 23

1.5. Oksimlerin Kompleksleri 24

1.6. Oksimlerin Kullanım Alanı 29

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 31

2.1. Çalışmanın Amacı 31

2.2. Literatür Özetleri 31

3. MATERYAL VE METOD 34

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 34

3.2. Kullanılan Aletler 34

3.3. Ligantların ve Komplekslerinin Sentezi 34

4.DENEYSEL BÖLÜM 36

4.1. Klor-amphi-Glioksim Sentezi..... 36

4.2. Anti-klorglioksim Sentezi 37

4.3. Benzofenonhidrazonglioksim Sentezi 37

4.4. Kompleksinin Sentezi Benzofenonhidrazonglioksim Ni(II) 38

4.5. Benzofenonhidrazonglioksim Cu(II) Kompleksinin Sentezi 38

4.6. Benzofenonhidrazonglioksim Co(II) Kompleksinin Sentezi..... 38

4.7. Benzofenonhidrazonglioksim Cd(II) Kompleksinin Sentezi 39

4.8. Benzofenonhidrazonglioksim Zn(II) Kompleksinin Sentezi..... 39

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 40

6. KAYNAKLAR 44

7. EKLER 50

1. GİRİŞ

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

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 da 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

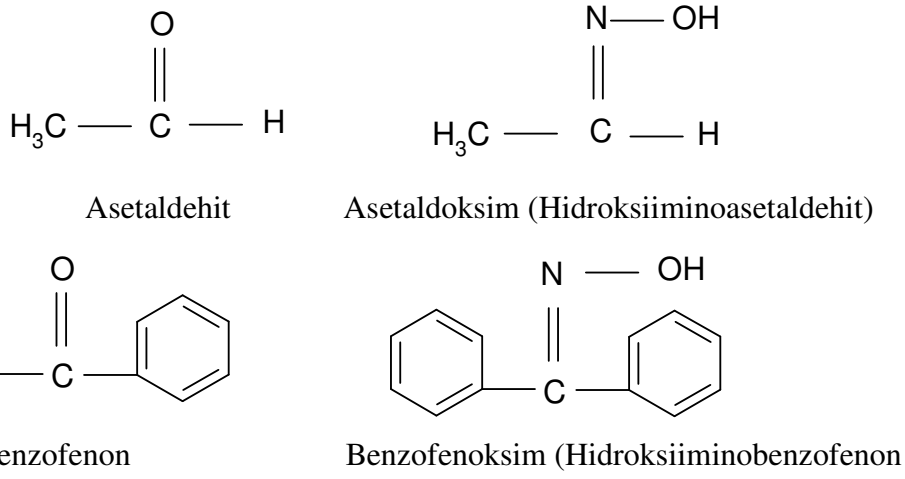
(R_1R_2C=NOH) oksi-imin adının kısaltması ile ortaya çıkan oksimler, zayıf bazik karakterde azometin (>C=N-) grubu ile zayıf asidik karakterli (-OH) grubunu ihtiva eden amfoter maddelerdir.

Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi(asetaldoksim, asetonoksim, benzofenonoksim v.b.), ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilmektedir. Örneğin [CH_3-C(N-OH)-COOH] bileşiği, 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir. Ayrıca oksimler nitrozo bileşiklerinin yapı izomerleri oldukları için ”izonitrozo” terimi de kullanılır (Smith 1966). O-substitüe oksimler için en iyi adlandırma; O-metil aseton oksim örneğinde olduğu gibi O-alkil (veya açil) oksim şeklindedir.



(monooksim) (Dioksim)

Şekil 1.1. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü

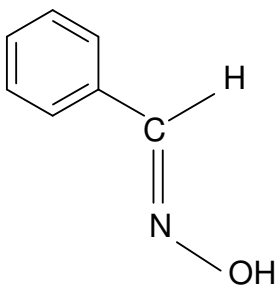


Asetaldehit Asetaldoksim (Hidroksiiminoasetaldehit)

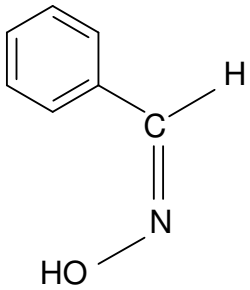
Benzofenon Benzofenoksim (Hidroksiiminobenzofenon

Şekil 1.2. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

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).



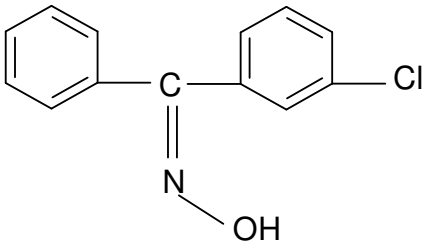
syn-benzaldoksim



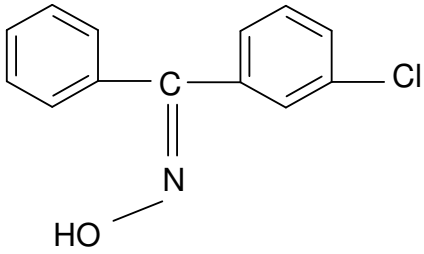
anti-benzaldoksim

Şekil 1.3. Basit aldoksimlerin geometrik izomerleri

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



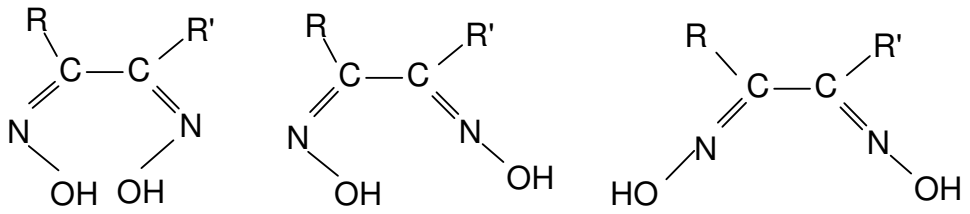
anti-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
syn-p-klorofenilfenil ketosim



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

Şekil 1.4. Ketoksimlerde geometrik izomer

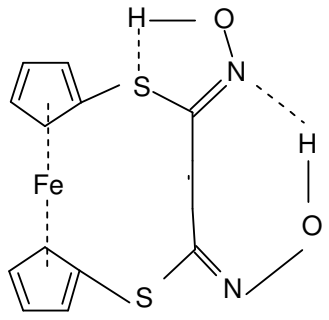
vic-Dioksimlerde ise bu ekler –OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır (Nesmeyanov ve Nesmeyanov 1974).



syn- amphi- anti-

Şekil 1.5. vic-Dioksimlerde geometrik izomeri

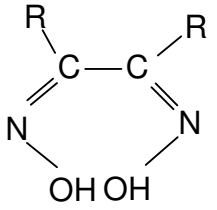
Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak çoğunlukla az olduğundan, bu formları (syn-, anti-, ve amphi-,) ayrı ayrı izole etmek güç, ancak, bazılarını ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bu güne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic-dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız anti- ve amphiformunu 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 antiformuna rastlanmıştır (Ertaş ve ark. 1987). Nitekim bu bileşiğin anti-formunun ^{1}HNMR 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).



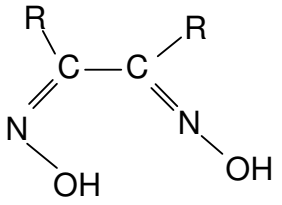
Şekil.1.6. 1,4-Ditio-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1)ferrosenopen'in amphi- formu.

Oksimlerin, syn- veya anti- formunda bulunmaları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişiklikler meydana getirir. Örneğin syn- ve anti- benzaldoksimin erime noktaları

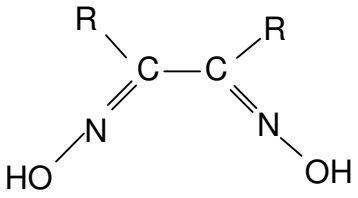
farklı olduğu gibi, kimyasal reaksiyonlara karşı olan davranışları da farklıdır. Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti- formu, amphi- formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha kararlıdır. Aynı zamanda anti- formlarının erime noktası, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve ark. 1987, Gök ve Bekaroğlu, 1981).



syn-benzildioksim
e.n. : 212-214 ^{0}C
(R→ fenil)

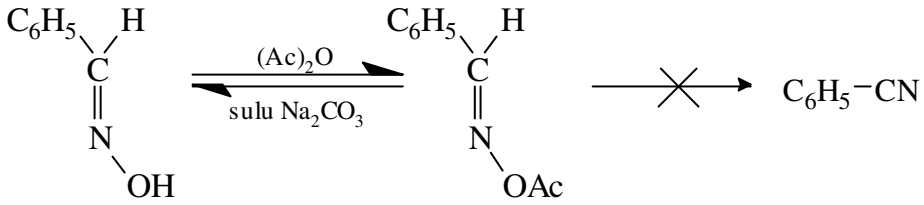


amphi-benzildioksim
e.n.: 164-166 ^{0}C



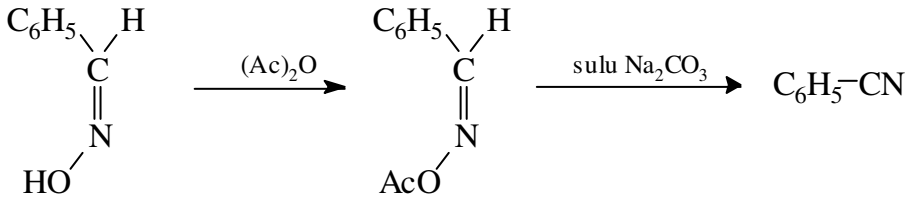
anti-benzildioksim
e.n.: 243-244 ^{0}C

Buna ek olarak syn-benzaldoksimin açillenmesiyle elde edilen açil türevi zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen (Şekil 1.8), anti- izomerinin açil türevi nitril oluşturur (Şekil 1.9).



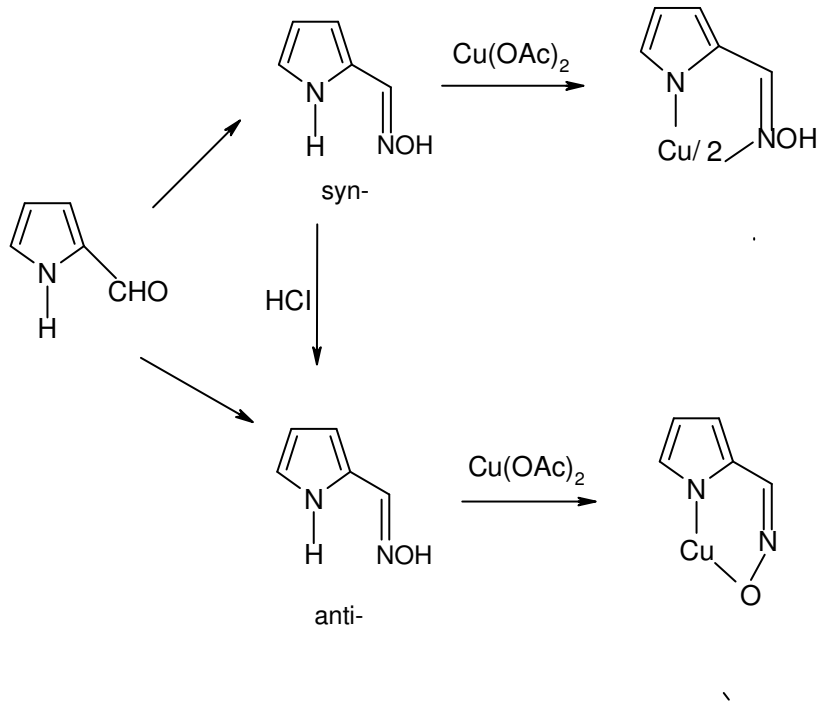
Şekil 1.8. syn-Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu

Buna ek olarak syn-Benzaldoksimin açillenmesiyle elde edilen açil türevi zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen (Şekil 1.8), anti- izomerinin açil türevi nitril oluşturur (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. anti-Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu

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



Şekil.1.10. 2-pirolkarbaldehit oksim sentezi

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

Tablo 1.1.1. Bazı Oksim Bileşiklerinin Özellikleri

Oksim	E.N.(^oC)	K.N.(^oC)
CH_2=N-OH	-	84
CH_3-CH=NOH	47(13)	115
CH_3-CH=N-OCH_3	-	47,5
$(CH_3)_2$C=N-OH	61	135
$(C_6H_5)_2$C=N-OH	144	-
$(C_6H_5)_2$C=N-OCH_3	61	-
$(C_6H_5)_2C=N^+(CH_3)-O^-$	103	-

Oksimler, azometin (>C=N-) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren, amfoter maddelerdir. Bununla beraber mono ve dioksimler zayıf asidik özellik gösterirler, bu yüzden NaOH'de çözünürler ve CO_2 ile çökerler.

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

Basit oksim adı verilen mono-oksimlerin pKa değerleri 10-12 arasındadır. Dioksimler ise mono oksimlere göre dikkate değer derecede asidik olup, bunların pKa değerleri 7-10 arasında değişir. Bazı dioksimlerin sulu ortamadaki pKa değerleri Tablo1.1.2 de görülmektedir (Smith, 1966).

Tablo1.1.2. Bazı Oksimlerin pK_a Değerleri

Bileşik	pK_a
Dihidroksiglioksim	6.81
Difenilglioksim	8.50
Glioksim	8.88
Dimetilglioksim	10.14

Dikloro oksimler dışında diğer dioksim bileşiklerinin organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir. Benzaldehit oksim ve birçok sübstitüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, syn- ve anti-benzaldehit oksimlerin pKa değerlerinin sırası ile 10,68 ve 11,33 olduğu belirlenmiştir. Bazı mono oksimlerin asitlikleri Tablo1.1.3 de verilmiştir (Bordwell, 1992).

Tablo1.1.3. Bazı Mono Oksimlerin Sulu Ortamda pKa Değerleri

Bileşik	pK_a
Aseton oksim	12.42
3-Pentanon oksim	12.60
Asetaldehit oksim	12.30

Karbon-Azot çift bağının uzunluğu 1,29-1,31 A^o (nonkonjüğe halde) bulunmuştur. Azometin grubunun hipotetik bağ momenti olarak Smith 0,9 D değerini vermiştir. C=O bağ momenti ise 2,3D kadardır (Smith, 1966).

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

Tab.lo.1.1.4 Oksimlerde Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları

Bileşik	Bağ Uzunluğu(A^o) C=N	N-O	Bağ Açısı(^{o}) <C=N-O
Formaldoksim	1.27	1.40	110
Formamidoksim	1.28	1.41	110
Asetonoksim	1.29	1.36	111
Glioksim	1.28	1.39	111
Dimetilglioksim	1.27	1.38	114
Syn-p- Klorobenzaldoksim	1.26	1.40	111

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

Bileşik	Bağ uzunluğu(A^o) M-N	C=N	N-O	O-H·····O
$Ni(Hg)_2$	1.88	1.29	1.35	2.45
$Pd(Hg)_2$	1.97	1.30	1.34	2.63
$Pt(Hg)_2$	1.99	1.31	1.35	2.66
$Ni(Hdmg)_2$	1.85	1.29	1.36	2.40
$Pd(Hdmg)_2$	1.96	1.31	1.35	2.59
$Pt(Hdmg)_2$	1.94	1.32	1.28	3.03

H_2g, glioksim ; H_2dmg, dimetilglioksim

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

Bir molekülün bağ enerjisi; molekülün atomlarına bölünmesi için gerekli olan enerji olarak tanımlanmıştır. Molekülün parçalanmasıyla ortaya çıkan atomların, ideal gaz yasalarına uyduğu varsayılarak 298.16^0 K standart sıcaklık kabul edilip, birçok bileşiğin

oluşum ısıları hesaplanabilir. Bazı bağ enerjileri Tablo 1.1.6 de Kcal/mol olarak verilmiştir (Smith 1966).

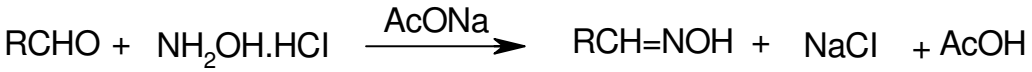
Tablo 1.1.6. Bazı oksim bileşiklerinin bağ enerjileri

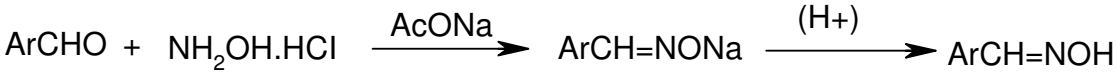
	Tek bağ (Kcal/mol)	Çift bağ (Kcal/mol)	Üçlü bağ (Kcal/mol)
C-C	82,70	145,80	200,00
C-O	85,50	179,00	
C-N	72,80	147,00	212,40
N-N	39,00	101,00	225,80

1.2. Oksimlerin Sentezi

1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan

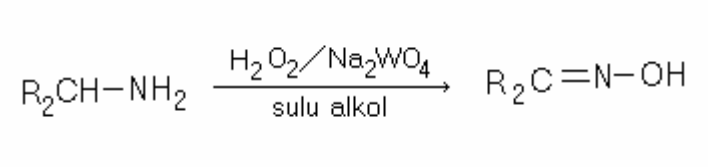
Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, kaynama sıcaklığında ve optimum pH'larda gerçekleştirilir (Bierlein ve Lingafelter, 1951).





1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

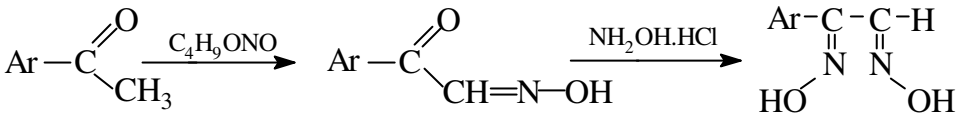
Primer aminlerin sodyum tungstat katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile yükseltgenmesi ile oksimleri verirler (Smith, 1966).



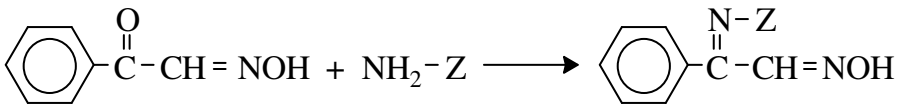
1.2.3. Nitrosolama yolu ile

Özellikle α-ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur ve aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır (Burakevich ve ark.1971, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

α-Ketoksimlerin (izonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metodda olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-*vic*-dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

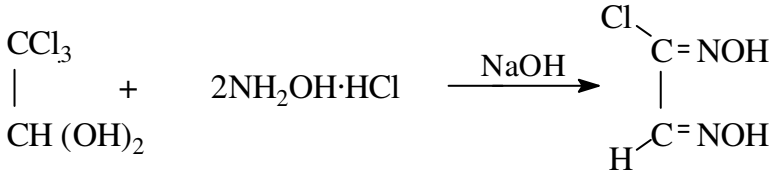


İzonitroso oksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, amin vb. bileşikler ile de çeşitli oksim türevlerini verirler (Chakravorty, 1974, Deveci, 1994).



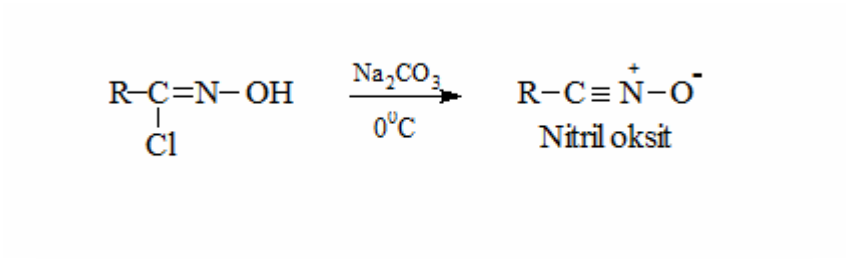
1.2.4. Kloralhidrat ile hidroksil amin reaksiyonundan

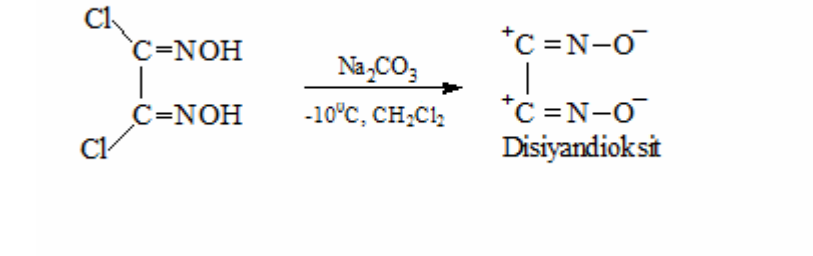
vic-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliokSim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Gök, 1981, Deveci, 1994).

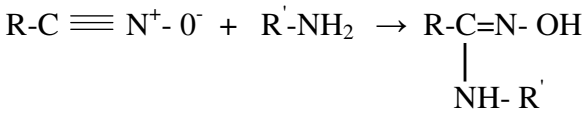


1.2.5. Nitriloksit ve disiyandioksit katılamasıyla

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



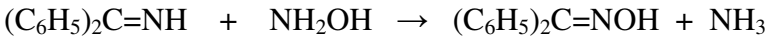




N-Alkilamidoksim

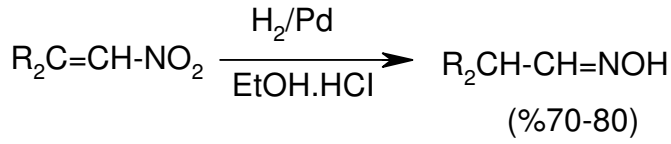
1.2.6. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

Ketiminler hidroksilaminle reaksiyona girerek, kolayca oksimleri verirler (Hauser 1955). Ketonlar ise bu reaksiyonu daha kolay verirler.



1.2.7. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

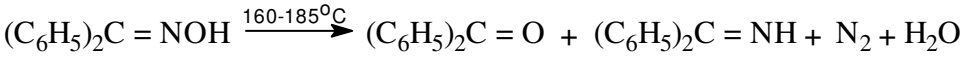
Alifatik nitro bileşiklerinin H_2/Pt katalizörü ile etanol ve HCl varlığında indirgenmesinden oksimler elde edilir.



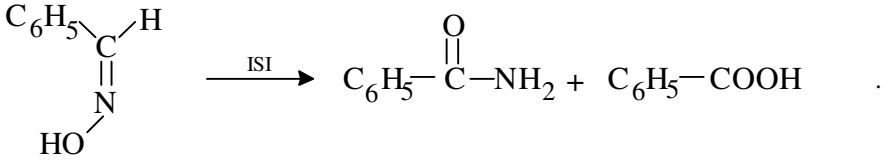
1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

1.3.1. Isı ve Işık Etkisi

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

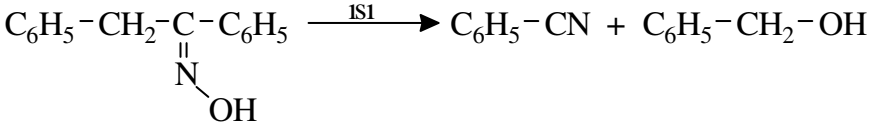


anti-Benzaldoksim ise benzamit ve benzoik asite ayrışır.



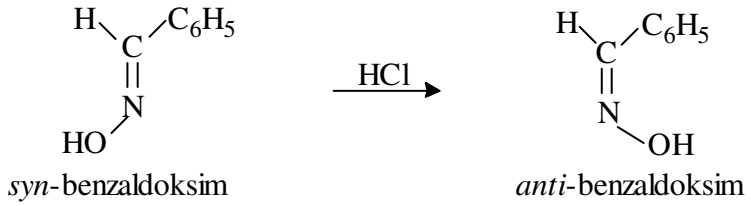
Oksimin yapısında α-hidrojenleri varlığında ise bozunma alkol ve nitrile ayrışma

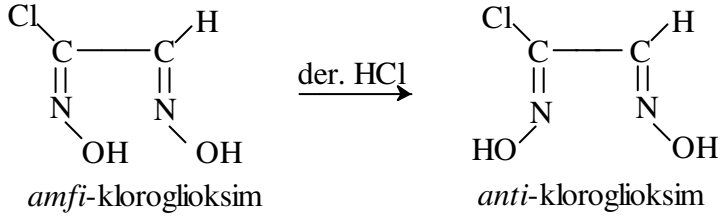
şeklinde olur.



1.3.2. Asitlerin Etkisi

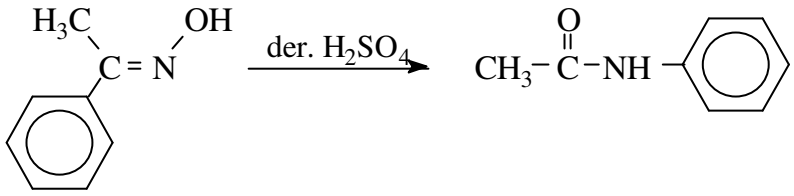
Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. *syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile *anti*- izomerlerine dönüşür (Gök, 1981).





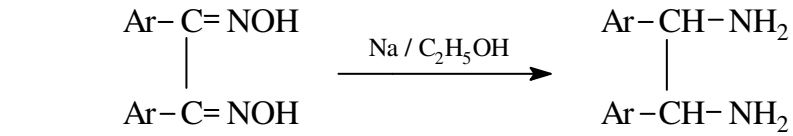
1.3.3. Beckmann çevrimi

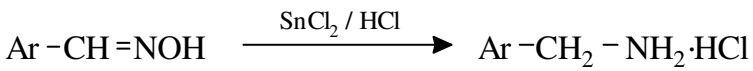
Oksimlerin, katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe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



1.3.4. Oksimlerin İndirgenmesi

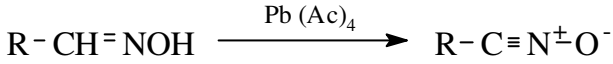
Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek primer aminlere kadar indirgenebilirler. Eğer reaksiyon hızlı değilse, reaksiyon esnasında primer aminle imin arasında bir denge oluşarak sekonder amin oluşabilmektedir. Kalay klorür ve kuru HCI oksimleri yan reaksiyonlar oluşmaksızın imin hidroklorürlere 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.

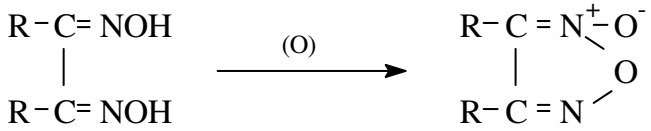




1.3.5. Oksimlerin Yükseltgenmesi

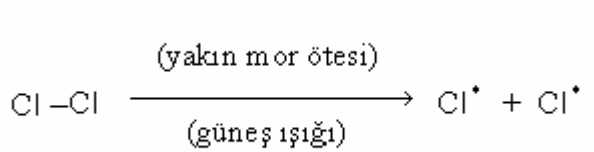
Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78 °C de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty, 1974).



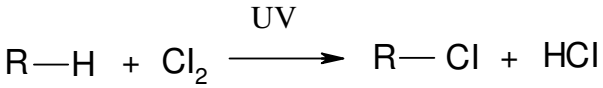


1.3.6. Oksimlerin Klorlanması

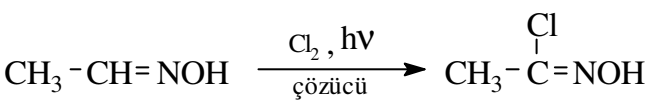
Işın enerjisi kimyasal bağları daha çok radikaller oluşturacak şekilde koparır. Moleküllerin serbest radikallere ayrıştırılmasında, moleküldeki ,kovalent bağın sağlamlığına göre görünen ışın, mor ötesi ışınları, x-ışınları, gama ışınları hatta nötron ve α ışınları etkindir. Örneğin klor moleküllerini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



Bilindiği gibi radikaller kolay reaksiyon veren etkin gruplardır. Klor molekülerlide güneş ışığı ile yada yüksek sıcaklıklarda radikallere ayrışarak bazı uygun moleküller ile reaksiyona girip klorlu bileşikleri oluştururlar (Tüzün, 1975).

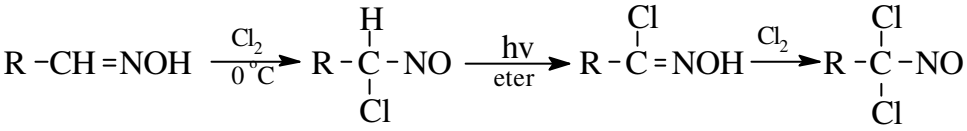


Oksim klorürleri genellikle oksimlerin uygun bir çözücü (eter, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3COOH, dioksan, CH_2Cl_2 gibi) içerisinde çözülüp soğukta (-20^0C ile $+10^0$C arasında) güneş ışığında kuru Cl_2 gazı geçililmesiyle elde edilir. Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamoil klorür elde edilir.



Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrozo bileşiklerini oluştururlar. Bu reaksiyonda

ilk etkinin oksijen atomuna mı, yoksa azot atomuna mı olduğu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, klor nitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri meydana gelir. Eğer, klorlama ileriye gidecek olursa, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-diklor nitrozo bileşikleri oluşur (Rheinboldt ve Schmitz-Dumont 1925, Karataş ve Tüzün, 1989, Uçan ve Mirzaoğlu, 1990).



Bazı durumlarda da oksim klorürleri güneş ışığına ihtiyaç göstermeden sadece nitrozil klorür (NOCI) kullanılarak elde edilir.

İzonitroso ketonların nitrozil klorür ile reaksiyonundan klor izonitroso ketonlar oluşur.

$$\text{R-CO-CH=NOH} + 2\ \text{NOCl} \rightarrow \text{R-CO-CCl=NOH} + \text{NO} + \text{HCl}$$

Aldoksimlerin nitrozil klorür ile reaksiyonundan ise hidroksamik asit klorürleri elde edilir.

$$\text{R-CH=NOH} + 2\ \text{NOCl} \rightarrow \text{R-CCl=NOH} + 2\ \text{NO} + \text{HCl}$$

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

Renk verenler	Renk vermeyenler
Benzaldoksim	o-nitrobenzaldoksim
o-klorbenzaldoksim	m-nitrobenzaldoksim
p-tolilaldoksim	p-nitrobenzaldoksim
Tereftaldialdoksim	o-nitropiperonaldoksim
β-naftilmetil eter aldoksim	o-ftalaldehitasitoksim
Zimtaldoksim	p-ftalaldehitasitoksim

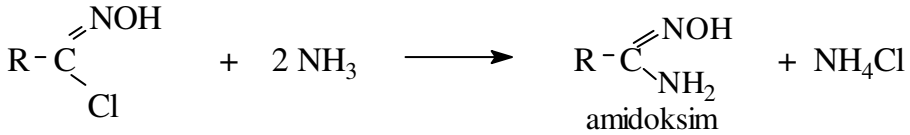
Genellikle oksimler üzerinde elektrofilik reaktifler N yada O atomlarına etkirken, halojenler oksim karbonuna etki etmektedirler. Böylece halonitrozo bileşikleri oluşmaktadır. Nitroso bileşiklerinin mavi renkli olması oksimlerin kalitatif tayinine imkan sağlamaktadır. Aldoksimlerin normal klorlamasından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

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

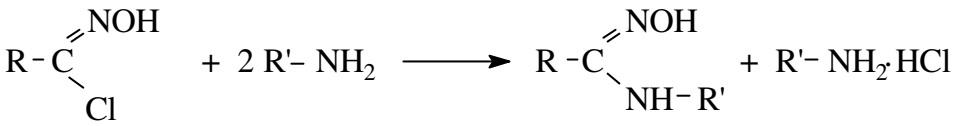


R-hidroksamoil klorür R-hidroksamik asit

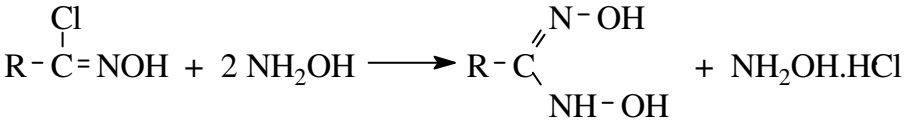
Hidroksamoil klorürler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi yapılarında bulunan klorun yerine başka gruplar geçebilir. Örneğin, amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstitue amidoksimleri, hidroksilamin ile de hidroksilamidoksimleri verirler.



amidoksim

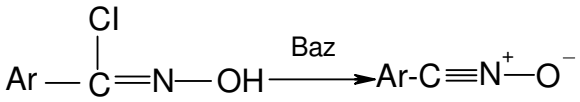


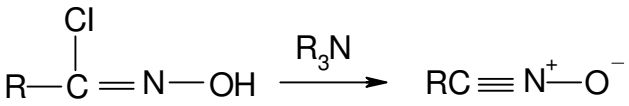
N-Alkil amidoksim



N-Hidroksilamidoksim

α-kloraldoksimlerin dehidrohalojenasyonu ile nitriller hazırlanabilirler. Bu eliminasyon reaksiyonu genellikle alkali ve tersiyer aminler ile oluşur.



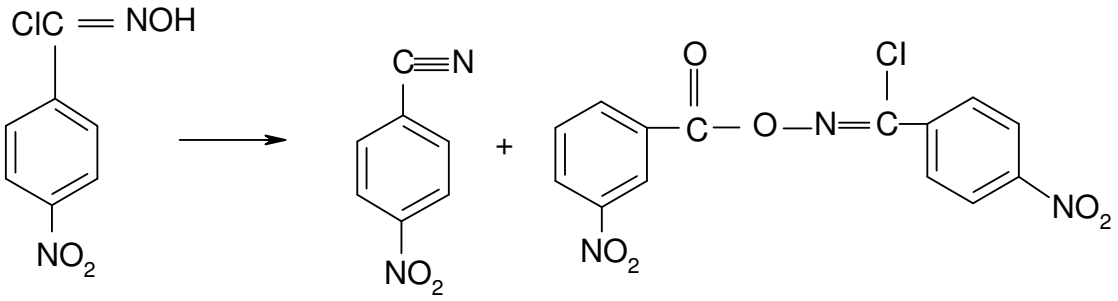


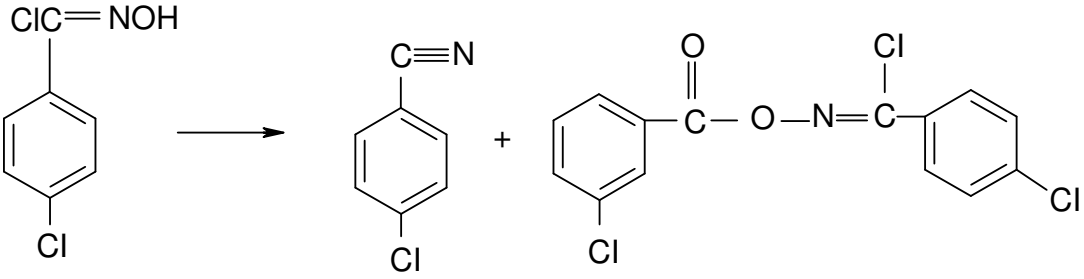
Aldoksihidroksamoil klorürler, Grignard bileşikleri ile olan reaksiyonlarıyla ketoksimleri oluştururlar.



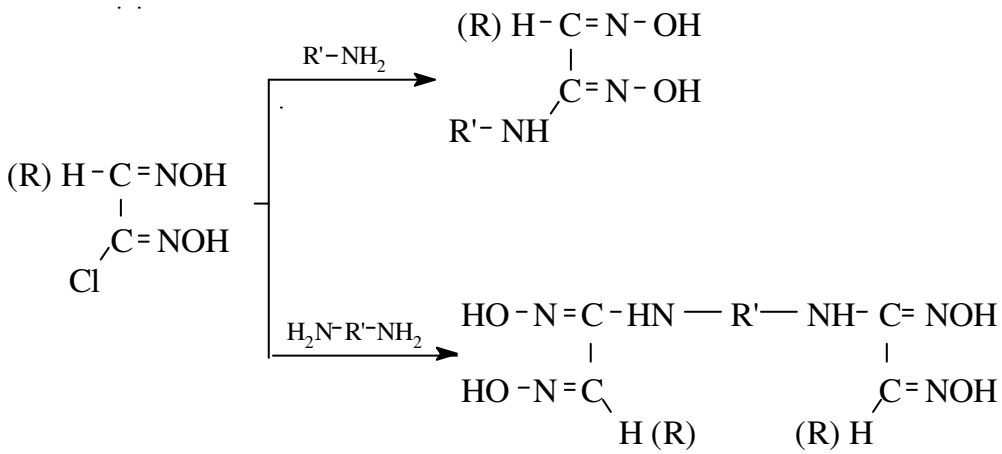
Benzhidroksamil klorür türevlerinin yanmasıyla benzoilhidroksamik klorür türevleri ile izosiyonat yada nitrit türevleri oluşmaktadır. Benzhidroksamil klorürün 180°C (8 mmHg)'da yanmasıyla fenil izosiyonat (% 70) ve O-benzoilbenzhidrosamil klorür (% 21) elde edilmiştir.

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

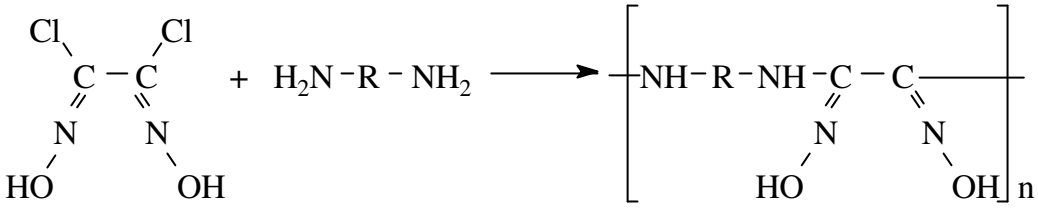




Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan bir çok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir (Grundmann ve Grunanger, 1971, Chakravorty, 1974, İrez ve Bekaroğlu, 1983, Deveci ve ark., 1991, Karataş ve ark., 1991).



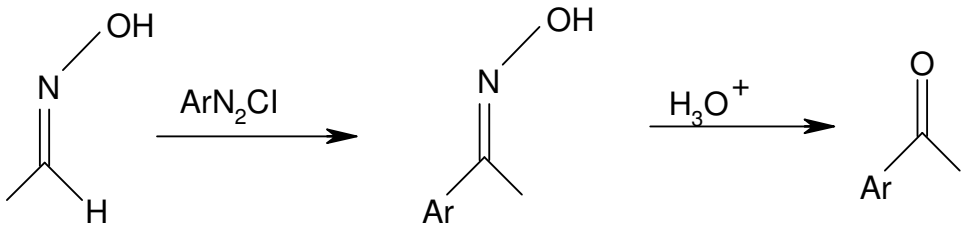
Yine diklor glioksim ve tereftalohidroksamoil klorür gibi oksimler ile diaminlerin reaksiyonundan organik polimerler elde edilmiştir (Karataş ve İrez, 1993, Grundmann ve ark., 1965).



1.3.7. Oksimlerin Diazonyum Tuzları ile Kenetleme Reaksiyonu

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

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



1.4. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

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

1.4.1. UV-VIS Özellikleri

Oksimlerin UV-VIS spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorbsiyon bandı C=N grubunun n→π* elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde n→π* 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).

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

1.4.2. 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-O bandlarının gözlenmesi ve N,N'-difeniletilendiamin'in 3230 cm^{-1} civarındaki amin piklerinin kaybolması, sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.

1.4.3. ^{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).

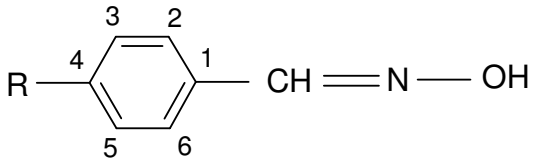
1,4-Difenil-2,3-bis(hidroksimino)piperazin'in anti-formunun, ^{1}H–NMR spektrumunda, O-H protonları için 11.40 ppm'de tek pik gözlenirken, amphi-formun spektrumunda ise 13.00 ve 12.20 ppm'de iki pik gözlenir (Gök, 1981).

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).

1.4.4. ^{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 1.4' te verilmiştir. Bu bileşiklerde C=N-OH için ^{13}C-NMR piklerinin 140-150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Tablo 1.4. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C-NMR değerleri (ppm)

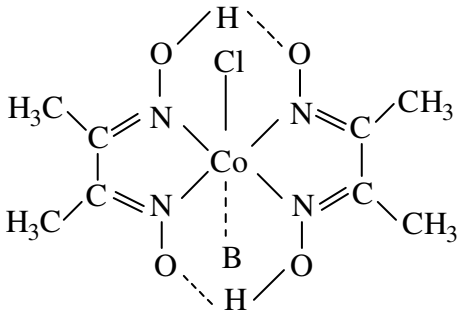
R	**R**	**C=NOH**	**C-1**	**C-2-6**	**C-3-5**	**C-4**
H	.....	144.54	130.71	128.00	129.25	130.33
Cl	…..	144.24	131.67	129.19	129.11	143.92
OMe	54.93	145.28	123.77	132.36	113.38	160.13
CO_2Me	51.89	144.52	134.42	129.23	130.16	134.42

1.5. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler, özellikle de *vic*-dioksimler geçiş metalleriyle çok kolay şelat bileşikleri (kompleks) oluştururlar. Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905'te Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerin kullanışını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini keşfeden kişidir. Yine Tschugaeff tarafından 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir

yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur. Bu komplekslerin formülleri, aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir (Şekil 1.11). Burada X; bir asit anyonu (Cl, Br, CN v.b.), B; bir organik molekülü (piridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) D ise dimetilglioksimi ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine rağmen oktahedral yapıda olduğu tahmin edilmiştir.

Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun B_{12}(vitamin ve koenzim) kompleksle-rindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır(Bekaroğlu, 1974, Sarısaban 1975)(Şekil 1.11). Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.11'da da görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık verir ki, kompleks bozunmadan kobalt (+1) değerliğine kadar indirgenebilir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, bis(dimetilglioksim)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanmış ve üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır(Bekaroğlu, 1974). Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesiyle elde edilen ürün, HCl ile kristallendirildiğinde "Tris(oksamidoksim)Co(III) triklorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının oktahedral olduğu X-ışınları ile aydınlatılmıştır (Schrauzer ve Windgassen, 1966) (Şekil 1.11).

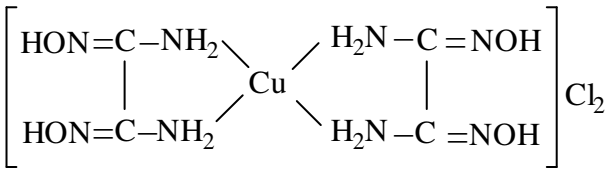


Şekil 1.11. Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi

Diaminoglioksim ise, ya iki diaminoglioksim ihtiva eden kare düzlem bir kompleks veya üç diaminoglioksime karşılık üç klor iyonu taşıyan oktahedral bir kompleks meydana

getirmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1978). Bu iki şelat bileşiği yalnız yapı bakımından değil, kararlılık bakımından da farklıdır. Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksindeki kobalt +1 değerliğine kadar indirgenebilmesine rağmen, diaminoglioksimle yapılan çalışmalarda indirgeme yapılamamaktadır. İndirgeme reaksiyonlarına tabi tutulduğunda kompleksin parçalandığı görülmektedir. Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının geçmesiyle, oksim gruplarındaki elektron yükünün delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1977).

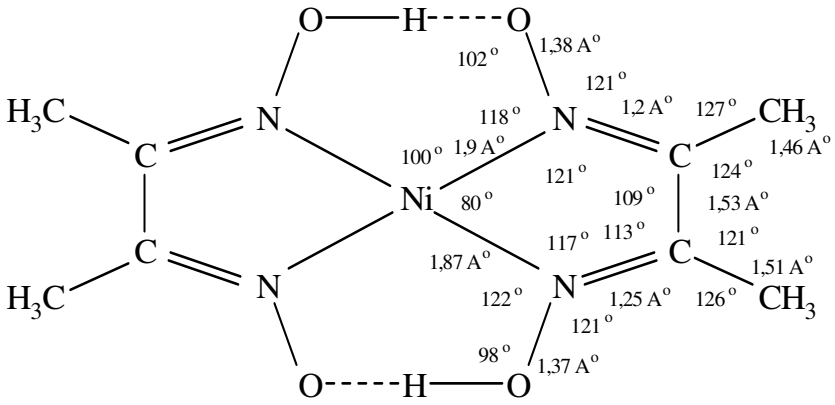
vic-dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapısı Godycki ve Rundle(1953) tarafından çalışılmış ve Şekil 1.13'deki yapı verilmiştir. Pfeiffer(1930) oksimlerin iç kompleks oluşturduğunu iddia etmişlerdir. Dimetilglioksim nikel(II) komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesine polar hidrojen köprülerinin sebep olduğu belirtilmiştir. Godycki ve Rundle(1953) köprü oluşturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklığının eşit olduğunu öne sürmüşler ve iki oksijen arasındaki uzaklığın X-ray difraksiyon analizi ile bulmuşlardır. İç kompleks oluşumu sırasında oksim gruplarından birisi asit, diğeri baz olarak davranır. Dimetilglioksimin $M(DH_2)Cl_2$ tipindeki komplekslerinin kararlılıkları karşılaştırılırsa Co> Ni >Cu sırası ortaya çıkar. Bu nedenle bakır kompleksleri elde edilememektedir. Buna karşılık diaminoglioksimle $Cu(OxH_2)_2Cl_2$ tipinde kararlı kompleksler elde etmek mümkündür (Şekil.1.12). Bu yapının tetra amin bakır tuzuna benzemesi kararlılık sağlar.



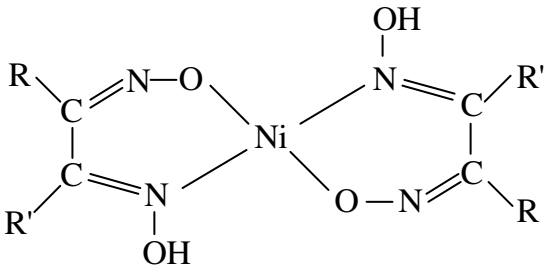
Şekil 1.12. Diaminoglioksimin Bakır(II) Kompleksi

vic- dioksimlerin izomerleri Nikel(II) ile farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Burakevich ve ark., 1971, Gök, 1981, Ertaş ve ark. 1987) (Şekil 1.13), *amphi*- formları yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Smith, 1966, Burakevich ve ark., 1971) (Şekil 1.14).

Ancak, bu iki kompleks formunun, birbirine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan *anti-* formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır(Serin ve Bekaroğlu 1983).

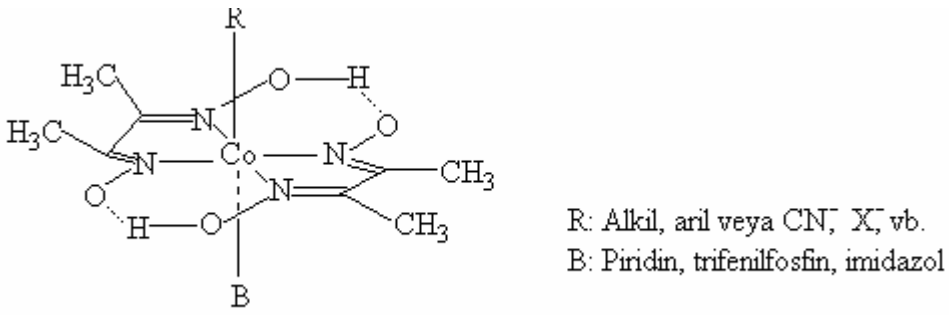


Şekil 1.13. Dimetilglioksim Ni(II) kompleksinin yapısı



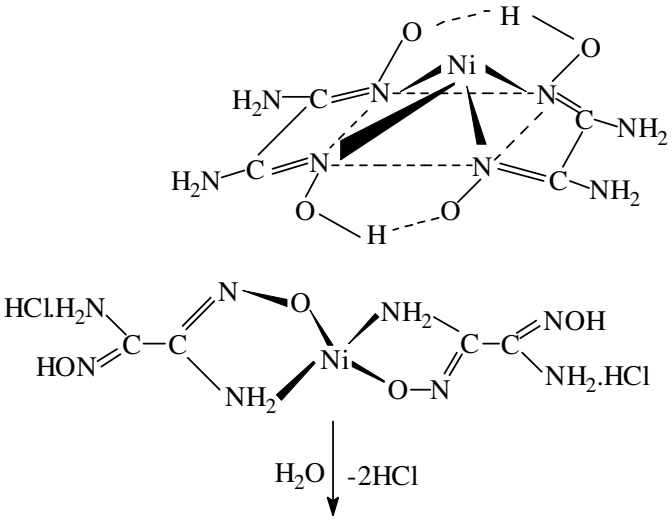
Şekil 1.14. *vic*-Dioksimlerin <u>*amphi*</u>-formlarının Ni(II) kompleksi

Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Beş halkalı şelatlar genellikle glikoller, okzalik asit ve bileşikleri vasıtasıyla oluşurlar. Genelde şelat halkasının ne zaman beşli ne zaman altılı olabileceği tahmin edilebilir. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çift bağ varsa altılı şelatlar daha kararlı olurlar. *vic*-dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar. *vic*-dioksimlerin bazı komplekslerinde iki çift bağ bulunmasına rağmen, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi geçiş metalleri ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler (Şekil 1.15)



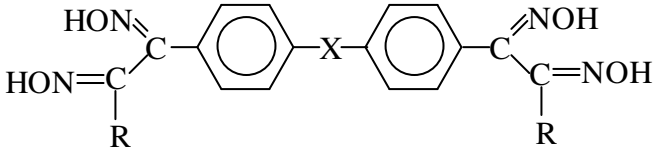
Şekil.1.15. Dimetilglioksim Co(II) Kompleksi

Merkez atom nikel olduğu zaman yapı kare düzlem veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda magnetik susseptibilite ölçümlerine göre Nikel(II)'nin mavi kompleksi paramagnetik, sp^3 konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal rengi komplekslerin diamanyetik, kare düzlem geometride ve dsp^2 konfigürasyonunda bulunduğu görülmüştür(Sarısaban 1975)(Şekil 1.16). Merkez atom bakır olduğu zaman ise yapı genellikle kare düzlem geometridedir.



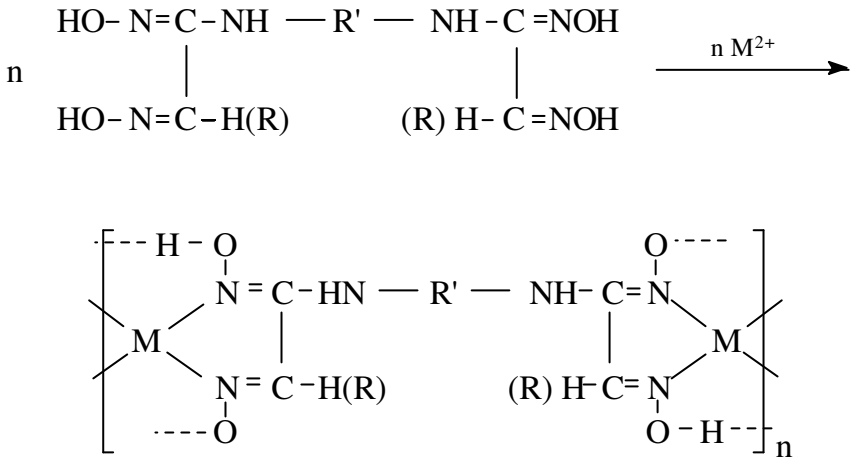
Şekil 1.16. *vic*-Diaminoglioksimin Nikel(II) Kompleksinin Tetrahedral ve Karedüzlem Yapıları

vic-dioksimler ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, literatürde tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılmış ligand sayısı çok azdır. Şekil 1.17'de görülen [X=O veya $X=(CH_2)_n$ n = 0,1,2,3] çeşitli tetra oksimler elde edilmiş ve Ni(II), Co(II), Cu(II) ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir (Jones ve ark. 1961).



Şekil 1.17.Tetraoksimlerin genel yapısı

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

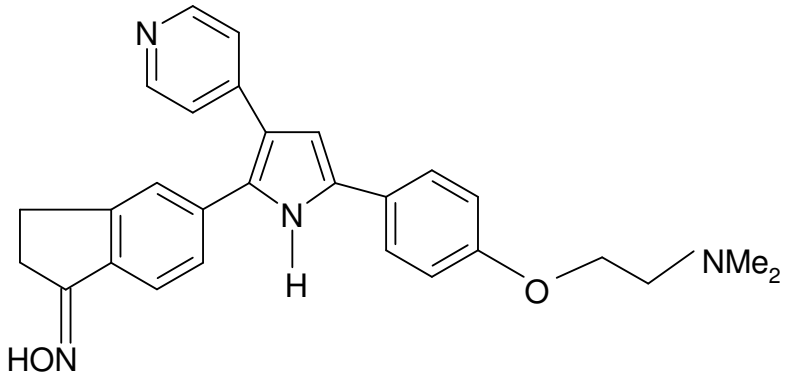


1.6. Oksimlerin Kullanım Alanı

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

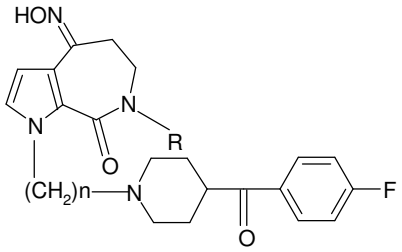
Polimerik maddelerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için aktif katkı maddeleri olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David 1972).

Oksim bileşiklerinin ve türevlerinin tıpta kullanımı son yıllarda giderek artmıştır (Abele 2004). Bazı çalışmalarda oksimlerin, ağrı kesici etkilerini yanı sıra lokal anestezik etkilerininde bulunduğu görülmüştür(Şekil1.18.).



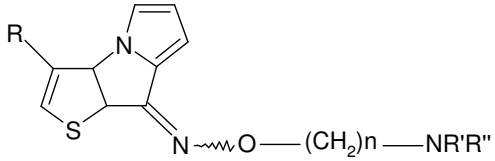
Şekil.1.18. 1-Metil-2-asetilpirol'in oksim bileşiği

Oksim bileşiklerinin aritmi (kalbin düzensiz çalışması) gibi bazı kalp hastalıklarında etkili oldukları tesbit edilmiştir(Şekil.1.19).



Şekil.1.19. R=H, Alk; n=3-5

Bazı tip psikiyatrik hastalıklarda oksimlerden yararlanılmaktadır. Pirol oksimlerin trisiklik türevleri yüksek antidepresif etkiye sahiptir(Şekil.1.20).



Şekil.1.20. R, R', R"= H, Alk; n=2,3

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çalışmanın Amacı

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan vic-dioksim komplekslerinin olağanüstü stabilitesi ve eşsiz elektronik özellikleri bu grup bileşiklerin bilimsel bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. 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. Bu konu ile ilgili olarak yapılan literatür araştırması sonucu, bazı çalışmaların özeti aşağıda verilmiştir.

2.2. Literatür Özetleri

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

Özcan ve Mirzaoğlu (1988) yaptıkları çalışmada, anti-klorogliosim'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.

Aydoğdu ve ark. 2002 yılında yaptıkları bu çalışmada, anti-klorglioksim ve diklorglioksim; 1,2-O-benzal-4-aza-7-aminoheptan ile reaksiyona sokularak yeni glioksim ligantları sentezlenmiştir. Bu ligantların Ni(II) metal iyonu ile 1:2 oranında metal

kompleksleri izole edilmiştir. Bu komplekslerin elektriksel ve optik özelliklerini inceleyerek anorganik yarı iletken özelliğe sahip olduğunu göstermişlerdir.

Canpolat ve Kaya 2002 yılında yaptıkları çalışmada, 1,2-O-iso-propidien-4-aza-7-aminoheptan(RH_2) ve anti-klorogliooksimden çıkarak 1,2-dihidroksiimino-3,7-diazo-9,10-O-isopropildien dekan(LH_2) ligantını sentezlemişlerdir. Bu ligantın Ni(II), Co(II), Cu(II) ve UO_2(VI) tuzlarından metal kompleksleri izole edilerek yapıları açıklanmıştır. Canpolat ve Kaya tarafndan 2002 yılında yayınlanan bir diğer makalede, 1,2-O-α-metilbenzal-4-aza-7-amnoheptan(RH_2) ve anti-klorglioksimden çıkarak 1,2-dihidroimino-3,7-diaza-9,10-O-αmetilbenzaldekan(LH_2) ligantını sentezlemişlerdir. Bu ligantın Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) meatal iyonları ile metal kompleksleri izole edilmiştir. Cu(II) ve Ni(II) metalleriyle 1:2 oranında metal kompleksi oluştururken, Zn(II) ve Cd(II) ile 1:1 oranında metal kompleksi oluşturmuşlardır. Ligantın ve komplekslerinin yapıları IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR, mağnetik süseptibilite ölçümlerve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak aydınlatılmıştır.

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}HNMR, teknikleriyle aydınlatmışlardır.

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

Canpolat ve Kaya (2004) yaptıkları çalışmada, anti-klorogliooksim 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.

Köysal ve ark.(2004) 'de anti-klorglioksim ile benzilamini reaksiyona girdirerek anti-1-(benzilamino)glioksim ligantını sentezlemişlerdir. Ligantın yapısı elementel analiz, IR ve ^{1}H NMR teknikleriyle aydınlatılmıştır.

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.

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, hidroklorik asit, etanol, dietil eter, kloroform, n-hegzan, dimetilsülfoksit, $NiCI_2.6H_2O$, $CoCI_2.6H_2O$, $CuCI_2.6H_2O$, $CdCI_2.H_2O$, $ZnCI_2$,benzofenonhidrazon, Merck firmasından temin edilmiş ve yeniden saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

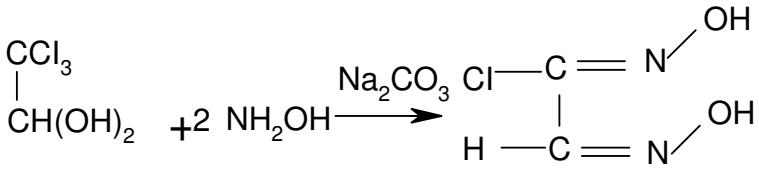
İnfrared Spektrofotometresi: Pye-Ünicam SP 1025,
^{1}HNMR Spektrometresi: Variam 400 MR
S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

13C-NMR Spektrometresi: Variam 400 MR
S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

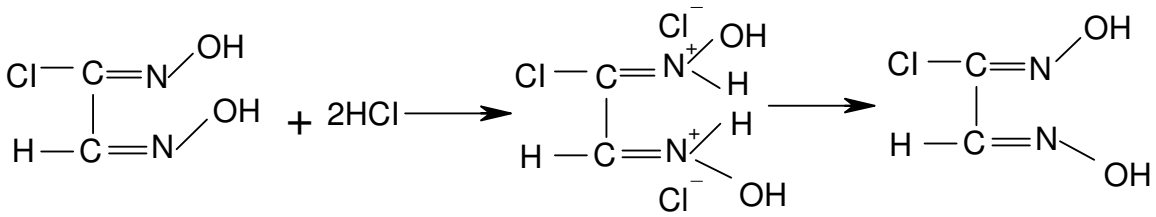
Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi SMP-20.

3.3. Ligantların ve Komplekslerinin Sentezi

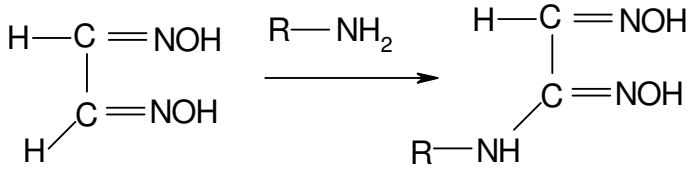
Bu çalışmada planladığımız *vic*-dioksim bileşiklerini ve komplekslerini sentezlemek için ilk olarak hidroksilaminhidroklorür, sodyum karbonat ve kloral hidrattan çıkarak amphi-klorglioksim elde edildi.



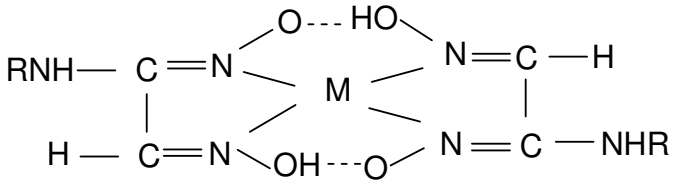
Daha sonra amphi-klorogliksimin,derişik HCI ile reaksiyonundan anti-klorogliksim elde edildi.



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

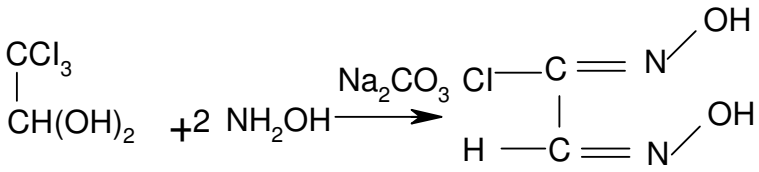


Sentezlenen ligantların geçiş metalleri ile kompleksleri elde edildi.



4.DENEYSEL BÖLÜM

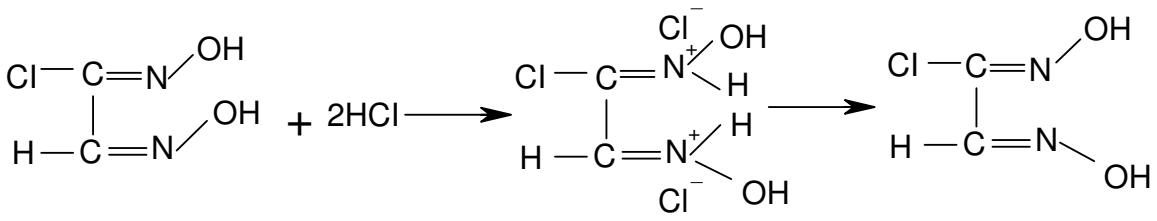
4.1. Klor-amphi-Glioksim Sentezi



Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Britzinger ve Titzman 1952, Grundmann ve ark. 1965). 63g.(0,9 mol) $NH_2OH.HCI$ 200 ml suda çözülür ve 48 g.(0,45 mol) Na_2CO_3 ile yavaş yavaş nötralleştirilir. Bu çözeltiye 50 g. kloralhidrat ilave edilip bir gece kendi haline bırakılır. Derişik çözeltide tabakalar halinde beyaz kristaller oluşur. Buz-tuz karışımı ile çözelti -15^oC 'ye kadar soğutulur sonra 54 g. NaOH 'ın 100 ml. sudaki çözeltisi damla damla mekanik karıştırıcıyla sürekli karıştırarak sıcaklığı -5^oC 'i aşmayacak şekilde ilave edilir. Soğutulan çözeltiye 32 ml %98 'lik H_2SO_4 damla damla sürekli karıştırılarak ilave edilir. Rengi sarı olan lapamsı kristaller bir gece dinlenmeye bırakılır. Oluşan madde trompta süzülürek kurutulur ve eter ile ekstrakte edilerek *amphi*-klorogliokSim eter fazına alınır. Eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde renksiz kristaller oluşur ve 60 ^oC civarında sudan tekrar kristallendirilir. Oluşan uzun parlak kristaller vakum desikatöründe kurutulur.

Verim:23g (%63), e.n.150^oC (Lit: 150^oC)

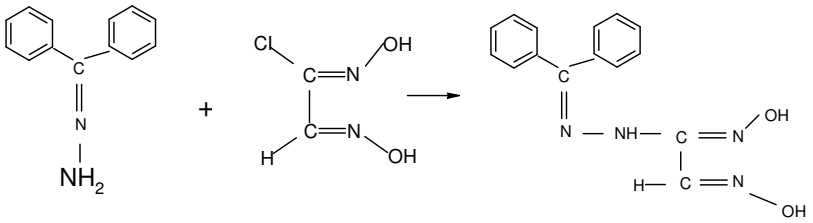
4.2. Anti-klorglioksim Sentezi



Literatürde bulunan bu madde aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır(Huorben ve Kaufman 1913, Steinkopf ve Jurgens 1911, Grundmann, C. 1965).

29,5 g *amphi*-klorglioksim 190 ml %36.5 'lik HCI de çözülür. Çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzülür ve kurutulur. Bu madde 169-171 ^{o}C de bozunmaktadır. (Lit: 169-171 ^{o}C)

4.3. Benzofenonhidrazonglioksim Sentezi



0,49 g (2,5 mmol) benzofenonhidrazon 10 mL etanolde çözüldü ve üzerine 0,3 g (2,5 mmol) anti-klorglioksimin 10 ml etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak ilave edildi. Karıştırma işlemine 1,5 saat devam edildi. Bu sırada ortamın pH 'sı 3,5-4'tür. KOH'in etanoldeki 0,1 M'lık çözeltisi ile pH 6,5-7 civarına yükseltildi. Karışımın üzerine saf su eklendiğinde yeşilimsi ürün çöktü Çöken ürün süzüldü, soğuk su ile yıkandı. Kurutulduktan sonra n-hegzan-etil asetat karışımı (1:2) kullanılarak kolanda saflaştırma işlemi yapıldı.

anti-benzofenonhidrazon DMSO, etilasetat,alkol, diklormetan ve asetonda çok çözünür, kloroform ve n-hegzanda az çözünür, suda çözünmez.

Verim: %64; e.n.165 ^{o}C

4.4. Kompleksinin Sentezi Benzofenonhidrazonglioksim Ni(II)

2,5 mmol (0,7 g) benzofenonhidrazonglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 1,25 mmol (0,3g.) $NiCI_2.6H_2O$ 'un 10 ml. sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH 'sı 5-5,5oluncaya kadar NaOH'ın etanoldeki 0,1 M'lık çözeltisi ilave edildi. Oluşan kırmızı çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

Kompleks; aseton ve diklormetanda iyi çözününmektedir. Etilasetat,n-hegzan, kloroform, alkol ve DMSO' da az çözünmektedir. Su da çözünmemektedir.

Verim: %72; e.n. >300 ^oC

4.5. Benzofenonhidrazonglioksim Cu(II) Kompleksinin Sentezi

2,5 mmol (0,7 g) benzofenonhidrazonglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 1,25 mmol (0,21g.) $CuCI_2.6H_2O$'un 10 ml. sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH 'sı 5,5-6 oluncaya kadar NaOH'ın etanoldeki 0,1 M'lık çözeltisi ilave edildi. Oluşan koyu yeşil çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

Kompleks; asetonda iyi çözünmektedir. DMSO, kloroform, n-hegzan, etilasetat, alkol ve diklormetanda az çözünmektedir. Suda çözünmemektedir.

Verim: %44; e.n. >300

4.6. Benzofenonhidrazonglioksim Co(II) Kompleksinin Sentezi

2,5 mmol (0,7 g) benzofenonhidrazonglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 1,25 mmol (0,3g.) $CoCI_2.6H_2O$ 'un 'un 10 ml. sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH 'sı 5,5-6 oluncaya kadar NaOH'ın etanoldeki 0,1 M'lık çözeltisi ilave edildi. Oluşan kahverengi çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

Kompleks; aseton ve diklormetanda iyi çözünmektedir. DMSO, kloroform, alkol, etilasetat'da az çözünmektedir. Suda çözünmemektedir.

Verim: % 65; e.n.>300 ^{o}C

4.7. Benzofenonhidrazonglioksim Cd(II) Kompleksinin Sentezi

2,5 mmol (0,7 g) benzofenonhidrazonglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 2,5 mmol (0,51g.) $CdCI_2.H_2O$ 'un 'un 10 ml. sudaki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH 'sı 5,5-6 oluncaya kadar NaOH'ın etanoldeki 0,1 M'lık çözeltisi ilave edildi. Oluşanl sarı çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

Kompleks; etilasetat, aseton, diklormetanda iyi çözünmektedir. DMSO, kloroform, n-hegzan ve alkolde az çözünmektedir. Suda çözünmemektedir.

Verim: %53; e.n. 124 ^{o}C

4.8. Benzofenonhidrazonglioksim Zn(II) Kompleksinin Sentezi

2,5 mmol (0,7 g) benzofenonhidrazonglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 2,5 mmol (0,51g.) $ZnCI_2$ 'un 'un 10 ml. etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH 'sı 5,5-6 oluncaya kadar NaOH'ın etanoldeki 0,1 M'lık çözeltisi ilave edildi. Oluşan sarı çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

Kompleks; asetonda iyi çözünmektedir. DMSO, kloroform,alkol ve diklormetanda az çözünmektedir. Etil asetat ve suda çözünmemektedir.

Verim: %65; e.n. >300

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan bir ligand ve bunlara ait 4 adet kompleks sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin spektroskopik özellikleri incelenerek yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Çıkış maddesi olan *anti*-klorglioksim literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. Bu maddenin erime noktası literatür bilgileri ile uyum içindedir. Daha sonra anti-klorglioksimin, benzofenonhidrazon ile reaksiyonundan; N-(benzofenonhidrazon glioksim (L^1H_2) sentezlenmiştir. Bu ligantın Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleksleri izole edilmiştir.

Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları deneysel kısımda verilen ^{1}H-NMR, IR, ^{13}C-NMR, ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatılmaya çalışıldı. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-MNR alınırken DMSO-d_6 kullanılmıştır. Çalışmada yeni sentezlenen yeni bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletlerinde alınmış, bu spektrumlarda ortaya çıkan titreşim bandları değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler katı halde olduklarınadan, IR spektrumları KBr disk ile kaydedilmiştir. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin IR spekrum değerleri Tablo I.'de verilmiş olup N-benzofenonhidrazonglioksimin IR spektrumu incelendiğinde, sübstitüe anilin bileşikleri için 3500-3400 cm^{-1} arasında beklenen NH_2 grubuna ait iki titreşim pikinin, oksim bileşiği oluşturması durumunda kaybolduğu ve NH 'a ait 3373 cm^{-1}' de ve oksim OH' larına ait 3283 cm^{-1}' de titreşim absorpsiyon bandlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Ayrıca oksim grubuna ait C=N ve N-O titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 1658 ve 960-1325 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Literatürde benzer oksim bileşikleri için N-H, O-H, C=N ve N-O gruplarına ait titreşim bandları sırasıyla 3460-3390, 3340-3230, 1660-1620 ve 970-930 cm^{-1} aralıklarında gözlendiği belirtilmektedir (Irez,1983; Uçan, 1991; Sevindir,1992; Macit,1996; Köysal, 2004). Sentezlenen bileşikler için gözlenen değerlerin bu değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir. Bileşiklere ait spektrumlarda dikkati çeken en önemli özellik, ligant ve komplekslerine ait benzer grupların titreşimlerine ait bantların çok az kaymalarla yerlerini muhafaza etmeleridir. Sentezlenen vic-Dioksim komplekslerinin spektrumlarında, ligandların spektrumunda gözlenmeyen OH….O gerilme titreşimlerinin 1710 -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, Kılıç ve ark., 2008).

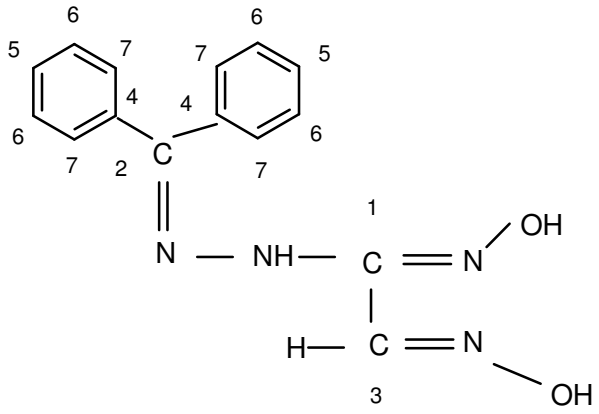
Komplekslerin IR spektrum değerleri incelendiğinde (Tablo I) N-H, C=N, N-O gruplarına ait titreşim absorpsiyon bandlarının da sırasıyla 3323-3415 cm^{-1}, 1582-1653 cm^{-1}, 930- 983 cm^{-1} değerleri arasında olduğu görülmektedir. Bu değerler benzer kompleksler için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Kurtoğlu ve Serin 2002, Gürsoy ve ark. 2000, Karataş ve Uçan 1998, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kılıç ve ark. 2008). Ligandlarda OH grubuna ait gerilme titreşimi 3283 cm^{-1} de gözlenirken, Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinde bu bandın kaybolması, 1748-1753 cm^{-1} civarında OH….O' a ait zayıf deformasyon bandlarının ortaya çıkması vic-Dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik bantlardır. Ligandta 3337 cm^{-1}'de gözlenen N-H pikinin komplekslerde de gözlenmesi N-H protonlarının ayrılmadığını ve 1658 cm^{-1}'de gözlenen C=N grubuna ait pikin komplekslerde 1582-1653 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinden N,N şelatı oluşturduğunu göstermektedir.

anti-benzofenonhidrazon, ve Ni(II) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumlarının kaydedilmesinde çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılmıştır. Liganda ait spektrum incelendiğinde (Şekil 7.1.), OH protonlarına ait 11.7 ve 10.5 ppm'lerde iki singletin gözlenmesi, bu grupların farklı çevrelere sahip olduklarını göstermektedir. Bu iki OH grubundan NH grubuna komşu olanı, daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. NH ve CH'a ait rezonans pikleri sırasıyla 8,42, 7,36 ppm'de singlet gözlenmektedir. değerlerinde gözlenmektedir. Ayrıca aromatik halka protonlarına ait rezonans pikleri iki aromatik halkada iki farklı tür elektron çevresine sahip proton olduğu için 7,7 ve 7,4' de iki ayrı pik gözlenmektedir.^{1}H-NMR değerleri, benzer bileşikleri için literatürde verilen değerlerle uyum göstermektedir (Bekaroğlu, 1978, İrez, 1983; Gül, 1983; Koçak, 1984; Ertaş, 1987; Sevindir, 1992; Uçan, 1993).

anti-benzofenonhidrazonglioksim ve Ni(II) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumlarının kaydedilmesinde çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılmıştır.

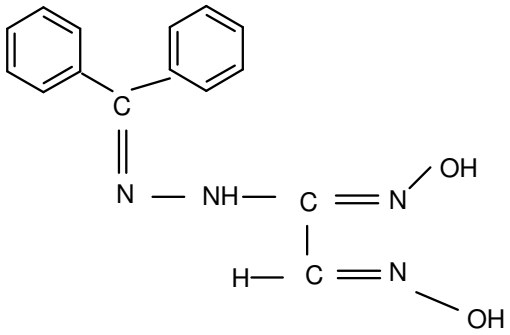
Basit oksim olarak ifade edilen mono oksimlerin –C=N-OH grubuna ait ^{13}CNMR pikleri 145-165 ppm arasında gözlenir (Silverstein, 1981, Gordon, 1984). Simetrik aminoglioksimler durumunda ise bu grup 140-155 ppm arasında rezonansa gelmektedir (Ertaş, 1987). amphi-yapısındaki oksim karbonlarının ise 145-155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

anti-benzofenonhidrazonglioksim bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde NH' a bağlı C'nun 147 ppm'de, iki aromatik halka arasındaki C'nun 145 ppm'de rezononsa girdiği gözlenmektedir. Ayrıca aşağıdaki Şekil 5.1'de numaralandırılmış C'lardan 3 numaralı C;141 ppm'de, 4,5,6,7 nolu C'lar da sırasıyla 132, 130, 128, 127 ppm'de rezonansa girmektedir.



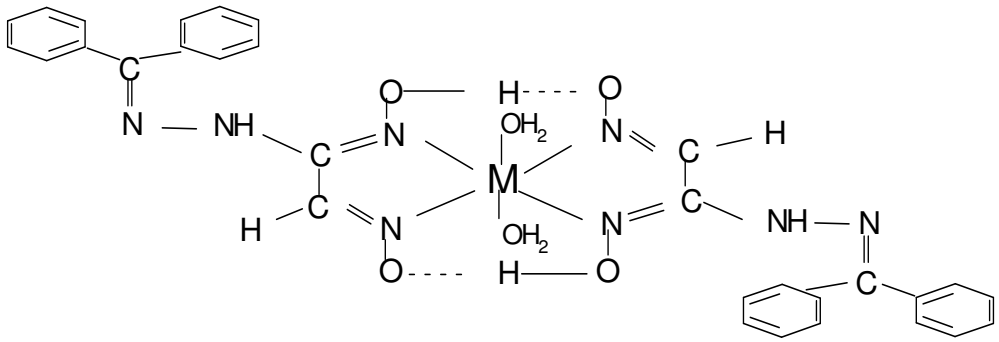
Şekil 5.1. anti-Benzofenonhidrazonglioksim

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



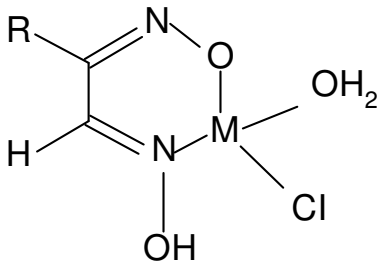
Şekil 5.2. anti-Benzofenonhidrazonglioksim

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



Şekil 5.3. anti-benzofenonhidrazonglioksim ligantının Ni, Cu ve Co komplekslerinin genel yapısı

M= Ni, Cu, Co



Şekil 5.4. anti-vic-Dioksimlerin tedrahedral yapıdaki kompleksleri

M= Zn, Cd

[1]H-NMR ve IR verileri incelendiğinde anti-benzofenonhidrazonglioksim bileşiğinin Ni ve Cu komplekslerinin kare düzlem; Co komplesinin oktahedral; Zn ve Cd komplekslerinin ise tedrahedral yapıda olduğu tahmin edilmektedir.

6. KAYNAKLAR

Abele E., Abele R. and Lukevies E., 2004, 'Pyrrole Oximes: Synthesis, Reactions and Biological Activity', Chemistry of Heterocyclic Compounds, 40, 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.

Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A.,Taş, E and Çukurovalı A.,2002, "Electrical and optical properties of newly synthesized glyoxime complexes", Solid State sciences., 4, 879-883.

Bekaroğlu, Ö., Sarıbasan S., Koray A.R., Nuber B., (1978), Weindenhammer K., Weıss J and Ziegler M. l., "The Crystal Structure of Tris(oxamideoxime)Cobalt(II) trichloride $Co(C_2H_6N_4O_2)_3Cl_3$", Acta Cryst.,B. 34, 3591.

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.

Bierlein, T. K., Lingafelter, E. C., 1951, "The Crystal Structure of Acetoxime", Acta Cryst., 4, 450.

Bordwell F.G and Ji G. Z., (1992, "Equilibrium Acidities and Homolytic Bonds Dissociation Energies of the H-O Bonds in Oximes and Amidoximes", J. Org. Chem., 57, 3019.

Burakevich, J. V., Lore, A. M. and Volpp, G.P., 1971,"Phenylglyoxime Seperation, Characterization and Structure of three Isomers", J. Org. Chem. 36, 1.

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.

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

Canpolat, E., and Kaya, M., 2002, "Synthesis and characterizatiaon of a vic-dioxime derivative and investigation of its complexes wıth Ni(II),Co(II),Cu(II) ve UO_2(VI) metals" , J. Coord. Chem., 55, 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.

Carlos, D.D., David. A., 1972, "Oximes as Accelators for the Amine Curing of Epoxy Resins", Amer. Pat. N: 370 34 97 [Chem. Abs. 78, 30843e, 1973]

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

Deveci, M.A., Hosseinzadeh, A., and İrez, G., 1991, "Synthesis of Four New Substituted Bis(diaminoglyoximes) and Their Complexes With Some Transition Metals", Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem., 21, 1073

Deveci, M.A. and İrez, G., 1994, "Derivatives of Dithiooxamides, Synthesis of Their Ni(II), Co(II), Cu(II) Complexes and İnvestigation of Their Structure", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 24(10), 1763.

Ertaş, M., Koray, R., Bekaroğlu, Ö. 1987, "A Novel Dithioferrocenophone with a vic-Dioxime Moiethy in the Bridging Chain", J. Organometal 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. Organometal Chem., 335, 105-108.

Godycki, E. ve Rundle, R. E., 1953, Acta,Cryst., 6. 478.

Goedken, V. L., Peng, S., 1973. J. Coord. 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., Bekaroğlu, Ö. 1981, "The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of some New α-Dioximes", Synth. React. İnorg. Met.–Org. Chem., 11, 621-631.

Gök, Y., 1981, "Yeni α-dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi" , Doktora Tezi, K.T.Ü, Trabzon.

Gök, Y and Demiebaş, A., 1989, "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9 Tetrahydrocyclododecine", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 19, 681

Grundmann, C. And Grunger, P., 1971, "The Nitrile Oxides", p. 160, Springer Verlag, New York

Grundmann, C., Mini, V., Dean, J.M. and Frommeld, H. D., 1965, "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 Chem., 25, 474-477.

Hauser, C.R., and Hoffenberg, D.S., 1955, "Formation of certain mesityl ketoximes from ketimines", J. Am. Chem. Soc., 77, 4885.

Huorben, J. And Kaufmann, H., 1913, "Uber chlorglyoxime, oxime derivate des oxalylchlorids und oxalsaure-halbchlorids und über cyan-formyl-chloryidoxim", Ber., 46, 2821.

İrez, G ve Bekaroğlu, Ö.,1983, "The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diamoglyoxime", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 13(6), 781.

Jones, M.E.B., Thornton, D.A., and Webb, R.F., 1961, "Metal-Containing Polymers The Preparetion of Bis(1,2-dioximes)", Macromol. Chem., 49, 62.

Karataş, İ. and İrez, G., 1993, "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II)ve Cu(II) Salts", Macromolecular Reports, A30, 241

Karataş, İ., and Uçan İ., 1998, "The Synthesıs of Biphenylglyoxime and Bis(phenylglyoxıme) and Their Complexes With Cu(II), Ni(II) and Co(II)", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 28(3), 383-391.

Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., and Bedük, A.D., 1991, "The Synthesis of Some New Bis(1,2-dioxime) and Their Some Polymeric Metal Complex", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 21, 1031.

Karataş, İ., Tüzün, C., 1989, "Terephthalohydroximoyl Chloride", Org. Prep. Proced. Int., 21, 517.

Karataş, İ., Uçan, H.İ and İrez, G., 1992,"Synthesis of Some Substiteted Bis(*vic*- dioxime) and Their Polymeric Metal Complex", Chim. Acta Turcica, 20, 167.

Keeney, M.E., Asare, K.O. 1984, "Transition Metal Hydroxyoxime Complexes", Coord. Chem. Rev., 59, 141.

Kılıç, A., Tas, E., Yılmaz, İ. 2008, "Synthesis, Specktoscopic and Redox Properties of the monoculer Ni^{II}, Ni^{II} $(BPh_2)_2$ containing (B-C) Bond and Trinuclear Cu^{II}- Ni^{II}- Cu^{II} Type-Metal Complexes of N,N'-(4-Amino-1-Benzyl Piperidine)-glyoxime", J., Chem. Sci., 121(1), 43-45

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", Analytic Chimica Acta, 70, 65.

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.

Meyer, R.J., Erich Pietsch, E.H., Kotowski, A., 1969, "Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie", Verlag Chemie, weinheim., 2, 57.

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

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 Chem., 27, 557-561.

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.

Pfeiffer, P., 1930, "Die Konstitution des Dimethylglyoxim-nickels", Ber., 63, 1811.

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.

Rheinboldt, H. Und Schmitz-Dumont, O., 1925 "Über die Reactionsweisen des Nitrosylchlorids", Ann. Chem., 444, 113.

Sarıbasan, S., 1975, "Diaminoglioksim ile Bazı Transition Metallerinin Değişik Gaz Atmosferindeki Reaksiyonları ve Kompleks Formasyonu", Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.

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.,1966, "Alkylcobaloximes and their relation to Alkycobalamines", J. Am. Chem. Soc., 88,3738

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

Serin, S., and Bekaroğlu, Ö., 1983," The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydoximino)-Imidazoline", Z. Anorgem. Allg. Chem., 496, 197.

Sevindir, H.C. ve Mirzaoğlu, R.,1992, "Synthesis and Complex Formation of Four. New Unsymmetrical Vic-dioximes", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 22(6), 851.

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

Smith, P.A.S., 1963, In Moleculer Rearrangements, Edited by De Mayo.,P, Wiley.,John and Sons, New York.,N.Y.,Chap.8.

Smith, P.A.S., 1966."The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol II, P,19-68, New York.

Steinkopf, W., and Furgens, B., 1952,"Über Hydroxamsaurechloride", J. Proc. Chem., 83, 346.

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.

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

Uçan, H.I. and Mirzaoğlu,R., 1990."Synthesis and Complexes Formation of six new unsimetrical vic-dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437-449.

Uçan, H.I., and Karataş I., 1991, 'The Synthesıs of Five New Bis(Aminophenylglyoxime) and Their Polimeric Complexes With Cu(II), Ni(II) and Co(II)', Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 21, 1083-1091.

Uçan, H.İ ve Karataş İ., 1993, "Synthesis of Six New Substituted Aminomethylglyoximes and some of Their Transition Metal Complexes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 23(10),1781.

Ungnade, H. E., Fritz, B., and Kissinger, L. W., 1963, "Structure and Physical Properties of Glyoximes", Tetrahedron, 19,235.

Weiland, H., 1907, "Über Acethydroxamsaurechlorid", Ber., 40, 1667.

7. EKLER

Bu bölümde sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikler özellikleri, elementel analiz sonuçları, IR değerleri, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR değerleri verilmiştir.

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

II. Tablo-II Ligandın ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri

III. Şekil 7.1. anti-benzofenonhidrazonglioksim ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

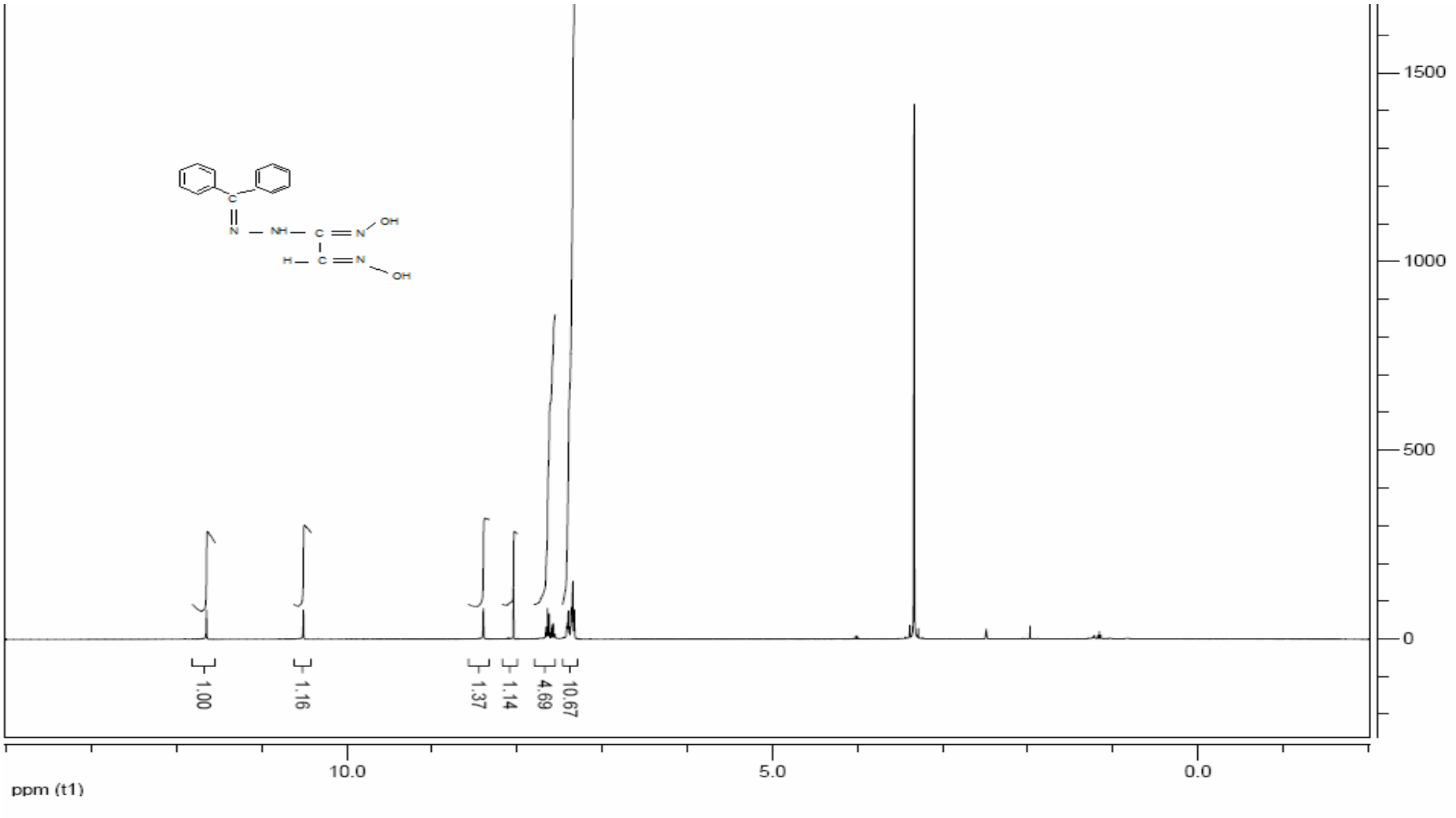
IV. Şekil 7.2. anti-benzofenonhidrazonglioksim ligandının ^{13}C-NMR spektrumu

Tablo 7.1. Ligandın ve Komplekslerin Karekteristik I.R. Bandları

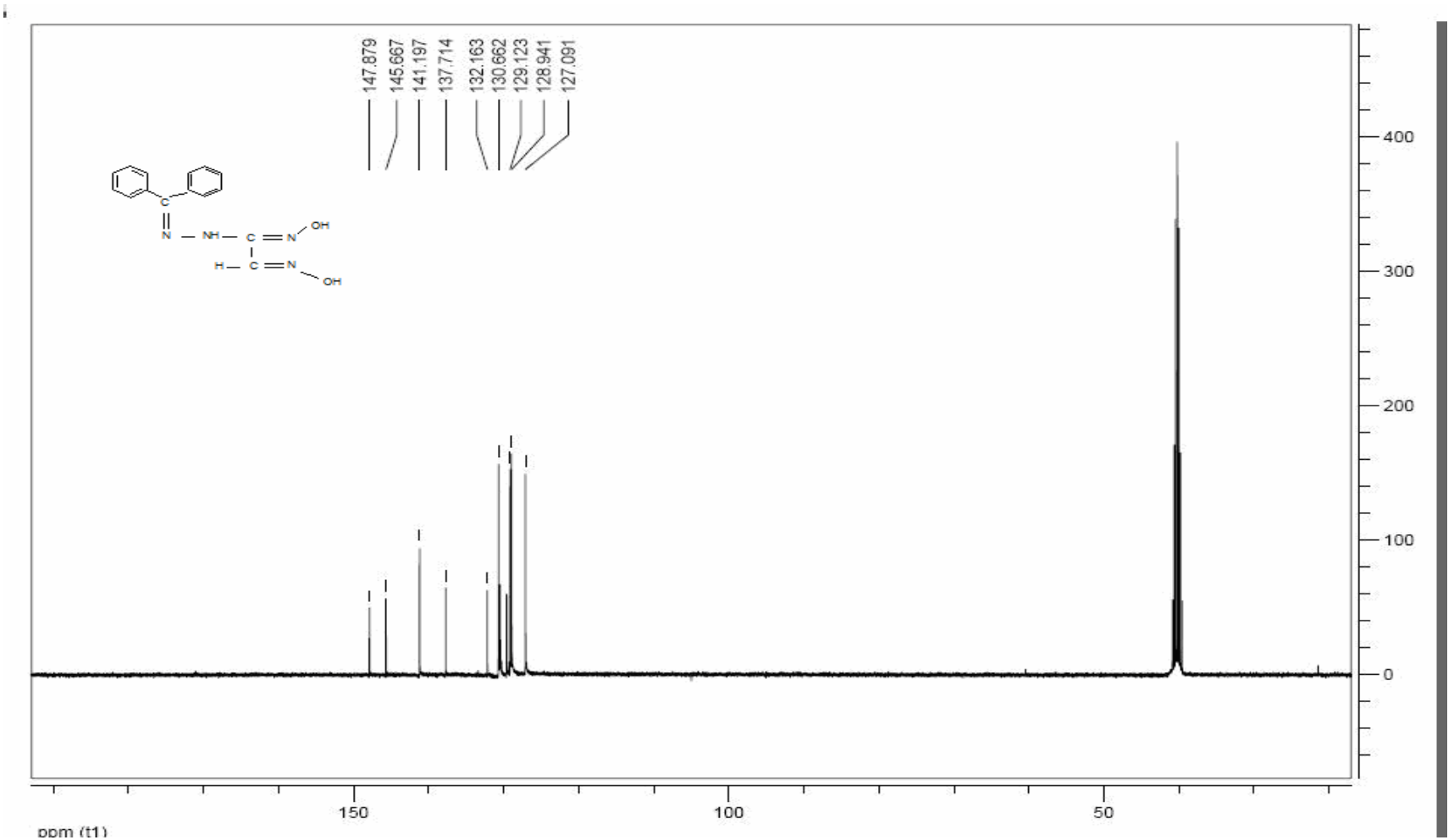
Bileşik	NH	OH	O…H-O	C=N	N-O	Ar-H
L^1H_2	3337	3283	-	1658	960-1325	3122
$[(L^1H)_2Ni]$	3318	-	1725	1595	978-1319	3045
$[(L^1H)_2Co.2H_2O]$	3400	-	1740	1611	980-1325	3060
$[(L^1H)CI(H_2O)Zn]$	3333	3323	-	1623	982-1320	
$[(L^1H)CI(H_2O)Cd]$	3415	3338	-	1653	976-1330	3061
$[(L^1H)_2Cu]$	3407	3330	1753	1630	930-1330	3061

Tablo 7.2. Ligandın ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik	M.A. (g/mol)	Rengi	E.N. (°C)	Verim (%)
L^1H_2	274	Açık yeşil	165	64
$[(L^1H)_2Ni]$	620	Kırmızı	>300	72
$[(L^1H)_2Co.2H_2O]$	656	Kahverengi	>300	65
$[(L^1H)CI(H_2O)Zn]$	399	Sarı	>300	65
$[(L^1H)CI(H_2O)Cd]$	446	Sarı	124	53
$[(L^1H)_2Cu]$	444	Yeşil	>300	44



Şekil 7.1. anti-benzofenonhidrazonglioksim ligandının ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.2. anti-benzofenonhidrazonglioksim ligandının ^{13}C-NMR spektrumu