T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ *vic*-DİOKSİM LİGANDLARININ SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

AYTEK YILMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA, 2009

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ *vic*-DİOKSİM LİGANDLARININ SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

AYTEK YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, …… tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Emine ÖZCAN

(Danışman)

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

(üye)

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

(üye)

ÖZET

YENİ *vic*-DİOKSİM LİGANDLARININ SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Aytek YILMAZ

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine ÖZCAN
2009, 63 sayfa

Juri:

Prof. Dr. Emine ÖZCAN (Danışman)

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN (Üye)

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ (Üye)

Bu çalışmada *vic*-dioksim türevlerinden anti-benzilaminoglioksim ve *anti*-1-benzilpiperazinglioksim, benzilamin ve 1-benzilpiperazinin *anti*-klorglioksim ile reaksiyona çıkarak sentezlendi ve anti-benzilaminoglioksimin Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) iyonları ile kompleksleri izole edildi ve yapıları IR spektroskopisiyle aydınlatılmıştır. *anti*–1-benzilpiperazinglioksimin ise Ni(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları ile kompleksleri izole edildi. Bu ligandın yapısı ^{1}H-NMR, elementel analiz ve IR teknikleriyle, komplekslerin yapısı ise elementel analiz ve IR teknikleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca literatürde yer almayan *anti*-1-benzilpiperazin fenilglioksim; 1-benzilpiperazin ve klorofenilglioksimden çıkılarak sentezlenmiştir. Bu ligandın da Ni(II), Cu(II), Co(II) iyonları ile kompleksleri izole edilmiştir. İlk defa sentezlenen ligandın yapısı; elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve DEPT tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. Komplekslerin yapısı ise elementel analiz ve IR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Komplekslerin çözünürlükleri yeterli olmadığı için yapı analizinde diğer teknikler kullanılamamıştır.

Anahtar Kelimeler: vic-dioksim, benzilaminoglioksim, *anti*-1-benzilpiperazin glioksim, 1-benzilpiperazin fenilglioksim, metal kompleks.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL *vic*-DIOXIMES LIGANDS AND SOME OF THEIRS METAL COMPLEXES

Aytek YILMAZ

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Emine ÖZCAN
2009, 63 pages

Jury:
Prof. Dr. Emine ÖZCAN (Supervisor)

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN (Member)

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ (Member)

In this study *anti*-benzylaminoglyoxime and *anti*–1-benzylpiperazine glyoxime which are derivatives of vic-dioximes were synthesized by the reaction of benzylamine and 1-benzylpiperazine with *anti*-choloroglyoxime and Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) complexes of *anti*-benzylaminoglyoxime were synthesized and their structures were determined with IR spectroscopy. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) complexes of *anti*–1-benzylpiperazineglyoxime were synthesized. This ligand's structure was determined with ^{1}H-NMR, elemental analyses and IR. Its complexes structures were determined with elemental analyses and IR spectroscopy and *anti*-1-benzylpiperazine phenylglyoxime was synthesized firstly by the reaction of cholorophenylglyoxime with benzylamine. Its Ni(II), Cu(II), Co(II), complexes were synthesized. This ligand's structure was determined with elemental analyses, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and DEPT methods. Its complexes' structures were determined with elemental analyses and IR spectroscopy and its not possible to use other techniques for structural analyses because of their low solubilities.

Key Words: Vic-dioxime, benzylaminoglyoxime, *anti*–1-benzylpiperazine glyoxime, 1-benzylpiperazine phenylglioxime, 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.

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'ye ve Bilge TANER'e teşekkür ederim. IR analizlerimin yapılamasını sağlayan yüksek lisans arkadaşım Hakan DUMRUL'a, Öğretim Görevlisi Fatih SEVGİ hocama ve tezin düzenlenmesinde yardımını esirgemeyen laborant Mustafa KUL'a teşekkürü bir borç bilirim.

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 anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Aytek YILMAZ

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iii**

ABSTRACT ..... **iv**

TEŞEKKÜR ..... **v**

İÇİNDEKİLER..... **vi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. OKSİMLER VE ÖZELLİKLERİ **2**

1.2. OKSİMLERİN ELDE EDİLİŞ METOTLARI **11**

1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan **11**

1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden **11**

1.2.3. Nitrosolama yolu ile **12**

1.2.4. Kloralhidrat ile hidroksil amin reaksiyonundan **12**

1.2.5.Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla **12**

1.2.6. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden **13**

1.3. OKSİMLERİN REAKSİYONLARI **13**

1.3.1. Asitlerin Etkisi **13**

1.3.2. Isı ve Işık Etkisi **14**

1.3.3. Oksimlerin İndirgenmesi **14**

1.3.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi **15**

1.3.5. Beckmann çevrimi **15**

1.3.6. Oksimlerin Diazonyum Kenetleme Reaksiyonu **16**

1.4. OKSİMLERİN LİGAND VE KOMPLEKSLERİ..... **16**

1.4.1. Monooksimler **18**

1.4.1.1. Karboniloksimler **18**

1.4.1.2.Nitrozofenoller……**19**

1.4.1.3.İminoksimler……...**20**

1.4.1.4.Pridinoksimler……**20**

1.4.1.5.Hidroksioksimler……**21**

1.4.2.Dioksimler.....**21**

1.4.2.1.Halkalı dioksimler……...**22**

1.4.2.2.Halkalı olmayan dioksimler……**22**

1.5. OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ **23**

1.5.1.UV-VİS ÖZELLİKLERİ……...**23**

1.5.2.INFRARED (IR) ÖZELLİKLERİ……**24**

1.5.3.^{1}H-NMR ÖZELLİKLERİ……..**25**

1.5.4.^{13}C-NMR ÖZELLİKLERİ……....**26**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 27

2.1. Çalışmanın Amacı..... **27**

2.2. Literatür Özetleri..... **27**

3. MATERYAL VE METOD 32

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler..... **32**

3.2. Kullanılan Cihazlar..... **32**

3.3. Ligantların ve Komplekslerinin Sentezi **33**

4. DENEYSEL BÖLÜM..... 35

4.1.1. *amphi*-Klorogloksim Sentezi..... **35**

4.1.2. *anti*-klorogloksim Sentezi..... **36**

4.1.3. Benzilaminogloksim Sentezi ($L^{1}H_{2}$)..... **36**

4.1.4. Benzilaminogloksim Ni(II) Kompleksinin Sentezi [$(L^{1}H)_{2}Ni$]..... **37**

4.1.5. Benzilaminogloksim Co(II) Kompleksinin Sentezi [$(L^{1}H)_{2}Co$]..... **37**

4.1.6. Benzilaminoglioksim Cd(II) Kompleksinin Sentezi [$(L^1H)_2Cd$]..... **38**

4.1.7. Benzilaminoglioksim Zn(II) Kompleksinin Sentezi [$(L^1H)_2Zn$] **38**

4.1.8. *anti*-1-Benzilpiperazinglioksim Sentezi (L^2H_2)……**39**

4.1.9. *anti*-1-Benzilpiperazinglioksim Ni(II) Sentezi [$(L^2H)_2Ni$].....**39**

4.1.10. *anti*-1-Benzilpiperazinglioksim Cu(II) Sentezi [$(L^2H)_2Cu$].....**40**

4.1.11. *anti*-1-Benzilpiperazinglioksim Co(II) Sentezi [$(L^2H)_2Co$].....**41**

4.1.12.İsonitrosoasetofenon Sentezi…….....**41**

4.1.13. Fenilglioksim Sentezi…….. .....**42**

4.1.14. Klorofenilglioksim Sentezi……. **43**

4.1.15. 1-Benzilpiperazinfenilglioksim Sentezi (L^3H_2) **44**

4.1.16. 1-Benzilpiperazinfenilglioksim Ni(II) Sentezi [$(L^3H)_2Ni$] **45**

4.1.17. 1-Benzilpiperazinfenilglioksim Cu(II) Sentezi [$(L^3H)_2Cu$] **45**

4.1.18. 1-Benzilpiperazinfenilglioksim Co(II) Sentezi [$(L^3H)_2Co$] **46**

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 47

6. KAYNAKLAR 50

ÖZGEÇMİŞ 56

EKLER.....**57**

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 birçok 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. Birçok hidroksioksim (Akiba ve Freisher 1982**,** Calligaro 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. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü aşağıda verilmiştir**.**



(monooksim) (Dioksim)

Normal sübstitüe oksimler, nitronlar gibi ileri sınıf olarak bilinirler. Chemical Abstract'larda hipotetik bileşiklerin türevi olarak adlandırılır ki, bunlara "nitron" denir, bunlar nitro adları altında sıralanır($CH_2=NH^+-O^-$). Karbondaki sübstitüentler (α-), azottaki sübstitüentler (N-), "α,α-difenil-N-metil nitron"[$(C_6H_5)_2C=N^+(CH_3)-O^-$] gibi gösterilir.

Oksimlerde (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R veya R'(R ve R', alkil, aril, v.b) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür.

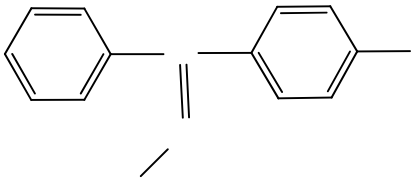
Basit oksimlerin geometrik izomeri *syn*- ve *anti*- örnekleri ile gösterilir. Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğunda konfigürasyon *anti*- formundadır. (Şekil 1.1).



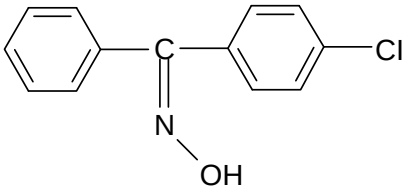
syn-benzaldoksim *anti*-benzaldoksim

Şekil 1.1. Benzaldoksimin Geometrik İzomerleri

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



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

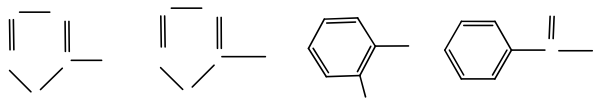


anti- fenil p-klorofenil ketoksim
veya
syn- p-klorofenil fenil ketoksim

Şekil 1.2. Ketoksimlerde geometrik izomeri

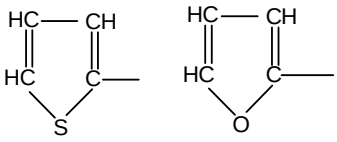
Basit monooksimlerin *syn*- ve *anti*- izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri aynı çözücüde 0,5-5 kcal/mol arasında değişmektedir, bu fark oksimin molekül yapısına ve kullanılan çözücünün dielektrik sabitine bağlı olarak değişiklik gösterir (Smith 1966).

Basit monooksimlerde *syn*- ve *anti*- izomerlerinin oluşmasında aldehit veya keton bileşiğine bağlı olan R- gruplarınında etkisi vardır. Bir fenil ketonundan(C_6H_5-CO-R) oksimlerin hazırlanmasında, R bir CH_3 grubu ise ketoksim ürünü olarak *syn*-metil izomeri fazla miktarda oluşur. Fakat R bir $–CH_2CO_2H$ grubu ise ürün olarak *anti*-karboksilliasit izomeri fazla miktarda oluşur. Ketoksim türevleri hazırlanırken *anti*- izomerlerinin oluşması şu sıraya göre artar.

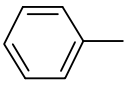


Aldehitlerden oksim türevleri hazırlanırken R- gruplarına göre *syn*- ve *anti*- izomerleri oluşma oranı değişir. Aldoksim türevleri hazırlanırken *anti*- izomerlerinin oluşması şu sıraya göre artar.

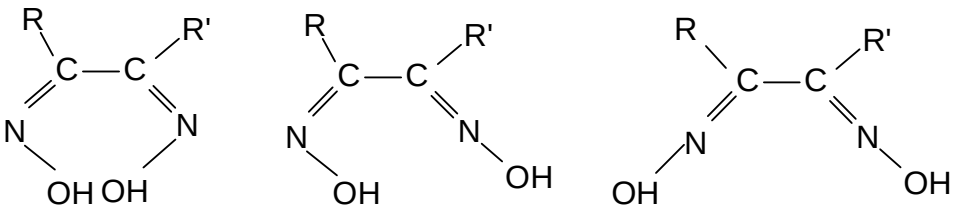
$-CH_3$ $-C_{15}H_{31}$



$-CH=CH-CO_2H$

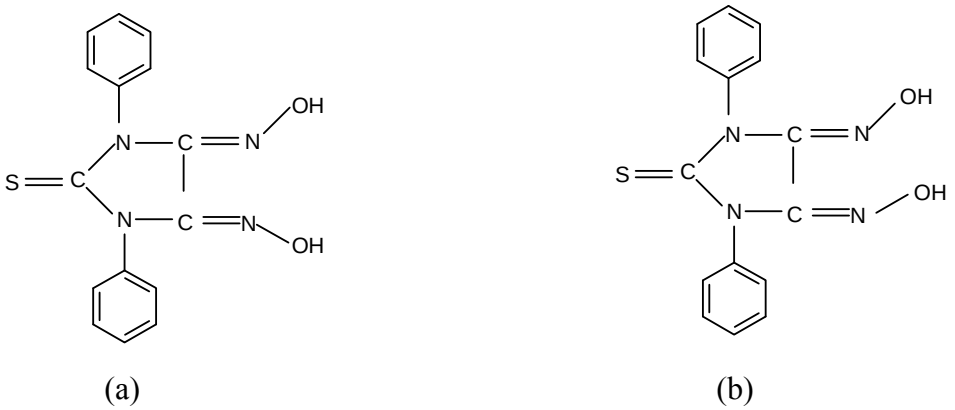


vic-Dioksimlerin izomerleri ise, komşu C=N grubundaki iki OH'ın birbirinin pozisyonlarına göre *syn*-, *amph*i- ve *anti*- şeklinde kullanılmaktadır (Patai 1970). (Şekil 1.3).



Şekil.1.3. *vic*-dioksimlerde geometrik izomeri

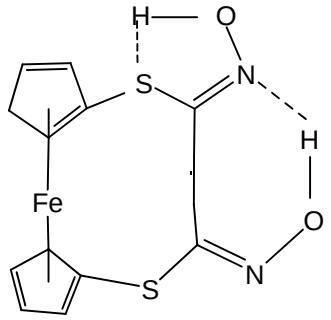
Genellikle *vic*-dioksim konfigürasyonlarında *anti*- formu *amphi*- formuna nazaran daha düşük enerjili yani daha kararlıdır. Aynı zamanda *anti*- formlarının erime noktası *amphi*- ve *syn*- formlarına nazaran daha yüksektir. Ancak bunun istisnaları da vardır ve bununla ilgili bir örnek Şekil 1.4'de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



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

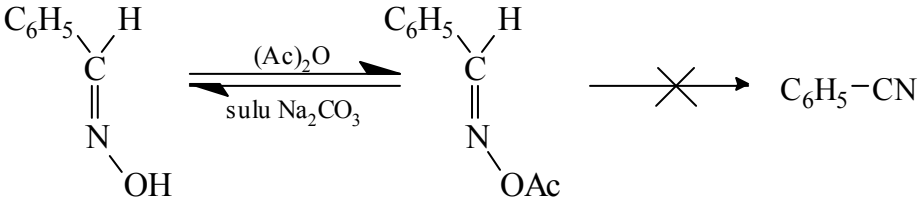
vic-Dioksim izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri de yapıya bağlı olarak değişir ve genellikle düşüktür. Bu yüzden bunları birbirinden ayırmak güç olmakla beraber, günümüzde gelişen ayırma teknikleriyle, birçoğunu ayırmak mümkün olmaktadır. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde, genellikle, en kararlı olan *anti*-formu izole edilebilmiştir. Diğer

taraftan ditioferrosenopen grubu ihtiva eden *vic*-dioksimlerde, azot üzerinde hidrojen köprüsünün oluşması nedeniyle, altılı bir halka, *amphi*- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken Şekil. 1.5., eser miktarda *anti*-formuna rastlanmıştır. Nitekim bu bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanı sıra D_2O ile kaybolan 13.28 ppm' deki(OH) protonu, *amphi*- izomeri için karakteristiktir.

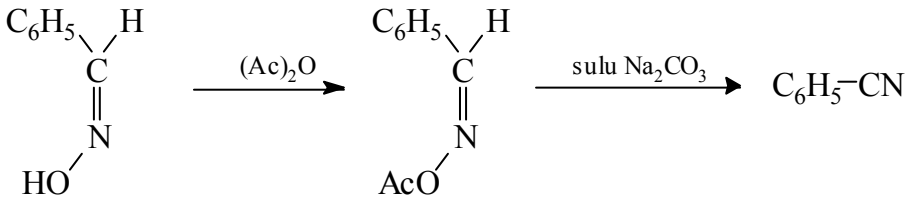


Şekil.1.5. 1,4-Ditio–2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1)ferrosenopen'in *amphi* formu.

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. *syn*-Benzaldoksimin açillenmesiyle elde edilen açil türevi zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen Şekil 1.6, anti- izomerinin açil türevi nitril oluşturur (Şekil 1.7).

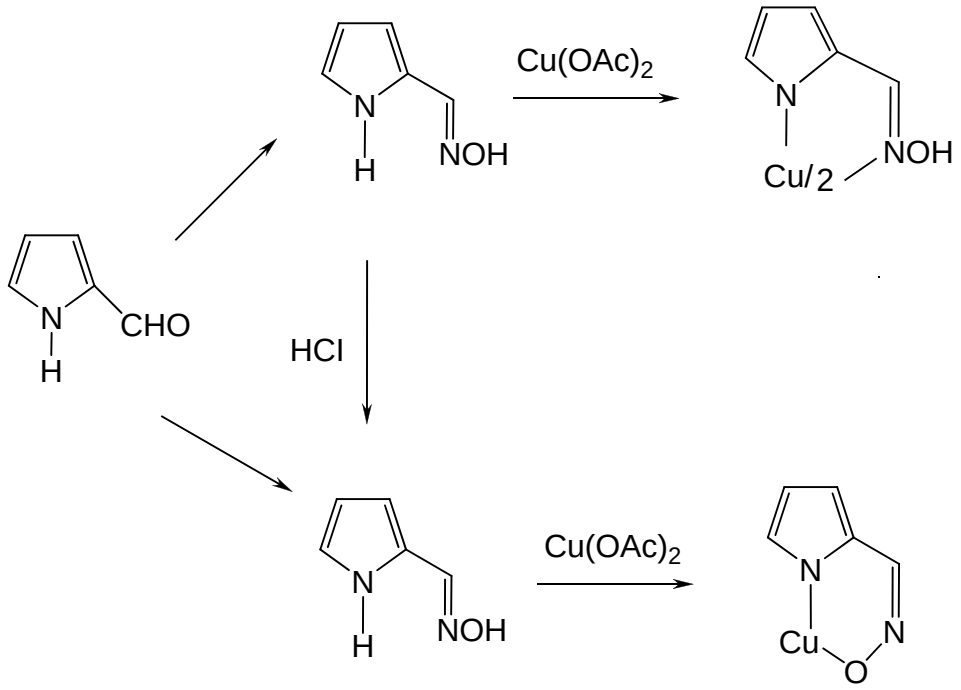


Şekil 1.6. *syn*-Benzaldoksimin açilleme reaksiyonu



Şekil 1.7. *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 ve ark. 2004).



Şekil 1.8. 2-pirolkarbaldehit oksim sentezi

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddeler olup, suda çok az çözünürler. Küçük molekül ağırlıklı olanlar dikkate değer derecede uçucudurlar. O-metil gruplu oksimler daha düşük erime ve kaynama noktasına sahiptirler. Nitronlar ise genellikle daha az uçucu, erime noktaları yüksek ve polar olmayan çözücülerde, oksijenli sübstitüe izomerlerden daha az çözünürler (yüksek dipolmomentli =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	**Erime Noktası(^oC)**	**Kaynama Noktası(^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.

Basit oksim adı verilen mono-oksimlerin pK_a değerleri 10–12 arasındadır. Dioksimler ise mono oksimlere göre dikkate değer derecede asidik olup, bunların pK_a değerleri 7–10 arasında değişir. Bazı dioksimlerin sulu ortamadaki pK_a değerleri Tablo1.1.2 de görülmektedir (Smith1966).

Tablo1.1.2. Bazı Oksimlerin pK_a Değerleri

Bileşik	pK_a
Dihidroksiglioksim	6.81
Difenilglioksim	8.50
Glioksim	8.88
Dimetilglioksim	10.14

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

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

Tablo1.1.3. Bazı Mono Oksimlerin Sulu Ortamda pK_a Değerleri

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

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

Karbon-Azot çift bağının uzunluğu 1,29–1,31 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).

Tablo.1.1.4. Oksimlerde Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları

Bileşik	Bağ Uzunluğu(A^o)		Bağ Açısı(^{o})
	C=N	N-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

	Bağ uzunluğu(A^o)			
Bileşik	M-N	C=N	N-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 oluşması H·····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).

Cottrell (1959) , bir molekülün bağ enerjisi molekülün atomlarına bölünmesi için gerekli olan enerji olarak tanımlamıştır. Bu araştırıcı molekülün parçalanmasıyla ortaya çıkan atomların ideal gaz yasalarına uyduğunu varsayarak 298.16 ^oK standart sıcaklık kabul edip, birçok bileşiğin oluşum ısılarını hesaplamıştır. Bazı bağ enerjileri Tablo 1.1.6 de Kcal/mol olarak verilmiştir (Smith 1966).

Tablo 1.1.6. Bazı Oksim Bileşiklerinin Bağ Enerjileri

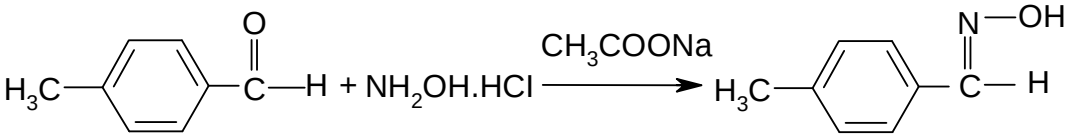
	Tek bağ (Kcal/mol)	Çift bağ (Kcal/mol)	Üçlü bağ (Kcal/mol)
C-C	82.70	145.80	200
C-O	85.50	179	
C-N	72.80	147	212.40
N-N	39	101	225.80

1.2. Oksimlerin Eldesi

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

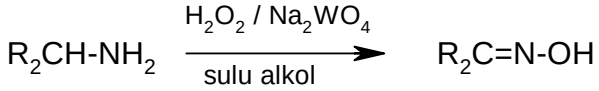
1.2.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksil Aminle Reaksiyonundan

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



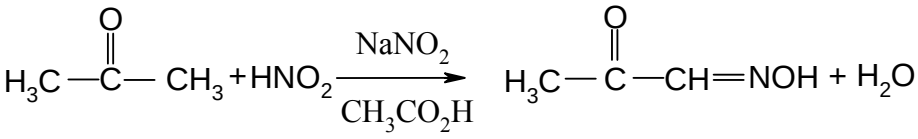
1.2.2. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden

Primer aminler, sodyum tungstad varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verir (Smith 1966).



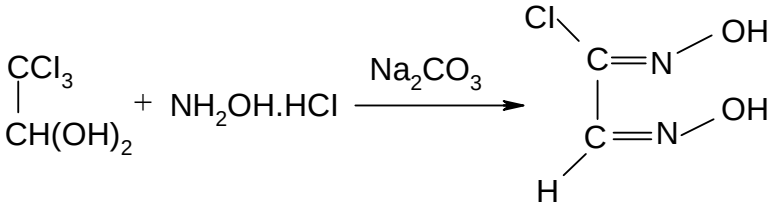
1.2.3. Nitrosolama Metodu İle

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



1.2.4. Kloral Hidrat İle Hidroksilaminin Reaksiyonundan

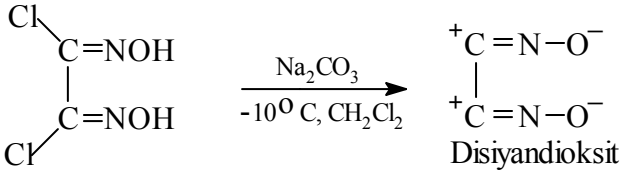
Bu metodla *vic*-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorоglioksimler elde edilir (Britzinger ve Titzmann 1952).



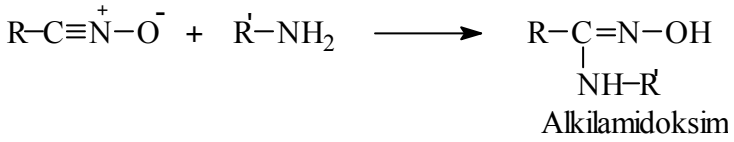
Kloral hidrat klorоglioksim

1.2.5. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yoldur. Disiyan-di-N-oksit; diklorоglioksimin 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).



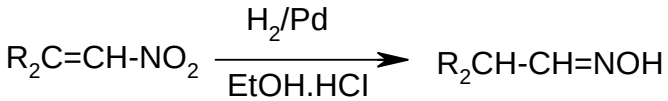
Disiyandioksit



Alkilamidoksim

1.2.6. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Alifatik nitro bileşiklerinin H_2/Pt katalizörü ile etanol ve HCl varlığında indirgenmesinden oksimler elde edilir (Smith 1966).

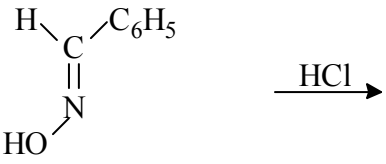


(%70-80)

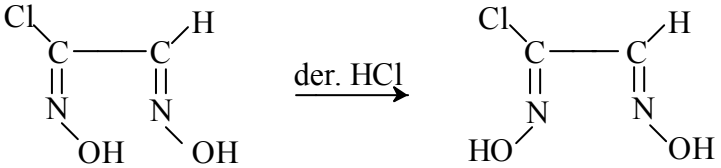
1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

1.3.1. Asitlerin Etkisi

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



syn-benzaldoksim *anti*-benzaldoksim



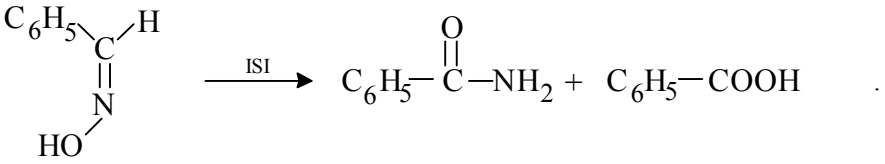
amfi-klorogliоksim *anti*-klorogliоksim

1.3.2. Isı ve Işık Etkisi

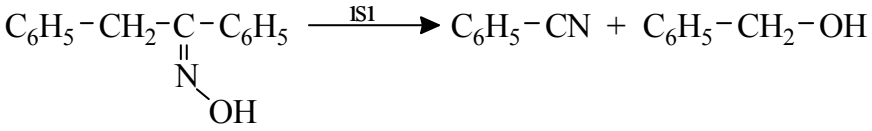
Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelir. Örneğin benzofenon oksim ısı tesiriyle bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon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

$$(C_6H_5)_2C = NOH \xrightarrow{160\text{-}185^oC} (C_6H_5)_2C = O + (C_6H_5)_2C = NH + N_2 + H_2O$$

anti-benzaldoksim ise benzamit ve benzoik asite ayrışır.

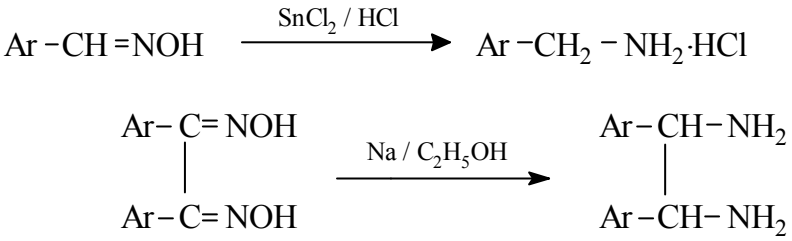


Oksimin yapısında α-hidrojenleri varlığında ise bozunma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur.



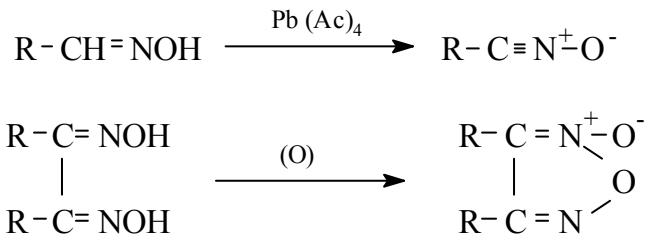
1.3.3. Oksimlerin İndirgenmesi

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



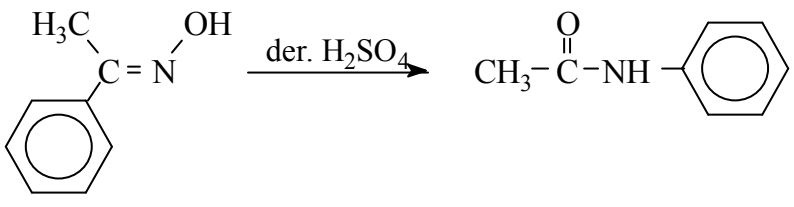
1.3.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi

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



1.3.5. Beckmann Çevrimi

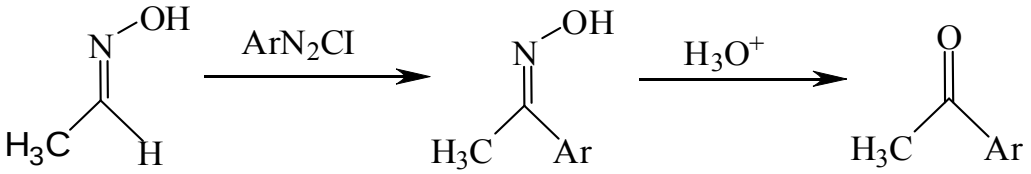
Oksimlerin, katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe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



1.3.6. Oksimlerin Diazonyum Tuzları ile Kenetleme Reaksiyonu

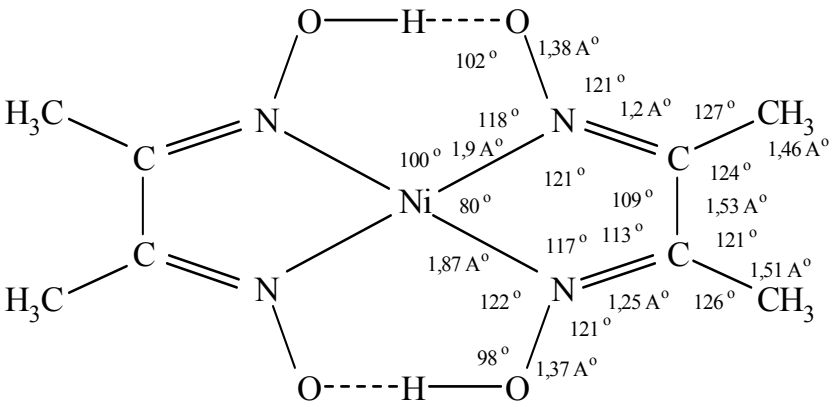
Diazonyum bileşikleri bazik karakterde olup, oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Bakır bileşikleri varlığında aldoksim hidrojeni diazo bileşiğinin aril grubu ile yerdeğiştirerek serbest radikal reaksiyonu şeklinde cereyan eder (Smith 1966).

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



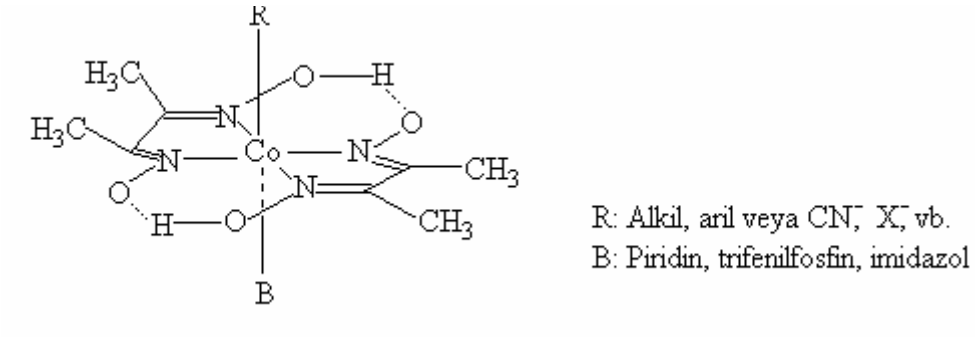
1.4. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri

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 Nikel dimetilglioksim 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.

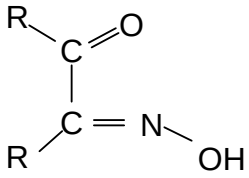
α-Dioksimlerin Nikel(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Nikel(II) 'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur. α-dioksimler Nikel(II) ile farklı konfigürasyonda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedir. Genellikle 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 hâkimse de bunun istisnalarıda vardır.

1.4.1. Monooksimler

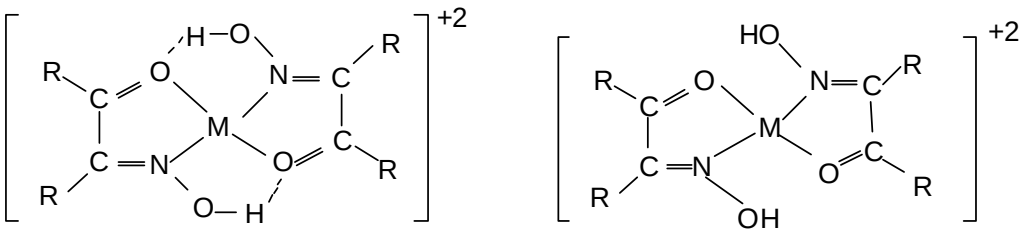
1.4.1.1. Karbonil Oksimler

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.



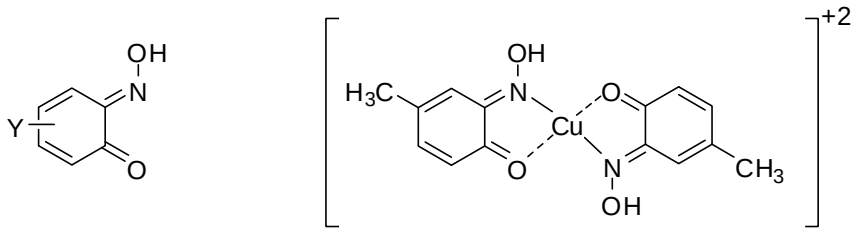
Şekil 1.9. Karbonil oksimler



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

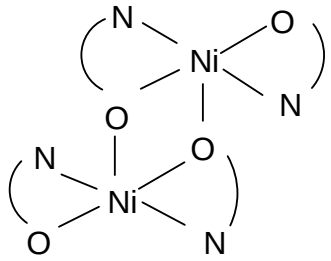
1.4.1.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

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……)

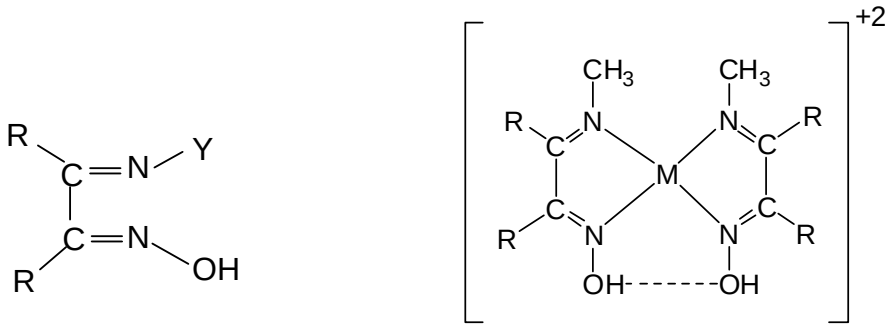
Ni (II) durumunda ise kompleksin yapısının dimerik olduğu anlaşılmıştır (Chakravorty 1974).



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

1.4.1.3. İmin Oksimler

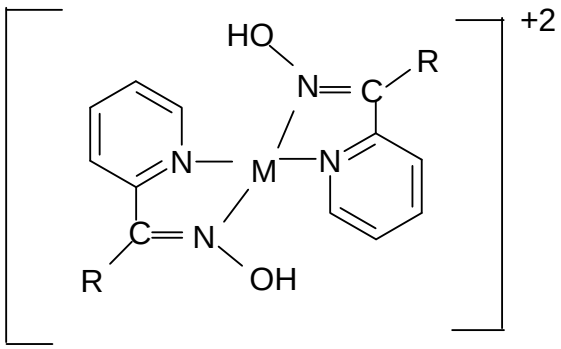
İmin oksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki -Y grubuna göre değişiklik gösterir. Y: CH_3- olması durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve iki dişli ligand olarak davranır (Chakravorty 1974).



Şekil 1.13. İmin oksim ve metal kompleksi

1.4.1.4. Pridin Oksimler

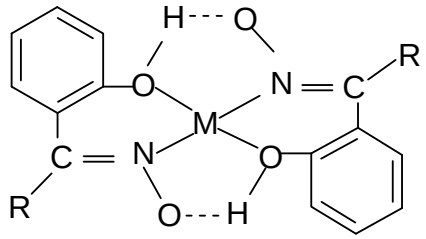
Bu tür ligandlar da bağlanma, halkadaki ve oksim gubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty 1974).



Şekil 1.14. Pridin oksimlerin metal kompleksi

1.4.1.5. Hidroksi Oksimler

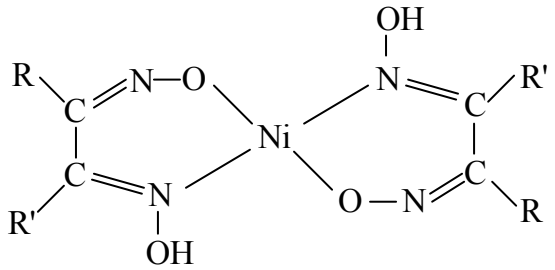
İki dişli ligand olarak davranan bu tür ligandlar, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty 1974).



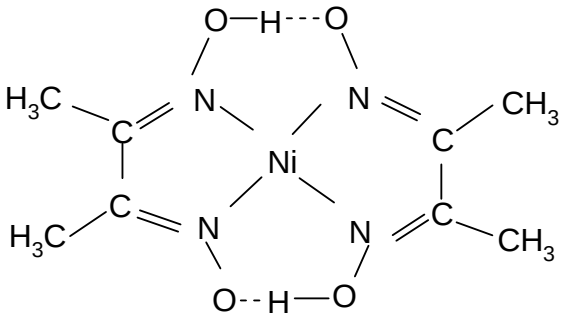
Şekil 1.15. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

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).



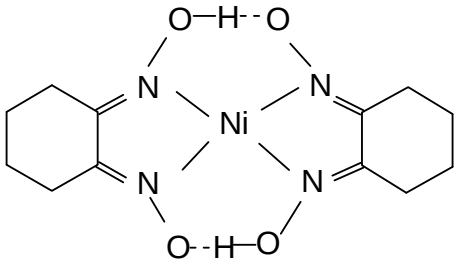
Şekil 1.16. *amphi*-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 1.17. *anti*-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

1.4.2.1. Halkalı Dioksimler

Dioksim olarak da 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).



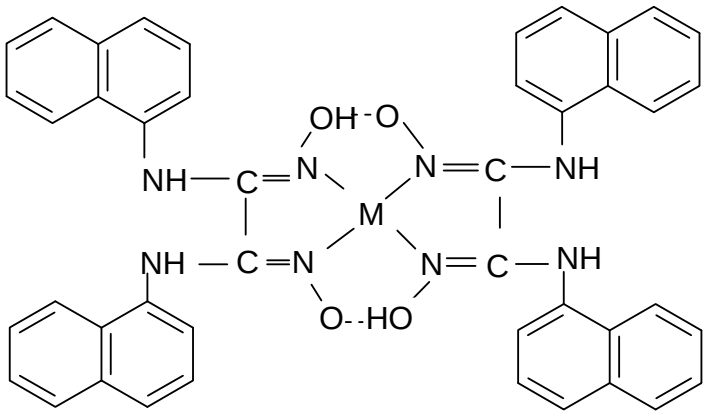
Şekil 1.18. Siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi

1.4.2.2. Halkalı Olmayan Dioksimler

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

1-Naftilaminin etil alkol içinde *anti*-klorogliokSim ile etkileştirilmesiyle N-(1-naftil)aminogliokSim, *anti*-diklorogliokSim 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, 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.

1.5.1. UV-VIS Özellikleri

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).

Oksimlerin UV-VIS spekturumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık

250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boylarına kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir.

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

1.5.2. Infrared (IR) Özellikleri

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

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



Keto oksim Keto dioksim

Şekil 1.9. Keto oksim ve dioksimlerde hidrojen bağları

1.5.3. ^{1}H -NMR Özellikleri

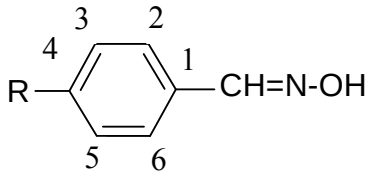
^{1}H NMR spektrumları oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen OH kimyasal kayma değerleri 11.0–10.0 ppm arasındadır.

Mono oksimlerde –OH protonlarına ait ^{1}H NMR pikleri yaklaşık 9–13 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, -OH protonlarının çevrelerine bağlı olarak anti-, *amphi*- ve *syn*- geometrik izomer durumlarına göre ^{1}H NMR piklerinde farklılık gözlenir. *Anti*-dioksimlerde OH piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amphi-dioksimlerde (O-H…N) oluşumu nedeniyle protonlarından bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak sübstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde OH protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryumla yerdeğiştirirler ve ^{1}H NMR pikleri kaybolur.

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 ve ark. 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.



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

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

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

Kurtoğlu ve Serin 2001 yılında yaptıkları bu çalışmada, 1-Amino-4-(11-kloro-3,6,9 trioksaundesiloksi) benzen, anti-diklorglioksim ve sodyum karbonat etanol içerisinde etkileştirilerek, di[4-(11-kloro-3,6,9-trioksaundesiloksi) fenilamino]glioksim adlı vic-dioksim ligandı sentezlenmiştir. Bu ligandın, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri izole edilmiştir.

Steinborn ve ark. (1998), [Rh]-Cl' nin ([Rh]=[$Rh(dmgH)_2$ (PPh_3)]; $(dmgH)_2$= dimetilglioksim) metanolik KOH içerisindeki $NaBH_4$ ile indirgenmesiyle elde edilen [Rh]- kompleksinin CH_2X_2 (X=Br, Cl) ile reaksiyonunu incelemişlerdir. Bu reaksiyon sonucu bilinen [Rh]-CH_2X kompleksinin yanında oksim gruplarından birinin imin gruba indirgendiği yeni bir kompleks gözlemlemişlerdir. Bu komplekslerin yapıları ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P-NMR ile aydınlatılmıştır.

Güzel ve ark. (1997), yeni bir vic-dioksim ligandı ve bu ligandın bazı metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Ligandın ve metal komplekslerin yapılarını ^{1}H-NMR, IR, UV-vis, elemental analiz sonuçlarına göre aydınlatmışlardır.

Büyüktaş ve ark. (1994), iki yeni vic-dioksim bileşiğini 4-aminoazobenzen ve 2',3-dimetil-4-aminoazobenzen'in *anti*-diklorglioksimin reaksiyonu sonucu elde ederek Ni(II) ve Cu(II) komolekslerini sentezlemişlerdir. Liganların ve metal komplekslerin yapılarını ^{1}H-NMR, IR, UV-Vis, elementel analiz sonuçlarına göre aydınlatılmıştır.

Ahsen ve ark. (1985), 1,3-difenil-4,5 bis(hidroksimino) imida-zolidin bileşiği, N,N'-difenilmetilendiamin ile sodyumbikarbonatın alkollü ortamda reaksiyonu sonucunda sentezlenmiş ve Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), UO_2(VI) ile kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen komplekslerde metal ligand oranının 1:2 olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada Ni(II) kompleksinin tetrahedral, N atomları üzerinden koordinasyona giren Co(II) kompleksinin kareprimidal ve Cu(II), Pd(II) ,UO_2(VI) komplekslerinin karedüzlem yapıda olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları MS, elementel analiz, ^{1}H-NMR, IR, UV-Vis. ve manyetik süsseptibilite yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

İrez ve ark. (1983), diaminoglioksim ve çeşitli sübstitüye amino bileşiklerini ((N-(fenil)aminoglioksim, N-(1-naftil)aminoglioksim, N-(2-naftil) amino glioksim, 1,1'-bifenil-4-amino-4'-aminoglioksim, 1,1'-bifenil-4,4'-bis (aminoglioksim), N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksim), N,N'-bis(2-naftil)diaminoglioksim) ligandlarını sentezlemişlerdir. Ligandların Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II)ve UO_2(VI) komplekslerini hazırlamışlardır. Bileşiklerin kimyasal yapıları ^{1}HNMR, IR, UV-Vis., elemental analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir.

Koçak ve Bekaroğlu (1985) "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-pyridylmethyl)aminoglyoximes" isimli çalışmalarında kloral hidrattan çıkarak hidroksil amin hidroklorür ile mono kloro anti glioksim sentezlemişlerdir ve bu oksimin pridin halkası taşıyan α-pikolil amin ile reaksiyonu incelemişlerdir. Pridinin oldukça bazik özelliği nedeniyle özel şartlar gerektiren bu katılma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Özcan ve Mirzaoğlu 1998 yılında yaptıkları bu çalışmada, *anti*-klorogliooksim 4-sülfanilamid, p-nitroanilin, p-tolidin ve o-tolidin ile reaksiyona sokularak N-(sülfamidofenil)aminoglioksim, N-(4-nitrofenil)aminoglioksim, N-(4-tolil) aminoglioksim ve N-(2-tolil)amino glioksim sentezlenmiştir. Bu ligantların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonları ile 1:2 oranında metal kompleksleri izole edilerek yapıları açıklanmıştır.

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

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

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

Macit ve ark. (1998) ‘de *anti*-klorglioksim ve diklorglioksimden çıkarak 4-metil-1-piperazinglioksim, 4-benzil-1-piperazinglioksim,1,2-bis(4-metilpiperazin) glioksim ve 1,2-bis (4-benzilpiperazin)glioksim sentezlemişlerdir. Bu glioksimlerin *anti*-formları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve IR teknikleriyle aydınlatılmıştır. Bunların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metalleriyle kompleksleri elde edilmiş ve IR, UV-VIS ve elementel analiz teknikleri kulanılarak karakterize edilmiştir.

Orhan ve Uçan (1998) ‘de *anti*-klorofenilglioksim ve etilendiamin ‘den çıkarak 1,3-bis(fenilglioksim)propan ve 1,2-bis(fenilglioksim)etan sentezlemişlerdir. Bu ligantların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile olan komplekslerini elde etmişler ve bu komplekslerin ve ligantların yapılarını elemental analiz, IR, ^{1}H NMR spekturumlarını kullanarak aydınlatmışlardır.

Şekerci 1999 yılında diklorglioksim ile 1,2-O-siklopentil–4-aza-6-amino hekzen reaksiyonundan 8,9-bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-tetraaza-1,2,15,16-O-disiklopentilhekzandekan(LH_2) ligantını elde etmiştir. Bu *vic*-dioksimin yapısını (E,E)-formu olarak ^{1}H NMR ve ^{13}C-NMR teknikleriyle belirlemiştir. Bu ligant Ni^{+2}, Co^{+2} ve Cu^{+2} metal iyonlarıyla 1:2 oranında metal kompleksleri oluştururken, UO_2 iyonuyla 1:1 oranında metal kompleksi izole edilmiştir. Ligantın ve komplekslerinin yapısı mağnetik süseptibilite, elementel analiz, IR, UV-VIS, ^{1}H NMR, ^{13}C-NMR spektroskopisi, TGA ve DTA metotlarıyla aydınlatılmıştır.

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

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

Ghiosvand ve ark. 2004 yılında yaptıkları çalışmada, bis(2-hidroksifenilamino)glioksimi silika membran diskte kullanarak su örneklerinden Cu^{+2} iyonlarını ayrı ayrı adsorbe etmişlerdir.

Aydoğdu ve ark. 2002 yılında yaptıkları bu çalışmada, *anti*-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*-klorogloksimden 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.

Durmuş ve ark. 2004 yılında yaptıkları çalışmada, N,N'-bis[4-(2-aminoetil)morfolin]glioksim (H_2L) üç farklı yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. İlk metotta dietileter içerisinde 4-(2-aminoetil)morfolin çözeltisi ile dietileter içerisinde siyanojen di-N-oksit çözeltisi ile reaksiyona girdirilip H_2L sentezi yapılmıştır. İkinci metotta 4-(2-aminoetil)morfolin $NaHCO_3$ ortamında etanolik diklorogloksim ile reaksiyona sokuldu. Üçüncü metotta silisyum silikajel ortamında çözücüden arındırılmış koşullarda mikrodalga ışınlamasıyla H_2L elde edilmiştir. Bu yöntemlerin en verimlisi mikrodalga ışınlama tekniğidir. Bu ligantın Ni(II) metaliyle iki kompleksi elde edilmiştir ve kristal yapıları X ışını kırınımı ile belirlenmiştir.([(E,E)-$Ni(HL)_2$].H_2O (1), [(E,E)-$NiL_2(BPh_2)_2$] (2)). Kompleks 1, H_2L ile Ni(II) klorürün etanolde reaksiyonundan sentez edilmiştir. Kompleks 2, oda sıcaklığıda aşırı mitarda $NaBPh_4$ içeren etanol çözeltisinde hazırlanmıştır. Ligant ve kompleksin yapıları elementel analiz, NMR(^1H,^{13}C), IR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

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

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; hidroksilamin hidroklorür, kloral hidrat, sodyum karbonat, sodyum hidroksit, sülfirik asit, hidroklorik asit, dietileter, etil alkol, metil alkol, karbontetra klorür, $NiCl_2.6H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$, $CdCl_2.H_2O$, $ZnCl_2$, benzilamin Merck firmasından temin edilmiş ve yeniden saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

FT-Infrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer Model 1605
S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

^{1}HNMR Spektrometresi: Bruker DPX-400, 400-Mhz High Performance Digital
(Varian 400 MHz spectrometer)
S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

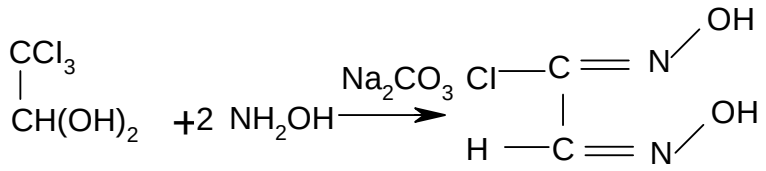
^{13}C-NMR Spektrometresi: Bruker GmbH Dpx-400 Mhz High Performance Digital
S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

Erime Noktası Tayini: Gallenkam
S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

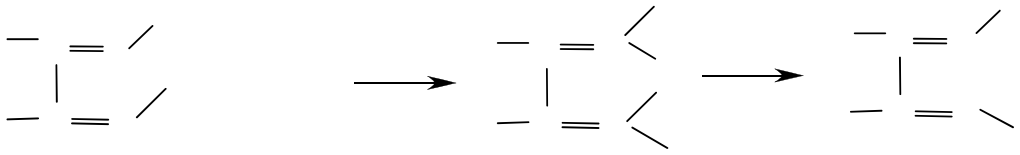
Elementel Analiz : LECO, CHNS-932
ODTÜ Merkezi Laboratuar, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi-ANKARA.

3.3. Ligantların ve Komplekslerinin Sentezi

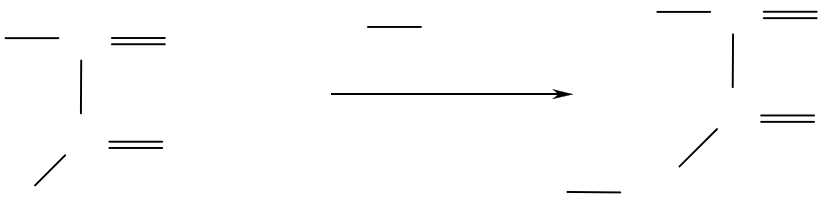
Bu çalışmada planladığımız *vic*-dioksim bileşiklerini ve komplekslerini sentezlemek için ilk olarak hidroksilaminhidroklorür, sodyum karbonat ve kloral hidrattan çıkarak *amphi*-klorglioksim elde edildi(Britzinger ve Titzman 1952, Grundmann ve ark. 1965).



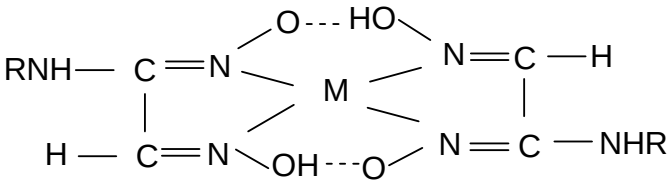
Daha sonra *amphi*-klorogliooksimin, derişik HCl ile reaksiyonundan anti-klorogliooksim elde edildi (Huorben ve Kaufman 1913, Steinkopf ve Jurgens 1911, Grundmann, 1965).



anti-klorogliooksim elde edildikten sonra, amin grubu içeren bileşikler bağlanarak yeni dioksim türevleri elde edildi.

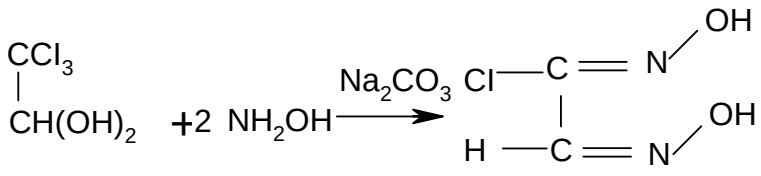


Sentezlenen ligantların geçiş metalleri ile kompleksleri elde edildi.



4. DENEYSEL BÖLÜM

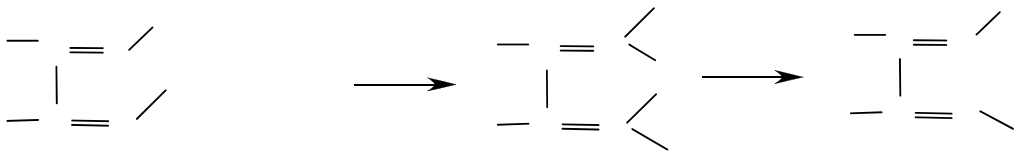
4.1.1. *amphi*-Kloroglioksim Sentezi



Literatürde sentezlendiği gibi (Britzinger ve Titzman 1952, Grundmann ve ark. 1965), 63g (0,9 mol) $NH_2OH.HCl$ 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.

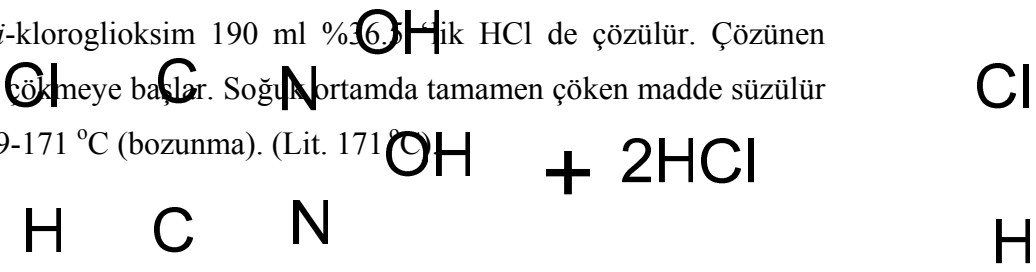
Verim: 23g (% 63), e.n.150^oC (Lit. 153^oC)

4.1.2. *anti*-kloroglioksim Sentezi

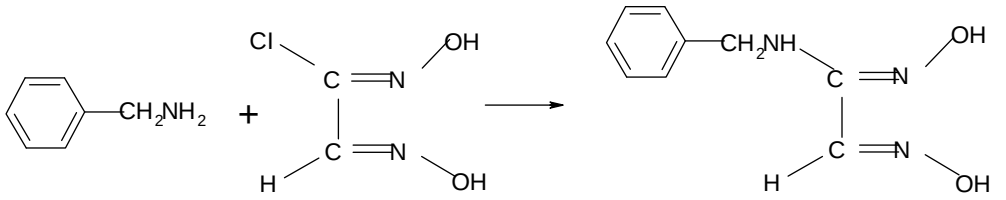


Literatürde bulunan bu madde aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır (Huorben ve Kaufman 1913, Steinkopf ve Jurgens 1911, Grundmann, 1965).

29,5 g *amphi*-kloroglioksim 190 ml %36.5 'lik HCl de çözülür. Çözünen madde bir süre sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzülür ve kurutulur. E.n: 169-171 ^{o}C (bozunma). (Lit. 171 ^{o}C).



4.1.3. Benzilaminoglioksim Sentezi (L^1H_2) :



2.5 ml (2.10^{-2} mol) benzilamin 10 ml etanolde çözüldü ve üzerine 1,225 g (10^{-2} mol) anti-kloroglioksimin 5 ml etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak ilave edildi. Karıştırma işlemine 6 saat devam edildi. Bu sırada ortamın pH 'sı 6.5-7'dir. Karışımın üzerine saf su eklendiğinde beyaz ürün çöktü. Çöken ürün süzüldü, soğuk su ile yıkandı ve su-etanol (1:3) karışımından kristallendirildi.

Verim: % 49, e.n: 153 ^{o}C (Lit. 155 ^{o}C).

IR (KBr cm^{-1}): 3450 (N-H), 3368 (O-H),1690(C=N), 970(N-O)

Benzilaminoglioksim; DMSO, N,N-dimetilformamid, dioksan, eter, etanol ve piridinde çok çözünür, soğuk suda az çözünür, kloroform ve n-heptanda ise çözünmez.

4.1.4. Benzilaminoglioksim Ni(II) Kompleksi [$(L^1H)_2Ni$] Sentezi

0.01 mol (2.07g) benzilaminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.005 mol(1.19g) $NiCl_2.6H_2O$ 'un 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4.5-5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan gül kırmızısı çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

Verim: % 73, e.n.: 266 ^oC (Lit. 270 ^oC).

IR (KBr cm^{-1}): 3583 (N-H), 3355 (-OH), 1730 (OH…O), 1643 (C=N), 1089 (N-O).

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

4.1.5. Benzilaminoglioksim Co(II) Kompleksi [$(L^1H)_2Co$] Sentezi

0.01 mol (2.07g) benzilaminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.005 mol(1.19g) $CoCl_2.6H_2O$'un 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 5-5.5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan kahverengi çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

Verim: % 71 e.n: > 300 ^oC (Lit. > 300 ^oC).

IR (KBr cm^{-1}): 3542 (N-H), 3236(-OH), 1730 (O-H…O),1625(C=N), 960(N-O).

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

4.1.6. Benzilaminoglioksim Cd(II) Kompleksi $[(L^1H)_2Cd]$ Sentezi

0.01 mol(2.07 g) benzilaminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.01 mol(2.03g) $CdCl_2.H_2O$ 'un 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözeltinin pH'sı 5-5.5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan sarı çökelek yarım saat su banyosunda bekletildi. Kompleks su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

Verim: % 65., e.n: > 300 ^oC (Lit. > 300 ^oC).
IR (KBr cm^{-1}):3542(N-H), 3412(-OH), 1730(O-H…O), 1619(C=N), 992(N-O).

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

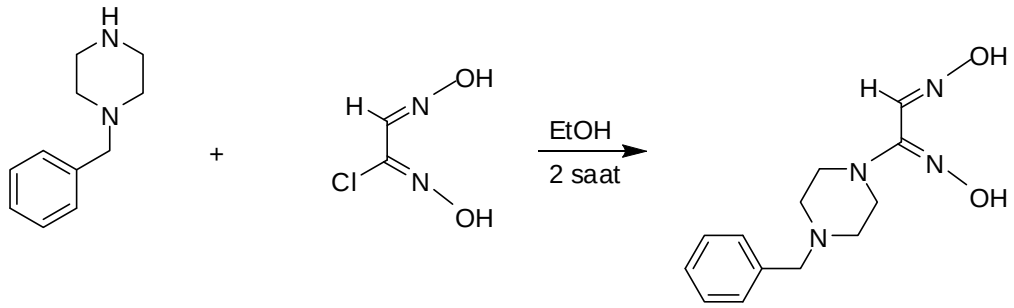
4.1.7. Benzilaminoglioksim Zn(II) Kompleksi $[(L^1H)_2Zn]$ Sentezi

0.01 mol(2.07 g) benzilaminoglioksimin etanoldeki çözeltisi üzerine 0.01 mol(1.38 g) $ZnCl_2$'un 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözeltinin pH'sı 5-5.5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan sarı çökelek yarım saat su banyosunad bekletildi. Kompleks su ve alkolle yıkandı. Açık havada kurutuldu.

Verim: % 62., e.n: > 300 ^oC (Lit. > 300 ^oC).
IR (KBr cm^{-1}):3459(N-H), 3320 (-OH), 1732 (O-H…O), 1631(C=N), 984 (N-O).

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

4.1.8. *anti* -1-Benzilpiperazinglioksim Sentezi (L^2H_2) :



2,5 ml (11,36 mmol) 1-benzilpiperazin 10 ml etanolde çözüldü ve üzerine 1,225 g (0,01 mol) *anti*-klorglioksimin 5 ml etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak ilave edildi. Karıştırma işlemine 6 saat devam edildi. Bu sırada ortamın ortamın pH'sı 6.5-7'dir. Karışımın üzerine saf su eklendiğinde beyaz ürün çöktü. Çöken ürün süzüldü, soğuk su ile yıkandı ve su –etanol (1:3) karışımından kristallendirildi.

Verim **:** 2,34 g (% 79), e.n: 205 ^oC (Lit. 205 ^oC).

IR (KBr cm^{-1}) **:** 3254 (-OH), 3100 – 2700 (-C-H), 1600 (C=N), 985 (N-O)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan); C: 59.54(62.04), H: 6.87(7.44), N: 21.37(21.24)

^{1}H-NMR : (400 MHz, DMSO) δ(ppm) 2.40 (2H, t, CH_2), 3.00 (2H, t, CH_2), 3.43 (2H, s, CH_2), 7.20 (5H, m, CH), 7.95 (1H, s, CH), 10.00 (1H, s, OH), 11.85 (1H, s, OH)

4.1.9. *anti* -1-Benzilpiperazinglioksim Ni(II) Kompleksi [$(L^2H)_2Ni$] Sentezi

0.16 g *anti*-1-benzilpiperazinglioksim 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.071 g (3.10^{-4} mol) $NiCl_2.6H_2O$'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-1-benzilpiperazinglioksim Ni(II) kompleksi; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir.

Verim **:** 0,20 g (% 77), e.n: > 300 ^{o}C (Lit. > 300 ^{o}C).
IR (KBr cm^{-1}) **:** 3433 (-OH), 3100 – 2700 (-C-H), 1748 (O-H….O), 1570 (C=N), 997 (N-O)
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan); C: 53.73(56.29), H: 5.86(6.23), N: 19.64(19.47)

4.1.10. *anti* -1-Benzilpiperazinglioksim Cu(II) Kompleksi [$(L^2H)_2Cu$] Sentezi

0.16 g *anti*-1-benzilpiperazinglioksim 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.052 g (3.10^{-4} mol) $CuCl_2.2H_2O$'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'e 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-1-benzilpiperazinglioksim Cu(II) kompleksi; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir.

Verim **:** 0,25 g (% 93), e.n: > 300 ^{o}C (Lit. > 300 ^{o}C).
IR (KBr cm^{-1}) **:** 3433 (-OH), 3100 – 2700 (-C-H), 1664 (O-H…..O), 1560 (C=N), 996 (N-O)
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan); C: 53.29(54.35), H: 5.81(6.12), N: 19.56(19.58)

4.1.11. *anti* -1-Benzilpiperazinglioksim Co(II) Kompleksi [$(L^2H)_2Co$] Sentezi

0.16 g *anti*-1-benzilpiperazinglioksim 20 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.072 g (3.10^{-4} mol) $CoCl_2.6H_2O$'nun 20 ml sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1'lik trietilamin ilavesiyle 6.0'ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Açık kahverengi kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

anti-1-benzilpiperazinglioksim Co(II) kompleksi; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir.

Verim **:** 0,020 g, (% 8,0), e.n: > 300 ^oC (Lit. > 300 ^oC).
IR (KBr cm-1) **:** 3401 (-OH), 3100 – 2700 (-C-H), 1722 (O-H…..O), 1582 (C=N), 996 (N-O)
Elementel Analiz;
Hesaplanan (Bulunan); C: 53.70(53.13), H: 5.85(5.82), N: 19.63(18.21)

4.1.12. İsonitrosoastofenon'un Sentezi:

Literatürdeki bilgilerin ışığında, asetofenondan çıkılarak isonitrosoasetofenon sentezlendi (Uçan 1989).



0,1 mol (2,3 g) sodyum metali 75 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine sıcaklık -10 ^oC'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 0,1 mol

(10,3 g) (12 ml) bütil nitrit yavaş yavaş 1 saat içinde damlatıldı. Karıştırmaya 30 dakika kadar daha devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 0,1 mol (12 ml) asetofenon 30 dakikada damlatıldı. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Sarı- kırmızı kristaller oluşmaya başlayan madde bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı- kırmızı kristaller süzüldü, 150 ml dietil eter ile üç defa yıkandı ve eterin tamamı uzaklaştıktan sonra, asgari miktarda su ile çözüldü. Çözelti asetik asit ile asitlendirildiğinde (pH: 4.5- 5.0) oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol- su (1/2) karışımında kristallendirildi. Beyaz iğne şeklinde olan kristaller 60 ^{o}C etüvde kurutuldu.

Verim **:** 10.74 g (% 72) , e.n. : 127 ^{o}C (Lit. 127 ^{o}C).
IR (KBr, cm^{-1}) : 3259 (-OH), 1676 (C=N), 3009 (-C-H), 1595 (C=C), 985 (=N-O), 789 (-C-H), 1676 (-C=O).

İsonitrosoasetofenon; Etanol, DMSO, piridin ve DMF de çözünür, $CHCl_3$ ve CCl_4 de az çözünür, suda çözünmez.

4.1.13. Fenilglioksim Sentezi:



Fenilglioksim literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (Burakevich ve ark. 1971, Uçan 1989). 0,068 mol (10 g) isonitrosoasetofenon 30 ml alkolde çözüldü ve 100 ml'lik bir balona konuldu. Bunun üzerine verimi arttırmak için stokiyometrik oranın %20 fazlası 0,082 mol (5,67 g) hidroksilaminhidroklorür ve 0,163 mol (13,39 g) sodyum asetat'ın 20 ml sudaki çözeltisi ilave edildi. Karışım bir geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Kaynatma işleminden sonra balondaki karışımın vakum altında çözücüsünün büyük kısmı uzaklaştırıldı. Süzüldü ve bol su ile yıkandı. Bu

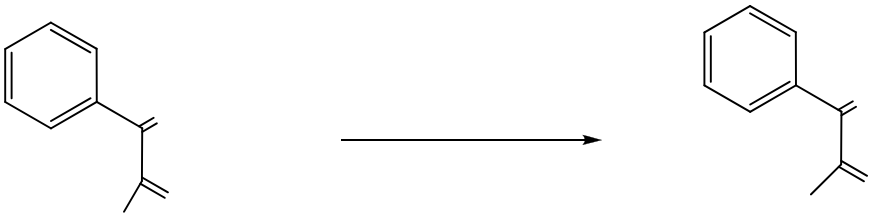
işlemlerin sonunda fenilglioksim alkol-su (1/2) karışımında kristallendirildi. Pembe renkli kristaller süzüldü ve vakumlu desikatörde kurutuldu.

Verim **:** 8.8 g (% 79) , e.n. : 167 ^{o}C (Lit. 168 ^{o}C).
IR (KBr, cm^{-1}) **:** 3266 – 3320 (-OH), 1616 (C=C), 1670 (C=N), 2893 (-C-H), 997 (=N-O), 766 (-C-H).

Fenilglioksim; Etanol, DMSO ve DMF de çözünür, $CHCl_3$ ve CCl_4 de az çözünür, suda çözünmez.

4.1.14. Klorofenilglioksim Sentezi:

Literatürde verilen klorlama metodu kullanılarak fenilglioksim, klorofenilgliolsim haline dönüştürülmüştür (Uçan 1989).

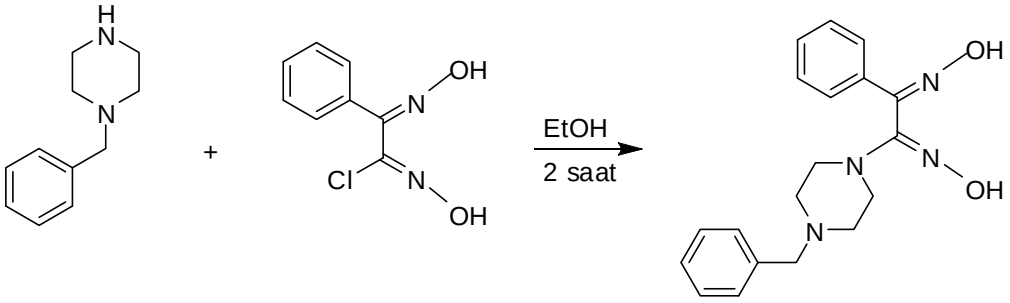


5 g fenilglioksim havanda öğütüldükten sonra 40 ml kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığında 30 dakika kuru klor gazı geçirildi. Kirli beyaz renge dönmeye başlayan fenilglioksimden 254 nm dalga boyunda UV ışığı altında 30 dakika daha klor gazı geçirildi. Bu sırada karışımın sıcaklığı 35- 40 ^{o}C civarına geldi ve karışım tamamen beyaz çökelek oluşturdu. Klorlama tamamlanınca oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisinden fazla klor gazı uzaklaşıncaya kadar hava geçirildi. Çökelek süzülüp birkaç defa kloroform ile yıkandı ve etanol- su (1/2) karışımından kristallendirildi.

Verim **:** 3,2 g (% 55) , e.n. : 197 ^{o}C (Lit. 196- 197 ^{o}C).
IR (KBr, cm^{-1}) **:** 3503 – 3320 (-OH), 1576 (C=C), 1636 (C=N), 2892 (-C-H), 985 (=N-OH), 759 (-C-H), 717 (C-Cl).

Klorofenilglioksim; DMSO, etanol, dietileter ve DMF de çözünür, suda çözünmez.

4.1.15. *anti* - 1-Benzilpiperazinfenilglioksim Sentezi (L^3H_2) :



0,44 ml (2mmol) 1-benzilpiperazin 10 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 0,15 g (1 mmol) fenilkloroglioksimin 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.

1-benzilpiperazinfenilglioksim; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir.

Verim **:** 0,12 g (% 18), e.n: 170 - 175 ^oC

IR (KBr cm^{-1}) **:** 3230 (-OH), 3100 – 2700 (C-H), 1623 (C=N), 994 (N-O)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan); C: 67.45(69.78), H: 6.50(7.33), N: 16.57(16.18)

^{1}H-NMR : (400 MHz, DMSO) δ(ppm) 2.25 (2H, t, CH_2), 3.15 (2H, t, CH_2), 3.43 (2H, s, CH_2), 7.27 (5H, m, CH), 7.45 (3H, m, CH), 7.65 (2H, d, CH), 9.2 (1H, s, OH), 11.85 (1H, s, OH)

4.1.16. *anti* -1- Benzilpiperazinfenilglioksim Ni(II) Kompleksi $[(L^3H)_2Ni]$ Sentezi:

0.08 g 1-benzilpiperazinfenilglioksim 10 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.072 g (3.10^{-4} mol) $NiCl_2.6H_2O$'nun 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1'lik trietilamin ilavesiyle 6.0'ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Kırmızı kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

1-benzilpiperazinfenilglioksim Ni(II) kompleksi; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir.

Verim **:** 0,030 g (% 34), e.n: > 300 ^oC

IR (KBr cm^{-1}) **:** 3448 (-OH), 3100 – 2700 (C-H), 1730 (O-H…..O), 1560 (C=N), 1000 (N-O)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan); C: 62.24(62.11), H: 5.73(5.87), N: 15.28(14.75)

4.1.17. *anti* - 1-Benzilpiperazinfenilglioksim Cu(II) Kompleksi $[(L^3H)_2Cu]$ Sentezi:

0.08 g 1-benzilpiperazinfenilglioksim 10 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.052 g (3.10^{-4} mol) $CuCl_2.2H_2O$'nun 10 ml etanoldeki 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. Koyu yeşil kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

1-benzilpiperazinfenilglioksim Cu(II) kompleksi; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir.

Verim **:** 0,025 g (% 29), e.n: > 300 ^{o}C

IR (KBr cm^{-1}) **:** 3301 (-OH), 3100-2700 (C-H), 1725 (O-H…..O), 1560 (C-N), 996 (N-O)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan); C: 61.83(60.26), H: 5.69(4.98), N: 15.19(14.89)

4.1.18. *anti* - 1-Benzilpiperazinfenilglioksim Co(II) Kompleksi [$(L^3H)_2Co$] Sentezi:

0.08 g 1-benzilpiperazinfenilglioksim 10 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.072 g (3.10^{-4} mol) $CoCl_2.6H_2O$'nun 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra yarım saat karıştırıldı. 2.0'ye düşen pH %1'lik trietilamin ilavesiyle 6.0'ya ayarlandı. Çözelti 1 saat daha karıştırıldı. Kompleksin olgunlaşması için su banyosunda 30 dakika bekletildi. Açık kahverengi kompleks süzüldü. Soğuk suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.

1-benzilpiperazinfenilglioksim Co(II) kompleksi; DMSO'da çözünmekte, kloroform, N,N-dimetil formamit'te az çözünürken, su ve n-heptan'da çözünmemektedir.

Verim **:** 0,010 g (% 12), e.n: > 300 ^{o}C

IR (KBr cm^{-1}) **:** 3431 (-OH), 1730 (O-H…..O), 1593 (C=N), 988 (N-O)

Elementel Analiz;

Hesaplanan (Bulunan); C: 62.21(61.74), H: 5.73(5.32), N: 15.27(15.20)

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada üç ligand ve bu ligandlara ait kompleksler sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin spektroskopik özellikleri incelenerek yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Çıkış maddesi olan anti-klorglioksim literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. Bu maddenin erime noktası literatür bilgileri ile tam uyum içindedir. Daha sonra *anti*-klorglioksimin, benzilamin ile reaksiyonlarından; benzilaminoglioksim (L^1H_2) ligandı sentezlenmiştir. Bu ligandın Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleksleri izole edilmiştir. *anti*-klorglioksimin, 1-benzilpiperazin ile reaksiyonundan da anti-1-benzilpiperazinglioksim (L^2H_2) ligandı sentezlenmiştir. Bu ligandın Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metalleri ile kompleksleri izole edilmiştir. Son olarak klorofenilglioksimin, 1-benzilpiperazin ile reaksiyonundan anti-1-benzilpiperazinfenilglioksim (L^3H_2) ligandı sentezlenmiştir. Bu ligandın Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metalleri ile kompleksleri izole edilmiştir.

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

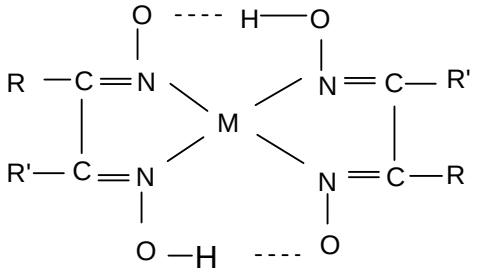
Bu çalışmada sentezlenen bileşikler katı halde olduklarından, IR spektrumları KBr disk ile kaydedilmiştir. Benzilaminoglioksimin(L^1H_2) IR spektrumu incelendiğinde, sübstitüe anilin bileşikleri için 3500–3400 cm^{-1} arasında beklenen NH_2 grubuna ait iki titreşim pikinin, oksim bileşiği oluşturması durumunda kaybolduğu ve NH ‘a ait 3415 cm^{-1} ‘de ve oksim OH ‘larına ait 3368 cm^{-1} ‘de titreşim absorpsiyon bandlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Ayrıca oksim grubuna ait C=N ve N-O titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 1640 ve 970 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 literatürdeki değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

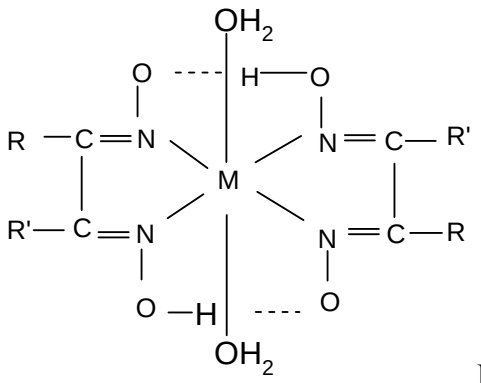
anti-1-Benzilpiperazinglioksim ve komplekslerine ait IR spektrumu incelendiğinde, 3440 – 3260 cm^{-1} arasında O-H piklerinin, 1560 – 1600 cm^{-1} arasında C=N piklerini ve bir çift bağa komşu N-O titreşimini ise 1000 – 920 cm^{-1} arasında görülmüştür. Ayrıca komplekslerde 1750 – 1700 cm^{-1} arasında O…H-O molekül içi hidrojen bağlarına ait pikler görülmüştür.

anti-1-Benzilpiperazinfenilglioksim ve komplekslerine ait IR spektrumlarında ise, 3450 – 3230 cm^{-1} arasında O-H piklerini, 3100 – 2700 cm^{-1} arasında C-H bağlarını, 1560 – 1630 arasında cm^{-1} arasında C=N piklerini ve bir çift bağa komşu N-O titreşimini ise 1000 – 920 cm^{-1} arasında görülmüştür. Ayrıca komplekslerde 1730 – 1700 cm^{-1} arasında O…H-O grubuna ait pikler görülmüştür.

Bileşiklere ait spektrumlarda dikkati çeken en önemli özellik, ligant ve komplekslerine ait benzer grupların titreşimlerine ait bantların çok az kaymalarla yerlerini muhafaza etmeleridir. Bu komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, intramoleküler hidrojen köprülerinin varlığına işaret eden ligandlar için gözlenmeyen (O…H-O) bükülme titreşimleri 1700 cm^{-1} civarında çıkmıştır.



M: Ni(II), Cu(II), R;$C_{11}H_{16}N_2$, R':H, C_6H_5



M: Co(II), R: $C_{11}H_{16}N_2$, R':H, C_6H_5

Bundan önceki yapılan çalışmlarda Ni(II), Cu(II) komplekslerinin tedrahedral Co(II) kompleksinin oktaahedral yapıda oldukları gözlenmiştir. (Canpolat ve Kaya 2002).

anti-1-Benzilpiperazinglioksimin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; oksimin karakteristik =N-OH grupları iki ayrı snglet olarak 10.0 ve 11.85 ppm'de görülmüştür. Bunların yanı sıra amin grubuna ait 2 farklı $-CH_2$ grubu triplete yarılarak 2.4 ve 3.0 ppm'de pik vermiştir. Aromatik halkaya bağlı hidrojenler 7.2 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir.

Literatürde yer almayan anti-1-benzilpiperazinfenilglioksim ligandının ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki aromatik hidrojenler 7.2 – 7.65 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir. Karakteristik =N-OH pikleri 9.2 ve 11.85 ppm'de görülmüştür. Ayrıca yapıdaki Ar $-CH_2$-N- grubundaki $-CH_2$ hidrojenleri 3.43 ppm'de singlet olarak gözlenirken diğer $-CH_2$ hidrojenleri ise 2.25 ve 3.15 ppm de triplet olarak gözlenmiştir. Ligandın ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde oksim gruplarına (-C=N-OH) ait karbonlar 155 ve 148 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik bölgedeki karbonlar ise 138-127 ppm aralığında gözlenmiştir. Gözlenen değerler literatürde sentezlenen benzer bileşiklerle uyum içindedir (Köysal ve ark. 2004; Macit ve ark. 1998).

anti-1-Benzilpiperazinfenilglioksim'e ait DEPT spektrumu ekler kısmında verilmiştir. Dept spektrumundan önce molekülün normal etkileşmemiş karbon spektrumu kaydedilmiştir. Ligandın ^{13}C NMR spektrumunda beklenildiği gibi 13 karbon atomu bulunmaktadır. DEPT spektrumunda , CH_2 grupları δ 46.594, δ 52.702, δ 62.723 iken CH grupları δ 127.652, δ 128.731, δ 128.872, δ129.549, δ129.750, δ129.847 'dır. DEPT spektrumu normal ^{13}C NMR spektrumu ile kıyaslandığı zaman kuvatener karbon atomları belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

Abele, E., Abele, R. and Lukevies, E., 2004, ‘‘Pyrrole Oximes: Synthesis, Reactions and Biologıcal Activity’’, Chemistry of Heterocyclic Compounds, 40,1.

Ahsen,V. ve Bekaroğlu, Ö., 1985, ‘‘Synthesis of 1,3-diphenyl-4,5-Bis(hidroksimino) imidazolidine and It’s Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(VI) and Uranyl(VI)’’. Synth.React. Inorg. Met.-Org. Chem. 15(1) , 61-73.

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., 1972, “Kordinasyon Kimyası”, İ.Ü. Kimya Fak. Yayını, İstanbul.

Bekaroğlu, Ö., Sarıbasan S., Koray A.R., Nuber B., Weindenhammer K., Weıss J. and Ziegler M.L., 1998, “The Crystal Structure of Tris(oxamideoxime)Cobalt(II) trichloride $Co(C_2H_6N_4O_2)_3CI_3$’’, Acta Cryst., B. 34, 3591.

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.

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

Büyüktaş, B.S. ve Serin, S., 1994, "Synthesis of Two New *vic*-dioxime ligands Containing Azo Group and Their Complexes with Ni(II) and Cu(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 24, 1179-1190.

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.

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

Cottrell, L. T., 1959, ''The Strength of Chemical Bonds.'', 2 nd. Ed. Butter Worths, London.

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

Durmuş, M., Ahsen, V., Luneau, D., Pecaut, J., 2004, "Synthesis and structures of morpholine substituted new vic-dioxime ligand and Ni(II) complexes'' Inorganıca Chimica Acta , 357, 588-594.

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

Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu Ö., 1987, "Synthesis of Bis(ferrocenylamino) glyoxime and Nickel(II)-Complex", J. Org. Chem., 333, 383.

Ghiasvand A.R., Ghaderi R. and Kakanejadifard A., 2004, "Selective precon centration 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. 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., 1981, "Yeni α-dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi" , Doktora Tezi, K.T.Ü, Trabzon.

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.

Güzel, B., Serindağ O. ve Serin, S., 1997, Synth.React. Inorg. Met.-Org. Chem. 27, 301-309.

Huorben, J. and Kaufmann, H., 1913, ''Uber chlorglyoxime, oxime derivate des oxalylchlorids und oxalsaure-halbchlorids und über cyan-formly-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.

Karaböcek, S., Nohut, S., Dalman and Güner, S., 2000, “A new spectrophometric reagent for copper: 3,3'-(1,3-propanediamine)bis-[3-methyl-2-butanone] dioxime’’, Analytica Chimica Acta, 408, 163 - 168.

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

Koçak, M., and Bekaroğlu, Ö., 1985, ‘‘The Synthesis and Complex Formation of N-(2-Methylpyridy)Aminoglyoxime”, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. , 15(4), 479.

Köysal, Y., Işık Ş., Sarıkavaklın and Erduran F., 2004, “anti-1- (Benzylamino) glyoxime”, Acta Cryst. , 60 , 515-516.

Kurtoğlu, M., Serin, S., 2001, ‘‘Synthesis and Complex Formatıon of Di[4-(11-Chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylamıno]glyoxime’’, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. , 31(7), 1229-1237.

Kuse, S., Motomizu, S., Töe, K., 1974, ‘‘O-Diketonedioxime Compounds as Analytical Reagents for the Spectrophotometric Determination of Nickel’’, Analytica 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.

Macit, M., Bati, H. and Bati, B., 1998, “Synthesis and spectroscopic characterization of four new substituted piperazineglyoximes and their complexes with some transition metals” , Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 28(5), 833-841.

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

Oksal, Ş., 1988, ‘‘Yeni Vic-Dioksim ve Monooksimlerin Sentezi, Metal Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi”, Master Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

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. and Mirzaoğlu, R., 1988, “Synthesis of Four New Substitued Arylaminoglyoxime and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II)’’, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 18, 559.

Patai, S., 1970, ‘‘The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond” London.

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

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.

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.

Serin, S., Oksal, Ş., Serindağ, O., 1990, ‘‘Synthesis of N-Sübstitued Arylamino-Glyoximato Nickel(II) Complexes”, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. , 22(2), 195–200.

Silverstein, R. M., Bassier, G. C., Morril, T. C., 1981, ‘‘Spectrometric Identification of Organic Compounds’’, Fourt Edition, John Wiley, Canada.

Smith, P.A.S., 1966, ‘‘The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds” Vol II, p. 19–68, New York.

Steınborn, D., Rausch, M., Bruhn, C., 1998, J. Org. Chem. , 561, 191–197.

Steinkopf, W., and Jurgens, B., 1911, ‘‘Über Hydroxamsaurechloride’’, J. Proc. Chem., 83, 346.

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-dicyclopentyliden ehexadecane 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 B12 Model Compounds’’Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (6), 667.

Tschugaff, L., 1907, ‘‘Cobaltdioxime(II) Communication on Complex Compounds’’, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40, 3498.

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

Uçan, H. İ., 1989,“Değişik Substituent İhtiva Eden Vic-Dioksimlerin Sentezi Ve Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Ungnade[1], H. E., Fritz, B., and Kissinger, L. W., 1963, “Structure and Physical Properties of Glyoximes”, Tetrahedron, 19, 235.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Çankırı'da doğan Aytek YILMAZ, ilköğretim ve liseyi memleketinde tamamladı. 2002 yılında Kars Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2003 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı ve 2006 yılında bu üniversitede lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

7. EKLER

Bu bölümde sentezlenen bileşiklerin IR , ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR değerleri ve *anti*-1-benzilpiperazinfenilglioksim ligandının DEPT sonuçları verilmiştir.

I. Tablo-I Ligandın ve Komplekslerin Karekteristik IR Bandları

II. Şekil 7.1. *anti*-1-benzilpiperazinglioksim ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

III. Şekil 7.2. *anti*-1-benzilpiperazinfenilglioksim ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

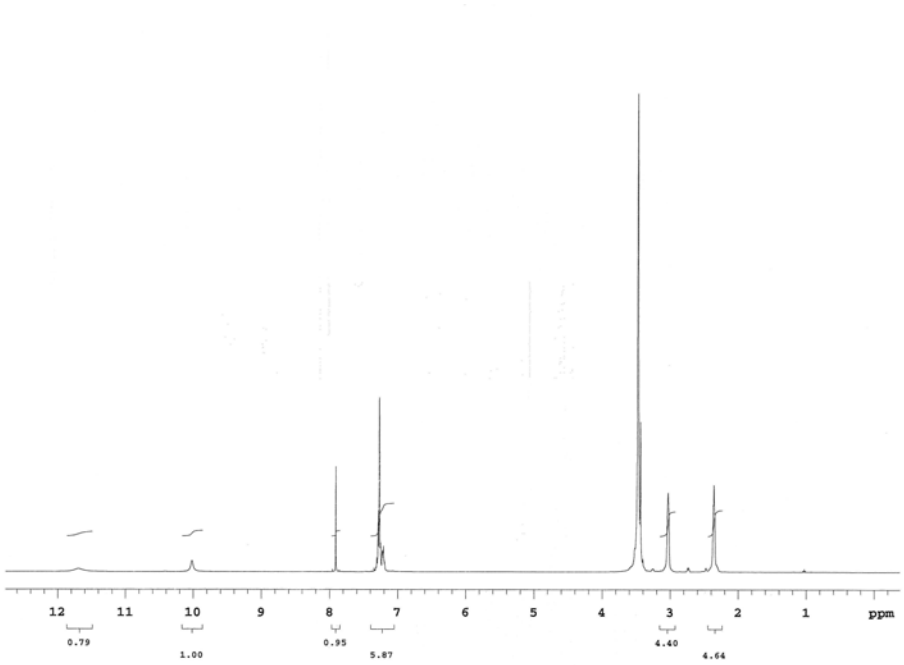
IV. Şekil 7.3.*anti*-1-benzilpiperazinfenilglioksim ligandının ^{13}C-NMR spektrumu

V. Şekil 7.4. Klorofenilglioksim bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

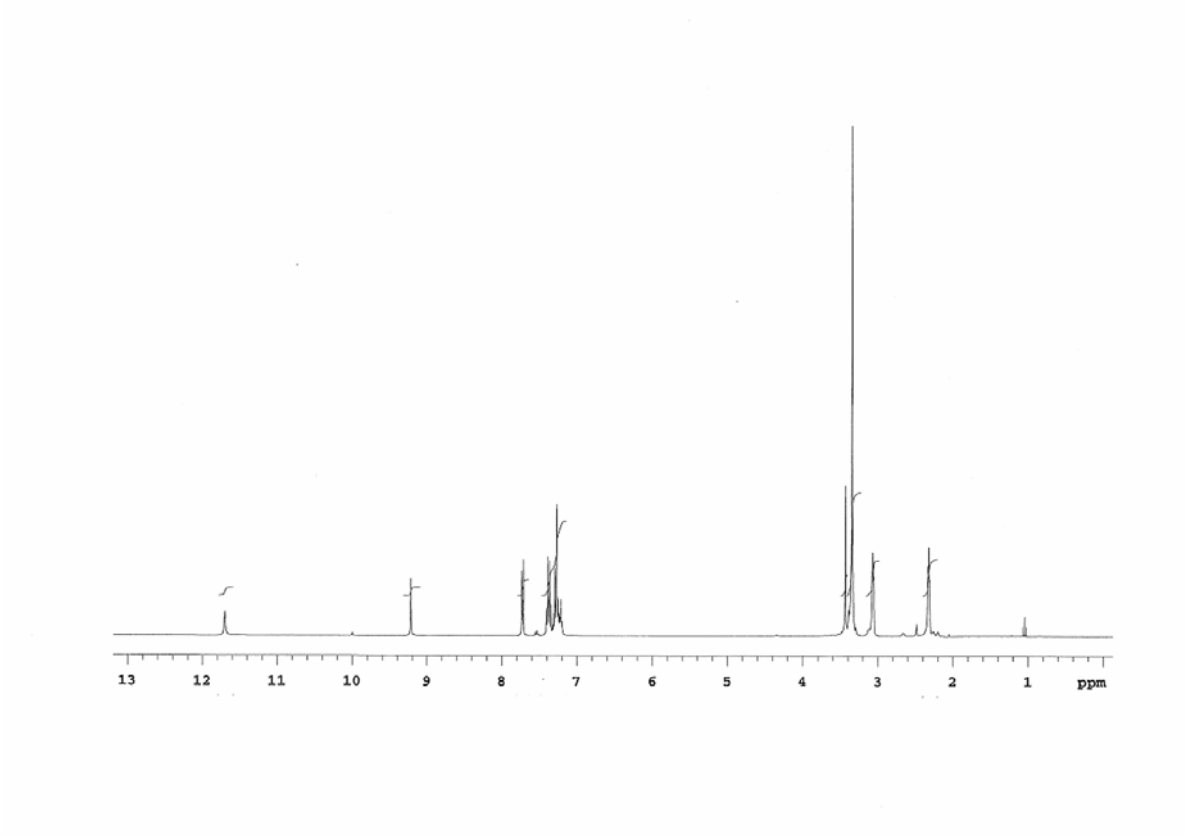
VI. Şekil 7.5. *anti*-1-benzilpiperazinfenilglioksim ligandına ait DEPT sonuçları

Tablo 7.1. Ligandın ve Komplekslerin Karekteristik IR Bandları

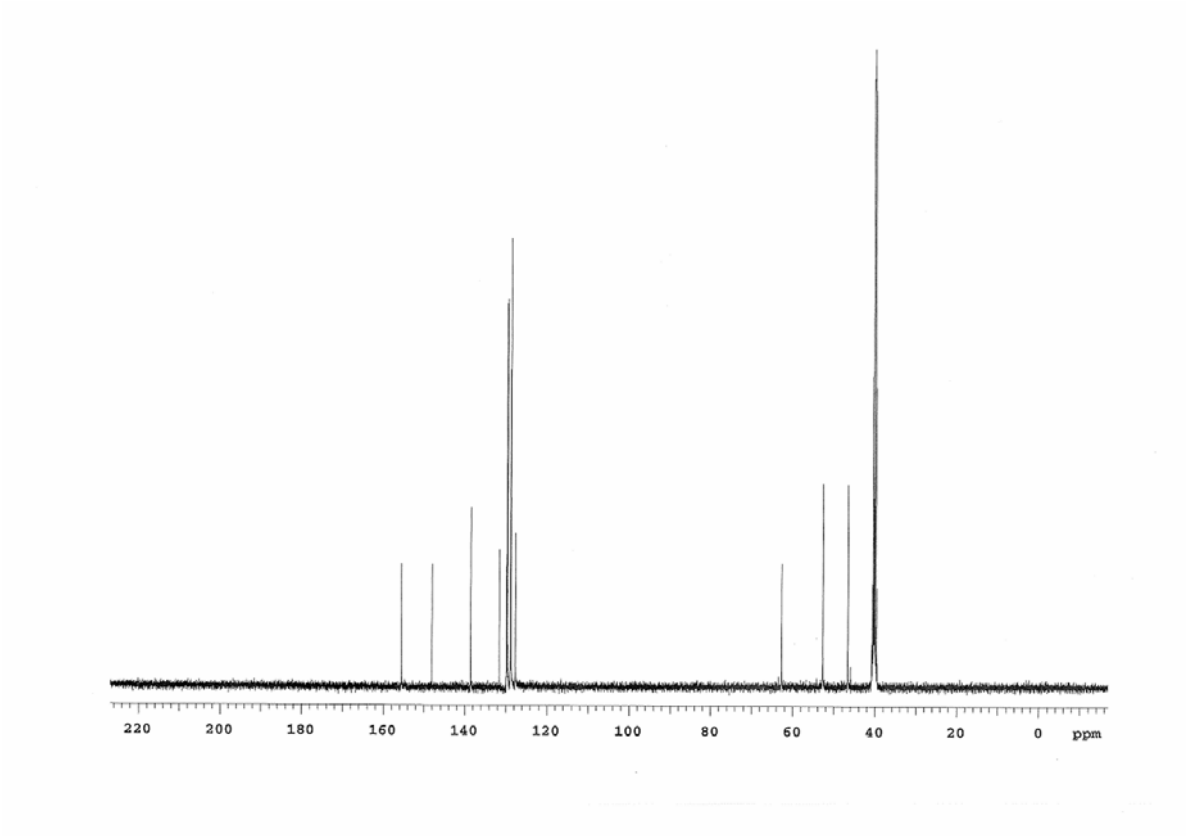
Bileşik	**NH**	**OH**	**O…H-O**	**C=N**	**N-O**	**C-H**
L^1H_2	3450	3368	-	1690	970	---
$[(L^1H)_2Ni]$	3538	3355	1730	1643	1089	---
$[(L^1H)_2Co]$	3542	3236	1730	1625	960	---
$[(L^1H)_2Cd]$	3542	3412	1730	1619	992	---
$[(L^1H)_2Zn]$	3459	3320	1732	1631	984	---
L^2H_2	---	3254	-	1601	985	3100-2700
$[(L^2H)_2Ni]$	---	3433	1748	1569	997	3100-2700
$[(L^2H)_2Cu]$	---	3433	1664	1560	996	3100-2700
$[(L^2H)_2Co]$	---	3401	1722	1582	996	3100-2700
L^3H_2	---	3230	-	1623	994	3100-2700
$[(L^3H)_2Ni]$	---	3448	1730	1560	1000	3100-2700
$[(L^3H)_2Cu]$	---	3301	1725	1560	996	3100-2700
$[(L^3H)_2Co]$	---	3431	1730	1593	988	3100-2700



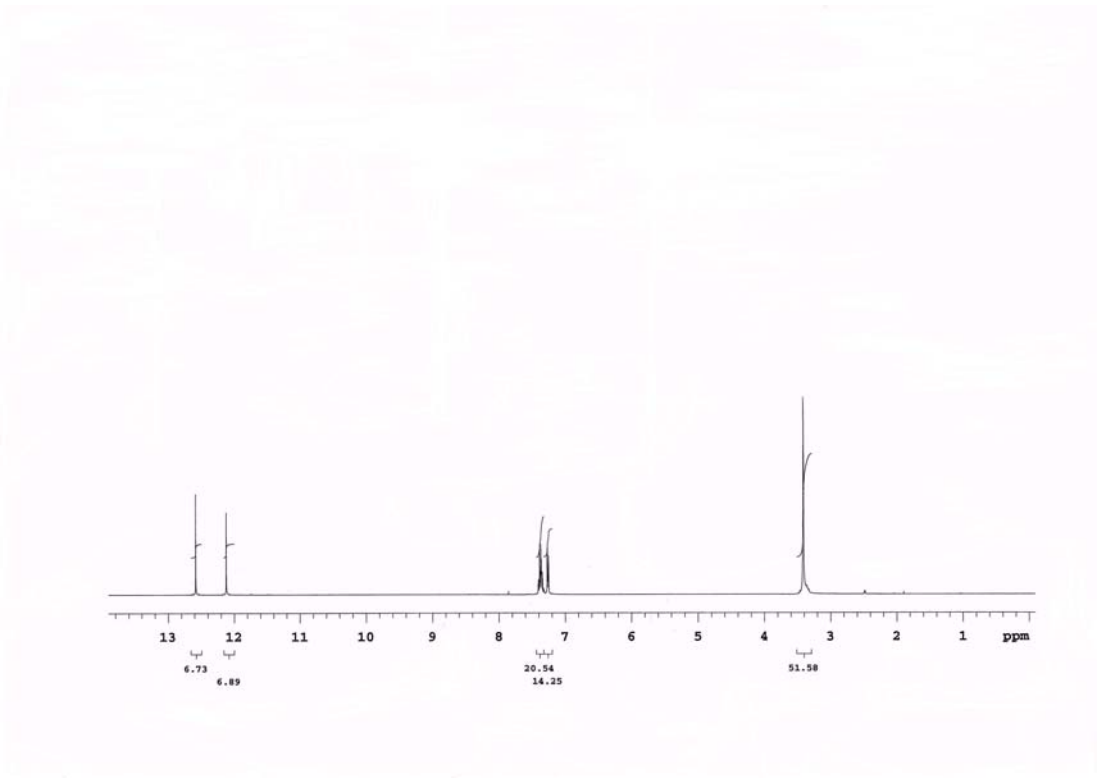
Şekil 7.1 *anti*-1-benzilpiperazinglioksim Ligandına ait ^{1}H-NMR Spektrumu



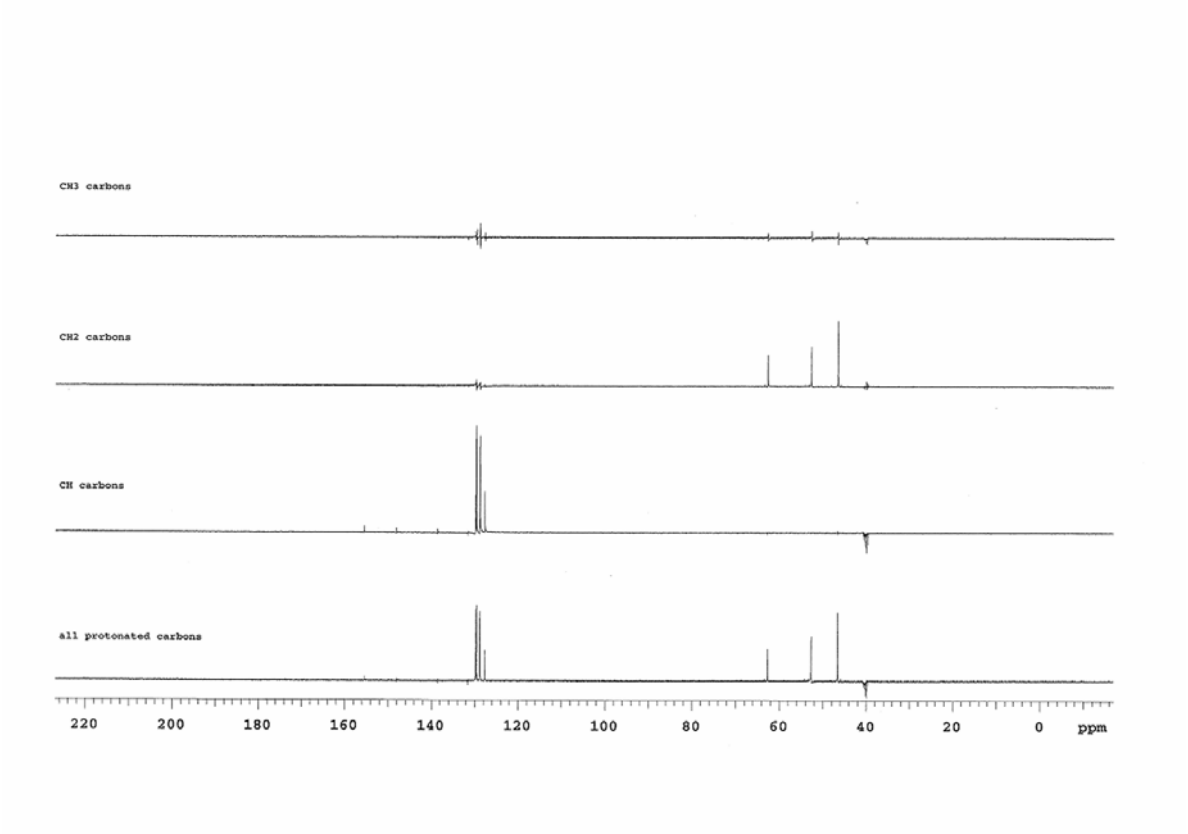
Şekil 7.2 *anti*-1-benzilpiperazinfenilglioksim Ligandına ait ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil 7.3 *anti*-1-benzilpiperazinfenilglioksim Ligandına ait ^{13}C-NMR Spektrumu



Şekil 7.4 Klorofenilglioksim bileşiğine ait ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil 7.5. *anti*-1-benzilpiperazinfenilglioksim ligandına ait DEPT sonuçları