T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENOKSİFENİLGLİOKSİM VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Funda YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2007

T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

FENOKSİFENİLGLİOKSİM VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Funda YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 06/07/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Ahmet COŞKUN
(DANIŞMAN)

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
(ÜYE)

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
(ÜYE)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FENOKSİFENİLGLİOKSİM VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Funda YILMAZ

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ahmet COŞKUN

2007, 78 Sayfa

Jüri:

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Yrd. Doç. Dr. Ahmet COŞKUN

Bu çalışmada difenileter ve kloroasetilklorür'ün $AlCl_3$ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre önce 4-(kloroasetil)difenileter [kloro keton] sentezlendi. Nitrosolama metoduna göre kloro keton'un bütil nitrit ile reaksiyonundan 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür [kloro keto oksim] elde edildi. Daha sonra kloro keto oksim'in hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonundan 4-(fenoksi)klorofenilglioksim [kloro dioksim] elde edildi.

Kloro dioksim'in bazı primer aminler ile reaksiyonlarından 4-fenoksi (sübstitüeaminofenilglioksim) ligandları hazırlandı. Çalışmamızda son olarak, bu ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal kompleksleri izole edildi.

Ligandların yapısı Elementel Analiz, FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{13}C NMR (APT) teknikleri ile karakterize edildi. Komplekslerin yapısı ise Elementel Analiz, FT-IR, ICP-AES ve Magnetik Süsseptibilite teknikleri ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Keto oksim, Dioksim, Geçiş Metal Kompleksleri

ABSTRACT

MS. Thesis

THE SYNTHESIS OF PHENOXYPHENYLGLYOXIME AND SOME TRANSITION METAL COMPLEXES

Funda YILMAZ

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ahmet COŞKUN

2007, 78 Page

Jury:

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Assist. Prof.Dr. Ahmet COŞKUN

In this study, 4-(chloroacetyl)diphenylether [chloro ketone] has been synthesized by the Friedel-Crafts reaction between diphenylether and chloroacetyl chloride in the presence of $AlCl_3$ catalyst. 4-(phenoxy)phenyloxylohydroximoyl chloride [chloro keto oxime] has been obtained by reaction of chloro ketone and butylnitrite according to nitrosation method. Then 4-(phenoxy)chlorophenylglyoxime [chloro dioxime] was obtained from the reaction of chloro keto oxime and hydroxylamine hydrochloride.

4-phenoxy(sübstitüeaminophenylglyoxime) ligands were prepared by the reaction of chloro dioxime with some primary amines. Finally, Ni(II), Co(II) and Cu(II) metal complexes of these ligands were isolated in our study.

The structures of the ligands were characterized by Elemental Analyses, FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR and ^{13}C NMR(APT) techniques. The structures of the complexes were characterized by Elemental Analyses, FT-IR, ICP-AES and Magnetic Susceptibility measurements.

Key words: Keto oxime, Dioxime, Transition Metal Complexes

ÖNSÖZ

Bu çalışma, S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ahmet COŞKUN yönetiminde yapılarak, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmalarımın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve bana her zaman destek olan saygı değer hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet COŞKUN'a en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda yardımları bulunan Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ'a, Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK'e, Dr. Haluk Bingöl'e, Dr. Ziya Erdem KOÇ'a, Arş. Gör. Erdal KOCABAŞ'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi bu çalışmamda da maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen sevgili babam Mehmet YILMAZ ve annem Asuman YILMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Funda YILMAZ

KONYA-2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET iii

ABSTRACT iv

ÖNSÖZ v

İÇİNDEKİLER vi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ viii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

SEMBOLLER VE KISALTMALAR xi

1. GİRİŞ 1

1.1. Friedel-Crafts Reaksiyonları 1

1.1.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu 2

1.1.2. Friedel-Crafts Nitrolama Reaksiyonu 3

1.1.3. Friedel-Crafts Sülfolama Reaksiyonu 4

1.1.4. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu 5

1.1.5. Friedel-Crafts Açilleme Reaksiyonu 7

1.1.6. Friedel-Crafts Katalizörleri 9

1.2. Aromatik Ketonlar 10

1.2.1. Ketonların Fiziksel Özellikleri 11

1.2.2. Aromatik Ketonların Eldesi 13

1.3. Oksimler 14

1.3.1. Oksimler ve Özellikleri 14

1.3.2. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri 19

1.3.3. Oksimlerin Eldesi 22

1.3.4. Oksimlerin Reaksiyonları 24

1.3.5. Oksimlerin Kompleksleri 30

1.3.6. Oksimlerin Kullanım Alanları 34

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 36

2.1. Literatür Özetleri 36

2.2. Çalışmanın Amacı 39

3. MATERYAL VE METOD **42**
3.1. Kullanılan Maddeler 42
3.2. Kullanılan Aletler 42
4. DENEY SONUÇLARI **43**
4.1. Oksimlerin Sentezi 43
4.1.1. 4-(kloroasetil)difenileter, [kloro keton] sentezi 43
4.1.2. 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, [keto oksim] sentezi 44
4.1.3. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim, [dioksim] sentezi 44
4.2. Ligandların Sentezi 45
4.2.1. 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) türevleri 45
4.3. Komplekslerin Sentezi 46
4.3.1. 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) türevlerinin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi 46
5. TARTIŞMA **47**
6. SONUÇ VE ÖNERİLER **52**
7. KAYNAKLAR **53**
8. EKLER **59**
ÖZGEÇMİŞ **78**

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1	Benzenin bromlanma reaksiyon mekanizması	3
Şekil 1.2	Benzenin nitrolanma reaksiyon mekanizması	4
Şekil 1.3	Benzenin sülfolanma reaksiyon mekanizması	5
Şekil 1.4	Benzenin alkillenme reaksiyon mekanizması	6
Şekil 1.5	Benzenin açillenme reaksiyon mekanizması	7
Şekil 1.6	Benzenin alifatik ve aromatik açillenmesi	8
Şekil 1.7	Açillenmiş benzenin halka kapanması	8
Şekil 1.8	Ketonların su ile hidrojen bağı oluşturması	12
Şekil 1.9	Asit klorür veya asit anhidrit ile aromatik keton eldesi	13
Şekil 1.10	Benzaldoksimin geometrik izomerleri	15
Şekil 1.11	*syn*- ve *anti*- ön eklerinin gösterilmesi	15
Şekil 1.12	Benzildioksimin İzomer Yapıları	16
Şekil 1.13	Fenilglioksimin İzomer Yapıları	16
Şekil 1.14	*syn*-Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu	17
Şekil 1.15	*anti*-Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu	17
Şekil 1.16	Asetonoksimin bağ uzunlukları ve bağ açıları	18
Şekil 1.17	Asetonoksimin trimer yapısı	18
Şekil 1.18	1.2-*vic*-dioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu	22
Şekil 1.19	Oksim türevlerinin elde edilme reaksiyonu	23
Şekil 1.20	Kloroglioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu	23
Şekil 1.21	Primer aminlerden oksim elde edilme reaksiyonu	23
Şekil 1.22	Ketiminlerden oksim elde edilme reaksiyonu	23
Şekil 1.23	*syn*- ve *amfi*-benzaldoksimlerin anti-benzaldoksime dönüşüm reksiyonu	24
Şekil 1.24	Oksimlerin primer aminlere indirgenme reaksiyonu	25
Şekil 1.25	Oksimlerin nitril oksit ve furoksanlara yükseltgenme reaksiyonu	25
Şekil 1.26	Oksimlerin Beckmann çevrilme reaksiyonu	26
Şekil 1.27	Oksimlerin klorlanma reaksiyonu	26
Şekil 1.28	Oksim klorürlerin hidroksamik asitlere hidrolizi	27
Şekil 1.29	Oksim klorürlerden amidoksim elde etme reaksiyonu	27
Şekil 1.30	Oksim klorürlerden N-Alkil amidoksim elde etme reaksiyonu	27
Şekil 1.31	Oksim klorürlerden N-Hidroksilamidoksim elde etme reaksiyonu	27
Şekil 1.32	Grignard bileşikleri ile aldoksihidroksamoil klorürlerden ketoksim elde etme reaksiyonu	28
Şekil 1.33	*vic*-Dioksim klorürlerin mono ve diaminlerle türevlerinin sentezi	28
Şekil 1.34	Oksimlerden diaminlerle organik polimer eldesi	29
Şekil 1.35	Oksim klorürlerden Alkilamidoksim elde etme reaksiyonu	29
Şekil 1.36	Diklorogliokslmden disiyanoksit elde etme reaksiyonu	29
Şekil 1.37	Dimetilglioksim Ni(II) kompleksinin yapısı	30
Şekil 1.38	Diaminoglioksimin Bakır(II) Kompleksi	31
Şekil 1.39	*vic*-Dioksimlerin *amphi*-formlarının Ni(II) kompleksi	31
Şekil 1.40	Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi	32
Şekil 1.41	Dimetilglioksimin Kobalt(II) Kompleksi	33
Şekil 1.42	*vic*-Diaminoglioksimin Nikel(II) Kompleksinin Tetrahedral ve Karedüzlem Yapıları	34
Şekil 4.1	4-(kloroasetil)difenileter bileşiğinin sentez reaksiyonu	43
Şekil 4.2	4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür bileşiğinin sentez reaksiyonu	44

Şekil 4.3	4-(fenoksi)klorofenilglioksim bileşiğinin sentez reaksiyonu	44
Şekil 4.4	4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) türevlerinin sentez reaksiyonu	45
Şekil 5.1	4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in oktahedral yapıdaki metal komplekslerinin genel yapısı	51
Şekil 5.2	4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim ve 4-fenoksi-(N-4-kloro-fenilamino)fenilglioksim'in kare düzlem yapıdaki metal komplekslerinin genel yapısı	51
Şekil 8.6.1	4-(kloroasetil)difenileter'in FT-IR Spektrumu	64
Şekil 8.6.2	4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün FT-IR Spektrumu	64
Şekil 8.6.3	4-(fenoksi)klorofenilglioksim'in FT-IR Spektrumu	65
Şekil 8.6.4	4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in FT-IR Spektrumu	65
Şekil 8.6.5	4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in FT-IR Spektrumu	66
Şekil 8.6.6	4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in FT-IR Spektrumu	66
Şekil 8.6.7	4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu	67
Şekil 8.6.8	4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu	67
Şekil 8.6.9	4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu	68
Şekil 8.6.10	4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu	68
Şekil 8.6.11	4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu	69
Şekil 8.6.12	4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu	69
Şekil 8.6.13	4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu	70
Şekil 8.6.14	4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu	70
Şekil 8.6.15	4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu	71
Şekil 8.7.1	4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün ^{1}H NMR Spektrumu	72
Şekil 8.7.2	4-(fenoksi)klorofenilglioksim'in ^{1}H NMR Spektrumu	72
Şekil 8.7.3	4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in ^{1}H NMR Spektrumu	73
Şekil 8.7.4	4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in ^{1}H NMR Spektrumu	73
Şekil 8.7.5	4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in ^{1}H NMR Spektrumu	74
Şekil 8.8.1	4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün ^{13}C NMR Spektrumu	75
Şekil 8.8.2	4-(fenoksi)klorofenilglioksim'in ^{13}C NMR Spektrumu	75
Şekil 8.8.3	4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in ^{13}C NMR Spektrumu	76
Şekil 8.8.4	4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in ^{13}C NMR Spektrumu	76
Şekil 8.9.1	4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in ^{13}C NMR(APT) Spektrumu	77
Şekil 8.9.2	4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in ^{13}C NMR(APT) Spektrumu	77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 1.1.	Bazı maddelerin fiziksel özellikleri	12
Çizelge 1.2.	Oksimlerde bağ uzunluğu ve bağ açıları	18
Çizelge 1.3.	*vic*-Dioksim komplekslerinde bağ uzunluğu	19
Çizelge 8.1.	4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) Ligandlarının ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Element Analiz Sonuçları	60
Çizelge 8.2.	4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) Ligandlarının ve Komplekslerinin Karakteristik FT-IR Değerleri (cm^{-1})	61
Çizelge 8.3.	4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, 4-(fenoksi)klorofenil-glioksim ve 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) Ligandlarının ^{1}H NMR Spektrum Değerleri, δ(ppm)	62
Çizelge 8.4.	4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, 4-(fenoksi)fenilglioksim ve 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) Ligandlarının ^{13}C NMR Spektrum Değerleri, δ(ppm)	62
Çizelge 8.5.	4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim ve 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim Ligandlarının ^{13}C NMR(APT) Spektrum Değerleri, δ(ppm)	63

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

R	:	Alkil
R'	:	Aril
M	:	Metal
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DMF	:	N-N'-Dimetilformamid
e.n.	:	Erime noktası
s	:	singlet (tek) pik
d	:	dublet (çift) pik
t	:	triplet (üç) pik
m	:	multiplet (çoklu) pik
J	:	Jiromanyetik Sabiti
ν	:	Frekans
h	:	Planck Sabiti
δ	:	Kimyasal kayma
alif.	:	Alifatik
arom.	:	Aromatik
Hz	:	Hertz
prim.	:	Primer
sec.	:	Sekonder
ter.	:	Tersiyer
quart.	:	Kuvartet
*	:	Bozunma noktası
vic-	:	*Vicinal*
°A	:	Angström
B.M	:	Bohr Magneton
Dia.	:	Diamagnetik
δ^+	:	Kısmi pozitif
δ^-	:	Kısmi negatif
H_{2g}	:	Glioksim
H_{2dmg}	:	Dimetilglioksim
μ_{eff}	:	Etkin manyetik moment
^{a}	:	Aşağı alan
^{b}	:	Yukarı alan

1. GİRİŞ

Oksimler ile ilgili ilk çalışmalar 1905 yılında Tchugaeff tarafından dimetilglioksim'in Ni(II) kompleksinin elde edilmesiyle başlamıştır. 1907 yılında bazı biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında dimetilglioksimin Co(III) kompleksinin elde edilmesi, B_{12} koenzim komplekslerine model bileşik oluşturma yönünden ışık tutmuştur. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak donör gruplara sahip ligandların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında; ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin antitümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur. Bu konudaki çalışmalar artarak devam etmektedir. Bu çalışmada çeşitli kullanım alanına sahip olan literatürdeki oksim ligandları ve komplekslerine ilave olarak yenilerini sentezlemek ve bunların özelliklerini incelemek amaçlanmıştır.

1.1. Friedel-Crafts Reaksiyonları

Friedel-Crafts reaksiyonları, aromatik bileşiklerin (benzen, bifenil, difenilmetan, difenileter, difeniltiyoeter vb.) Lewis katalizörleri eşliğinde, halojen, alkil halojenür, açil halojenür vb. maddelerle olan elektrofilik reaksiyonları olarak bilinir. Genel reaksiyon denklemi,

$$Ar—H + E^{+} \longrightarrow Ar—E + H^{+}$$ şeklinde gösterilir.

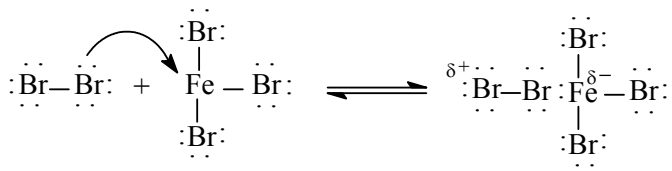
Lewis katalizörü olarak $AlCl_3$, BF_3, $FeCl_3$, $FeBr_3$ vb. maddeler kullanılır. Ayrıca, HCl, H_2SO_4, HF gibi protonlu asitler de kullanılır. Bu reaksiyonlarda elektrofil olarak Cl^+, $(R\text{-}CO)^+$, R^+ vb. kullanılmaktadır. Friedel-Crafts reaksiyonları aşağıda açıklanmıştır.

1.1.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu

Halojenleme, bir Lewis asit katalizörlüğü varlığında, benzenin brom ve klorla tepkimesidir. Aromatik bileşiklere sübstitüent sokmakta en önemli yöntemlerden birisidir. Bu reaksiyon aromatik bileşiklerin halojenlenmesi olarak bilinir.

Klorlama ve bromlamada en çok kullanılan Lewis asitleri $FeCl_3$, $FeBr_3$ ve $AlCl_3$ dür. Halojen molekülünün elektrofilik karakterini arttırmak için bir katalizör gereklidir. Bromlama tepkimesinde de gösterildiği gibi, bu da bir Lewis asit-baz kompleksinin oluşturulmasıyla sağlanır.

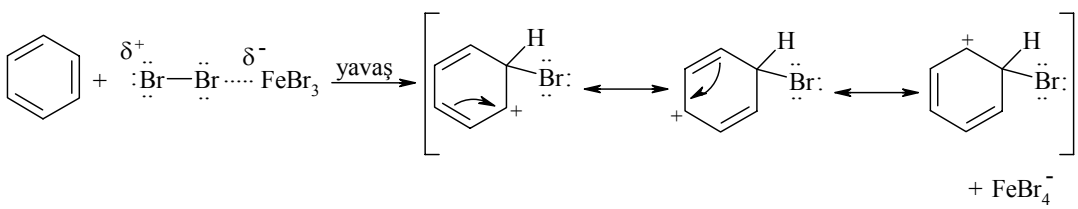
1. Basamak



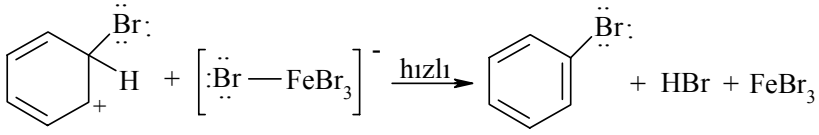
Lewis bazı Lewis asidi Lewis asit-baz kompleksi

Bu komplekste bromu daha iyi bir elektrofil yapmak için, brom-brom bağı polarlanmıştır.

2.Basamak



3. Basamak



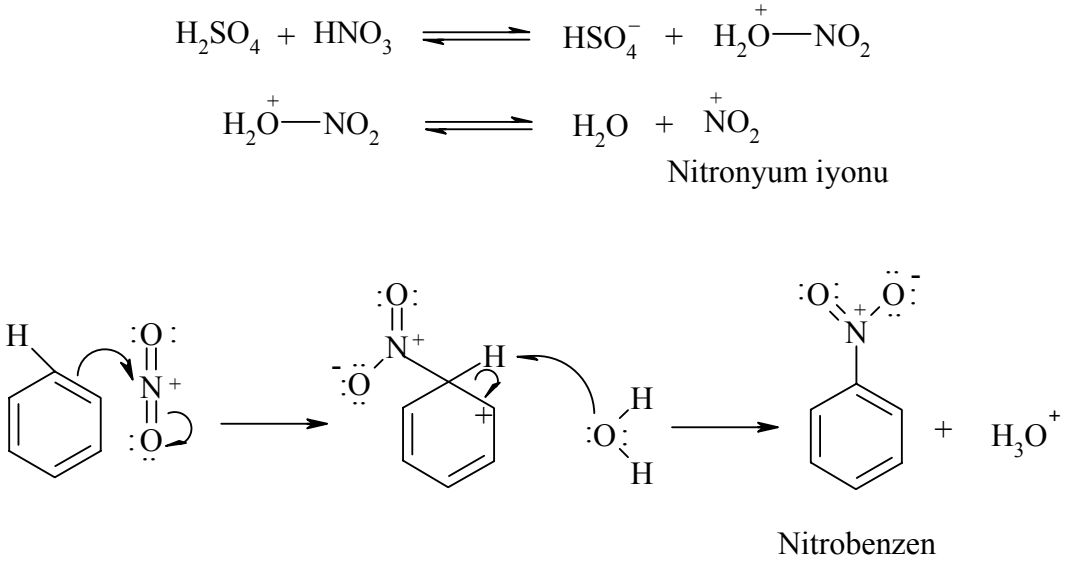
Şekil 1.1 Benzenin bromlanma reaksiyon mekanizması

Aromatik bromlama reaksiyonları Lewis asidi gerektirdiği halde, alkenlerin halojenlenmesi için katalizör gerekli değildir. Çünkü alkenlerde π bağları daha zayıftır. π elektronları Br-Br bağını polarize edebilirler ve kırılmasını sağlarlar. Benzende ise π elektronları çok daha sıkı olarak bağlıdırlar. Benzenin π elektronları, Br-Br bağını kıracak derecede polarize edemezler. Benzenin bromlanmasında Lewis asidi, halojen ile kompleks yaparak Br-Br bağını zayıflatır. Anilin ve fenol gibi aromatik bileşiklerde π bağları daha da zayıftır ve bu bileşikler Lewis asidine gerek olmadan doğrudan doğruya brom ile reaksiyona girerler.

1.1.2. Friedel-Crafts Nitrolama Reaksiyonu

Aromatik bileşiklerin büyük çoğunluğu elektronseven yerdeğiştirme tepkimeleri yoluyla nitro grubu bağlayabilir. Bu tür tepkimelerde en çok kullanılan nitrolama maddesi derişik nitrik asit ve derişik sülfürik asit karışımıdır. H_2SO_4 güçlü bir asit olduğundan nitrik aside bir proton verir ve $H_2NO_3^+$ iyonunu oluşturur. Bu iyon da bir mol su kaybederek nitronyum katyonunu verir.

İkinci tepkimede açığa çıkan suyun H_2SO_4 tarafından tutulması nitronyum iyonunun oluşmasını kolaylaştırır. Nitrolamadaki elektrofilik tür, nitronyum iyonudur.



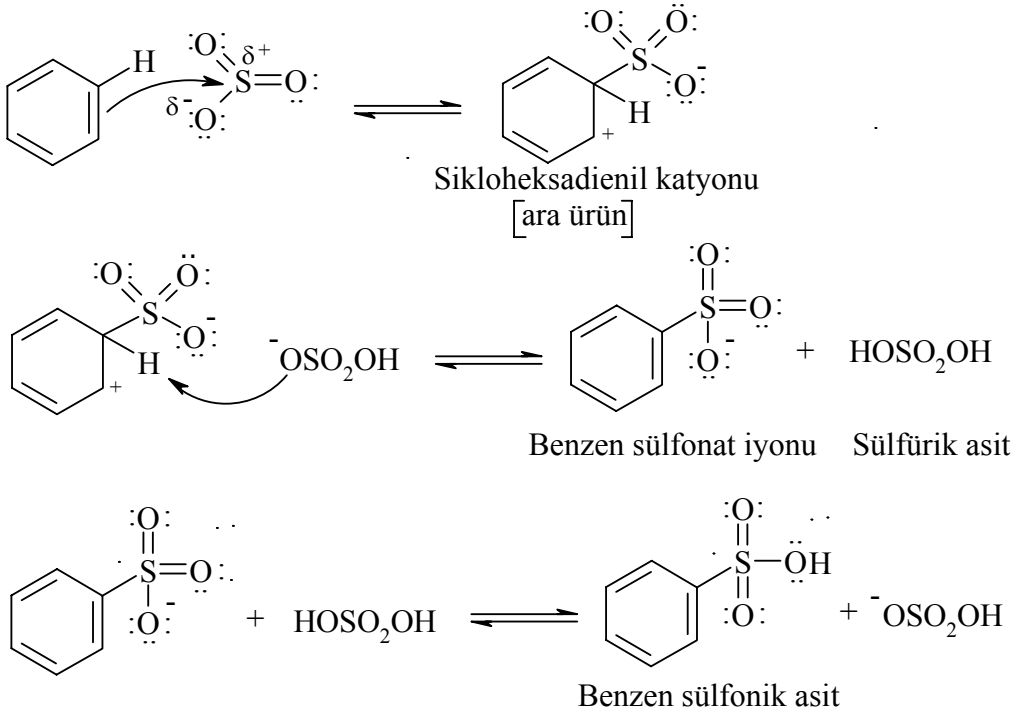
Şekil 1.2 Benzenin nitrolanma reaksiyon mekanizması

Nitrik asit esterleri bazik ortamlarda nitrolayıcı olarak kullanılabilirler. Örneğin etil nitrat (Et-O-NO_2) esteri iyi bir nitrolayıcıdır. Bunlardan başka, asetil nitrat, nitril halojenürler ve $FeCl_3$ gibi bir Friedel-Crafts katalizörü, NO_2BF_4 ve NO_2PF_6 gibi nitronyum tuzları da nitrolayıcı olarak kullanılabilirler.

1.1.3. Friedel-Crafts Sülfolama Reaksiyonu

Benzen ve sülfürik asit karışımı ıstılırsa benzen sülfonik asit elde edilir. Olay bir aromatik sübstitüsyon reaksiyonu olup, elektrofil SO_3'tür. SO_3 molekülünde kükürt atomu elektronca yoksuldur ve elektron eksikliğini gidermek için aromatik halkanın π-elektron sistemine saldırır. Tepkimenin bundan sonraki izlediği yol aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarının genel mekanizmasının aynısıdır.





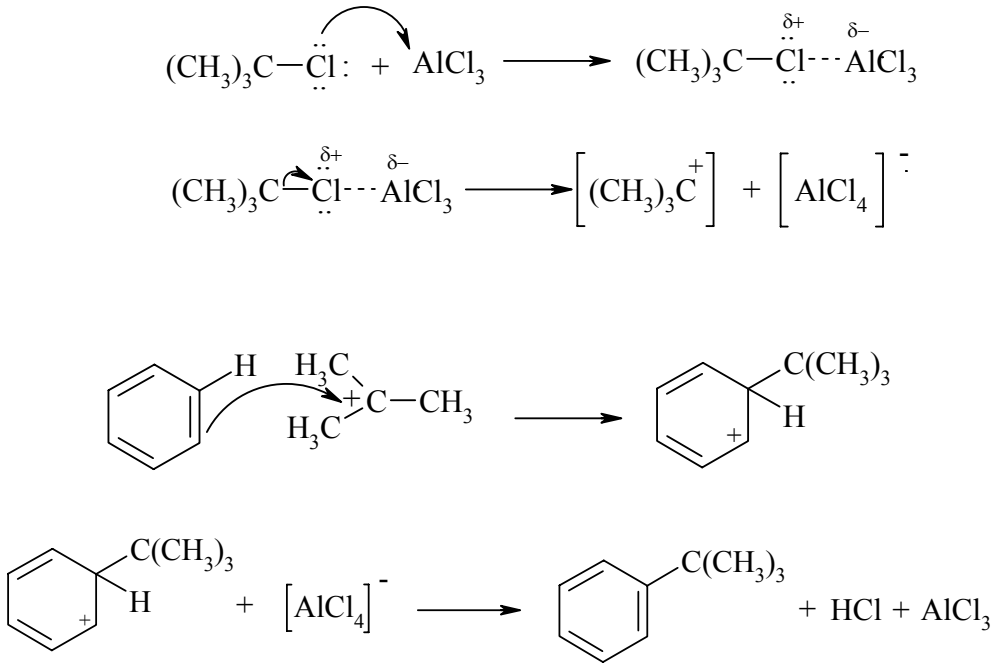
Şekil 1.3 Benzenin sülfolanma reaksiyon mekanizması

1.1.4. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu

Bu tepkime, 1877 de Charles Friedel (Fransa) ve James Crafts'ın (Friedel'in laboratuvarında çalışan bir Amerikalı kimyacı) ortak çalışması sonunda keşfedilmiştir.

Aromatik bileşiklerin, Lewis asidi katalizörlüğünde alkil halojenürler ile reaksiyonundan, alkil sübstitüe edilmiş aromatik bileşikler elde edilir. Bu reaksiyonda alkilleme reaktifi olarak alken, alkil halojenürler ve alkol kullanılabilir. En etken alkilleme reaktifleri, kolayca karbonyum iyonu oluşturabilen bileşiklerdir. Bu yüzden elektron verici grup bulunduran hidrokarbonlar, Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonunu kolaylaştırırlar. Alkilleme reaktifi olarak alkenler ve alkoller kullanıldığında, katalizör olarak H_2SO_4, H_3PO_4 ve HF gibi anorganik asitler

kullanılır. Bu reaksiyonun, alkil halojenür ve Lewis asidinin meydana getirdiği kompleks üzerine, elektrofilik etkiyle olduğu kabul edilir. Elektrofil, Lewis asit katalizörü olarak etkiyen alüminyum klorür ile bir alkil halojenürün tepkimesi sonunda oluşan bir karbokatyondur. Karbokatyon oluştuktan sonra benzen de diğer elektrofiller gibi tepkimeye girer.



Şekil 1.4 Benzenin alkillenme reaksiyon mekanizması

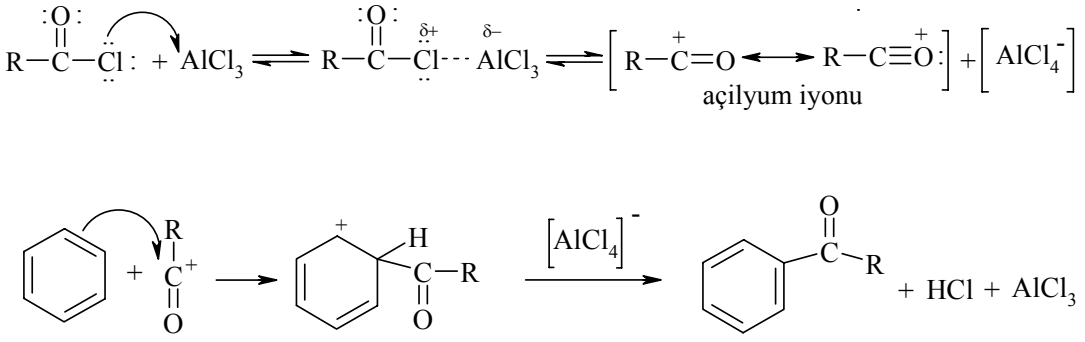
Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyen çeşitli faktörler vardır.

1. Aril ve vinil halojenürleri alkilleme vasıtası olarak kullanılamazlar. Çünkü bu bileşikler kolayca karbonyum iyonu meydana getirmezler.
2. Sık sık polialkilleme olur. Alkil grupları elektron veren gruplar olup, benzen halkasına katıldıklarında, halkayı daha ileri sübstitüsyon reaksiyonu için aktifleştirirler.
3. Alken veya alkolden meydana gelen karbonyum iyonu çevrilme gösterir ve elde edilen ana ürün en kararlı karbonyum iyonundan elde edilen üründür.
4. Friedel-Crafts reaksiyonu oldukça tersinir bir reaksiyondur. Alkilleme ve dialkilleme sonucu genellikle termodinamik bakımdan en kararlı ürün oluşur.

5. Friedel-Crafts reaksiyonu, aromatik halka üzerinde kuvvetli elektron çeken veya veren gruplar bulunduğunda meydana gelmez.

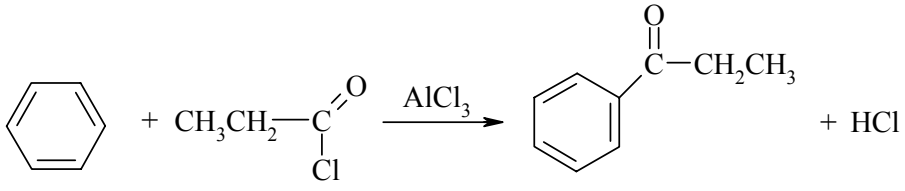
1.1.5. Friedel-Crafts Açilleme Reaksiyonu

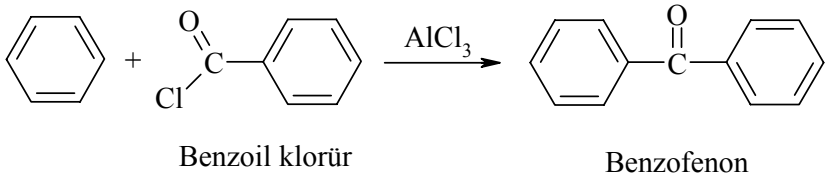
Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu, açil ve aroil grubunun aromatik halkaya sokulmasında oldukça etkilidir. Reaksiyon genellikle açil veya aroil halojenürüyle aromatik bileşik arasında oluşur. Çok kullanılan iki açil grubu asetil ve propionil gruplarıdır. Anhidritler ve karboksilli asitler de kullanılabilir. Açilleme reaksiyonu, halka üzerinde kuvvetli pasifleştirici grup olduğunda gerçekleşmez.



Şekil 1.5 Benzenin açillenme reaksiyon mekanizması

Açil grubu, elektron çekici bir grup olduğundan, benzen halkasına girdiğinde halkayı pasifleştirerek, ileri sübstitüsyonu önler. Bu yüzden açilleme reaksiyonlarında poliaçilleme olmaz.



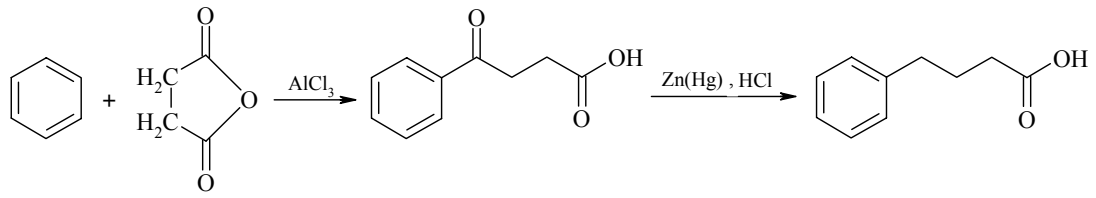


Benzoil klorür Benzofenon

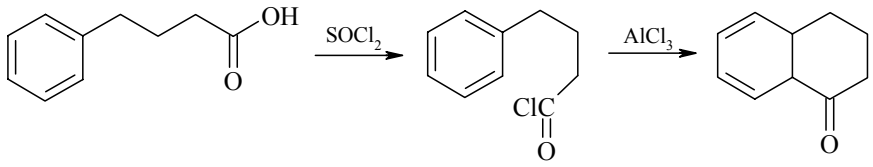
Şekil 1.6 Benzenin alifatik ve aromatik açillenmesi

Açilyum iyonu rezonansla kararlı hale geldiğinden diğer karbonyum iyonlarından çok daha kararlıdır. Friedel-Crafts açilleme reaksiyonunda çevrilme olmadığı için Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonundan çok daha iyi sentetik bir yöntemdir. Bu yüzden açilleme reaksiyonunun verimi yüksektir.

Friedel-Crafts açilleme reaksiyonunun bir başka üstünlüğü de halka kapanması sağlayabilmesidir. Açil halojenür, anhidrit ya da karboksil grubu, halkanın uygun bir yerinde ise, halka kapanması üzerinden, aromatik halka ile iki ortak üyeli ikinci bir halka oluşturulabilir.



Benzen Süksinik anhidrit 3-Benzoilpropanoik asit 4-Fenilbütanoik asit



4-Fenilbütanoik asit 4-Fenilbütanoil klorür α – Tetralon

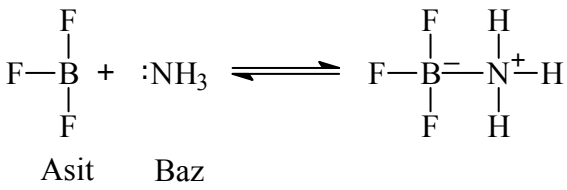
Şekil 1.7 Açillenmiş benzenin halka kapanması

1.1.6. Friedel-Crafts Katalizörleri

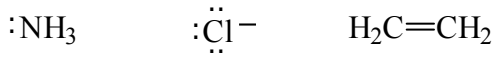
Friedel-Crafts reaksiyonlarında katalizör olarak Lewis asitleri kullanılır. Asit ve bazın en kapsamlı tanımı 1923 yılında G.H. Lewis tarafından yapılmıştır. Lewis asit-baz kavramına göre asit, bir kovalent bağ yapmak üzere bir elektron çifti alabilen maddedir. Baz ise bir kovalent bağ yapmak üzere bir elektron çifti sağlayabilen maddedir. Buna göre asit bir elektron çifti alıcısı, baz ise bir elektron çifti vericisidir.

Bir maddenin Lewis asidi olabilmesi için, merkez atomu üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak orbital boşluğu olması gerekir. Proton, elektron eksikliği bulunduğundan Lewis'e göre bir asittir. Hidroksil iyonu, amonyak ve su ortaklanmamış elektron çifti taşıdıklarından birer Lewis bazıdırlar.

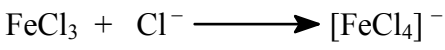
BF_3'de bor atomu 6 elektrona sahiptir. Bu nedenle okteti tam değildir. Oktetini tamamlayabilmesi için iki elektrona daha ihtiyacı vardır. Gerçekten de BF_3, amonyak gibi bir elektron çifti verebilen bir molekül ile birleşir.



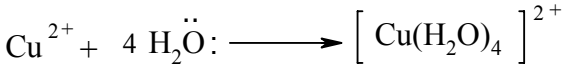
Bütün katyonlar, bu arada karbonyum iyonları, elektron çifti alabildiklerinden birer Lewis asitidirler. Orbital boşluğuna sahip atomlar (BF_3'de B, $AlCl_3$'de Al, $FeBr_3$'de Fe ve SO_3'te S gibi) ve boş d orbitalleri taşıyan ve oktetini arttırabilen atomlar (SiF_4'de Si ve $SnCl_4$'de Sn gibi) da birer Lewis asitidirler. Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağ olan CO_2 ve SO_3 gibi moleküller de Lewis asidi olarak davranır. Bir maddenin Lewis bazı olabilmesi için, bir element üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak elektron çifti olması gerekir.



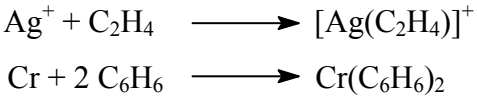
Bütün anyonlar Lewis bazıdırlar. Yük yoğunluğunun artması baz kuvvetini artırır.



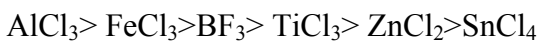
Su, alkol, eter gibi merkez atomlarında ortaklanmamış elektron çifti bulunan nötr moleküller, Lewis bazı olarak davranırlar.



Metal iyonları ile koordine kovalent bağ oluşturabilen alken ve alkinler de Lewis bazı olarak davranırlar.



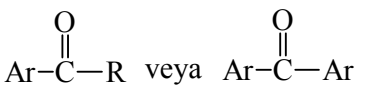
Friedel-Crafts katalizörleri, benzeni alkilleme gücüne göre şöyle sıralanır.



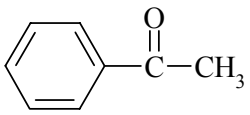
Sıralanan bu katalizörlerden en pratik olanı Al_2Cl_6'dır. Fakat susuz olarak saklanamayacak kadar etkin bir bileşiktir. Saflaştırılması süblimleştirilme ile yapılır. Bununla beraber çoğu hallerde saflaştırılmadan kullanılabilir. Friedel-Crafts reaksiyonlarında izomerleşmeyi en aza indirgemek için aktifliği az olan katalizörler kullanılır.

1.2. Aromatik Ketonlar

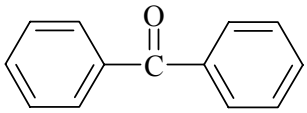
Aromatik ketonlar, karbonil grubuna bir veya iki aromatik grubun bağlı olduğu bileşiklerdir.

 , genel formülüne sahip bileşiklerdir.

Karbonil grubunun bir yanında fenil grubu, diğer yanında herhangi bir grup olan aromatik ketonların genel adı, "açilofenon" dur. Aşağıdaki bileşikler örnek olarak verilebilir.



Fenil-metil keton
(Asetofenon)



Difenil keton
(Benzofenon)

1.2.1. Ketonların Fiziksel Özellikleri

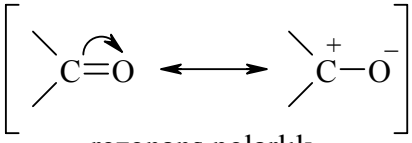
Ketonlar karbonil gurubu (C=O) taşırlar. Karbonil grubunda sp^2 hibritleşmesi vardır ve düzlemseldir. Hetero atom içerdiği için C=O, polar bir gruptur. Burada iki tür polarlık vardır:

1. İndüktif polarlık
2. Mezomerik(rezonans) polarlık

İndüktif polarlık, dipol momentle ilgilidir ve burada kısmi yük dağılımı vardır. Mezomerik polarlık veya rezonans polarlığında, C=O deki çift bağın π kısmı oksijen yanına kaymış gibi düşünülür ve "C " yanı (+) " O " yanı (-) olur:



indüktif polarlık



rezonans polarlık

Bu özellikleri nedeniyle karbonil grubunun reaksiyon yeteneği oldukça fazladır. Örneğin katılma, kondenzasyon, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını verebilir.

Karbonil grubu polar yapıda olduğu için bu grubun fiziksel özellikleri indüktif etkiyle açıklanır. Karbonil grubu polar karakterde olduğu için dipol-dipol

çekimi söz konusudur. Bu yüzden kaynama noktaları benzer molekül ağırlığına sahip apolar bileşiklerden daha yüksektir. Kaynama noktaları alkollerle karşılaştırıldığında ise daha düşük olduğu görülür. Bu durum ketonların moleküller arası hidrojen bağları oluşturmamaları ile açıklanabilir. Ketonların kaynama noktaları eterlerden daha yüksektir. Örneğin asetonun kaynama noktası 56,1 ^{o}C iken, dietileterin kaynama noktası 34,5 ^{o}C dır. Bu durum eterlerin sadece indüktif etkiyle, karbonil bileşiklerinin ise hem indüktif hem de rezonans etkiyle polarlığa sahip olmalarıyla açıklanır (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1 Bazı maddelerin fiziksel özellikleri

Bileşik	Kn (^{o}C)	Suda çözünürlük(g/100 mL)
$CH_3CH_2CH=CH_2$ (1-Büten)	-6	ihmal edilebilir
$CH_3CH_2CH=O$ (Propanal)	49	20
$CH_3CH_2CH_2OH$ (1-Propanol)	97	Her oranda karışabilir
$(CH_3)_2C=O$ (Propanon)	56,1	Her oranda karışabilir
$C_2H_5O\ C_2H_5$ (Dietileter)	34,5	6,04

Ketonlar suyla hidrojen bağı yapabildikleri için suda hidrokarbonlardan daha fazla çözünürler. Alkollerden ise daha az çözünürler.



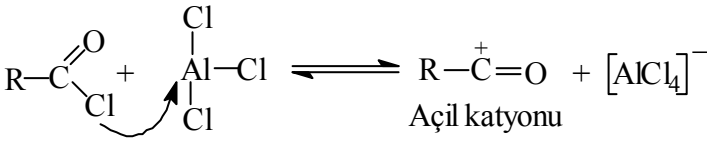
Şekil 1.8 Ketonların su ile hidrojen bağı oluşturması

1.2.2. Aromatik Ketonların Eldesi

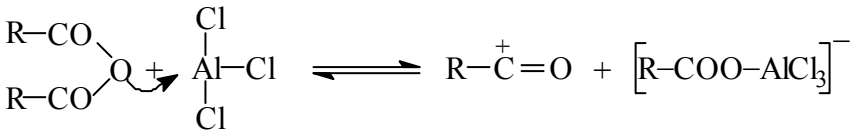
Aromatik ketonlar, sekonder alkollerin yükseltgenmesi, karboksilik asitlerin kalsiyum ve potasyum tuzlarının ısıtılması ya da Grignard reaksiyonları ile elde edilebilirler. Ancak bunların elde edilişinde özel bir metot olan Friedel-Crafts reaksiyonları çok kullanılır.

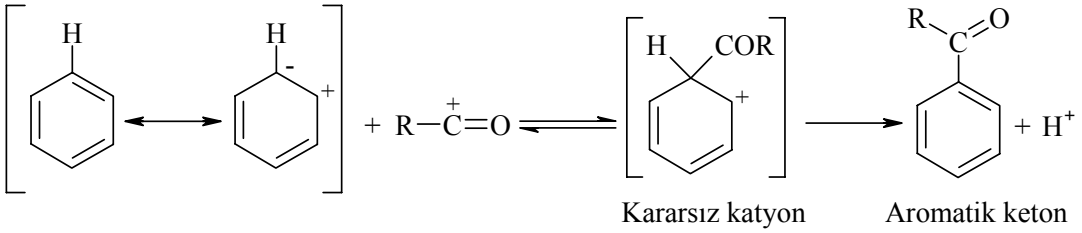
Aromatik ketonların Friedel-Crafts reaksiyonlarıyla elde edilmeleri, alifatik ketonlardan olan önemli farklarıdır. Bu reaksiyonda, aromatik hidrokarbon veya bir türevi, susuz $AlCl_3$ katalizörlüğünde asit klorürü veya asit anhidriti ile etkileştirilir. Reaksiyon, elektrofilik aromatik bir sübstitüsyondur. Burada asit klorürü veya anhidriti ile susuz $AlCl_3$'den elektrofilik olarak etkiyen açil katyonu meydana gelir.

Asit klorürü ile,



Asit anhidriti ile,





Şekil 1.9 Asit klorür veya asit anhidrit ile aromatik keton eldesi

Bu reaksiyon "aromatik halkanın açillenmesi"dir. R-CO grubu elektron çekici bir grup olduğundan halkanın etkinliğini azaltır. Dolayısıyla sadece bir tane açil grubu bağlanabilir (Silver and Lowy 1934, Thomas 1941).

1.3. Oksimler

1.3.1. Oksimler ve Özellikleri

Oksim genel bir adlandırma terimi olup, oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasından oluşturulmuştur. Oksimler ilk yıllarda aldehit ve ketonlardan elde edildiği için adlandırmalar bunların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenerek yapılmıştır.

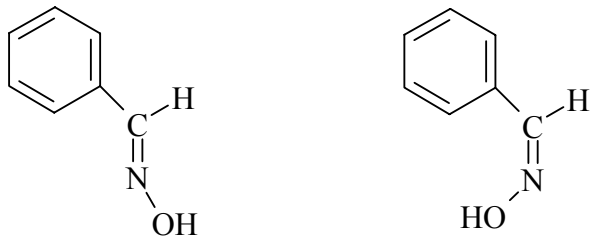
CH_3-CH=NOH	$(C_6H_5)_2C$=NOH
Asetaldoksim	Benzofenonoksim

Oksim grubu [–C=NOH] aynı zamanda hidroksiimino olarak da adlandırılmaktadır. Oksimler, nitrozo bileşiklerinin yapı izomeri olduklarından, bunlara izonitrozo bileşikleri de denilmektedir (Smith 1966, Chakravorty 1974).

Oksimlerin, –OH grubundaki H'in yerine alkil veya açil grubunun geçmesiyle oksimlerin O-alkil türevleri oluşur [$(CH_3)_2C$=N-O-CH_3, O-metil aseton oksim; C_6H_5-CH=N-O-$COCH_3$, O-asetil benzaldoksim). Yine –OH grubundaki H'nin veya daha çok –O-R türevindeki alkil grubunun N üzerine geçmesiyle de bir başka oksim türevi olan nitronlar oluşur [$(C_6H_5)_2N^+(CH_3)$-O^- ; α,α'-difenil N-metil nitron veya benzofenon N-metil oksim].

Oksim bileşikleri üzerindeki çift bağın, dönmeyi engellemesi nedeniyle -OH grubunun yönlenmesine göre izomerik yapıyı belirtmek üzere adlandırma

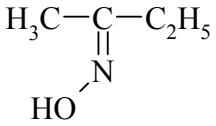
yapılabilmektedir. C=N çift bağı çevresindeki H ve OH gruplarının çift bağ düzleminin aynı tarafında olması durumunda syn- öneki, zıt tarafında olması durumunda ise anti- öneki kullanılır (Şekil 1.10).



syn-Benzaldoksim *anti*-Benzaldoksim

Şekil 1.10 Benzaldoksimin geometrik izomerleri

Ketoksimlerde ise bu izomerler, referans alınan guruba göre ifade edilir. Örneğin bütanonoksim iki şekilde isimlendirilebilir.

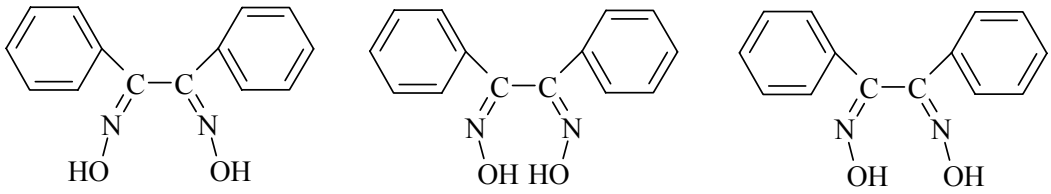


anti-etil-metil-ketoksim
syn-metil-etil-ketoksim

Şekil 1.11 *syn*- ve *anti*- ön eklerinin gösterilmesi

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).

1,2-*vic*-Dioksimlerin izomerleri, komşu C=N grubundaki iki OH'ın birbirinin pozisyonlarına göre *syn*-, *amphi*- ve *anti*- şeklinde kullanılmaktadır (Patai 1970) (Şekil 1.12).



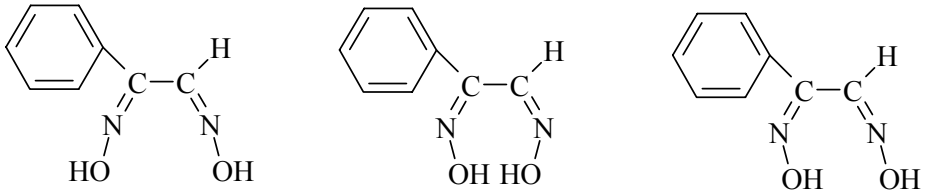
anti-benzildioksim
e.n. 243-244 °C

syn-benzildioksim
e.n. 212-214 °C

amphi-benzildioksim
e.n. 164-166 °C

Şekil 1.12 Benzildioksimin İzomer Yapıları

Bu formlardan *anti*- izomerlerin erime noktaları genellikle yüksektir (Smith 1966). Ancak bunun istisnaları da vardır (Burakevich ve ark.1971, Serin ve Bekaroğlu 1983) (Şekil 1.13).



anti-fenilglioksim
e.n. 166-168 °C

syn-fenilglioksim
e.n. 170 °C

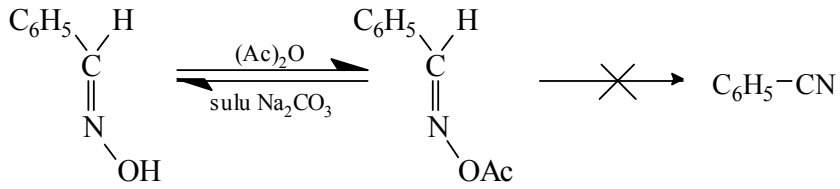
amphi-fenilglioksim
e.n. 180 °C

Şekil 1.13 Fenilglioksimin İzomer Yapıları

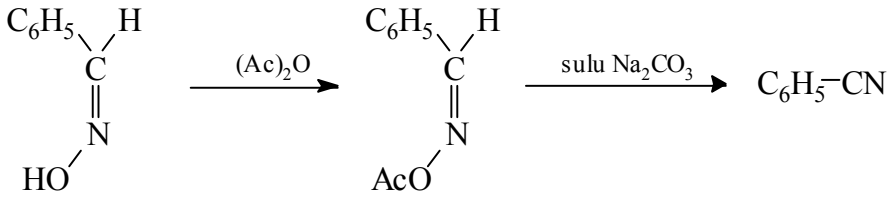
vic-Dioksim izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri de yapıya bağlı olarak değişir ve genellikle düşüktür. Bu yüzden bunları birbirinden ayırmak güç olmakla beraber, günümüzde gelişen ayırma teknikleriyle bir çoğunu ayırmak mümkün olmaktadır.

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 1.14), *anti*-izomerinin açil türevi nitril oluşturur (Şekil 1.15).



Şekil 1.14 *syn*-Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu



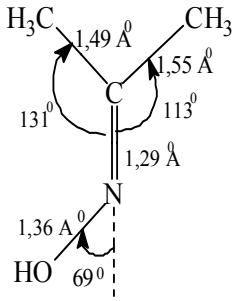
Şekil 1.15 *anti*-Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu

Oksimler genellikle renksiz, suda az çözünen orta derecelerde eriyen ve genellikle erime sıcaklıklarında bozunan maddelerdir. Mol kütlesi küçük olanların uçuculuğu yüksektir. Dioksimlerin *anti*- izomeri, *amphi*- ve *syn*- izomerlerine göre daha düşük enerjili, yani daha kararlıdır (Nesmeyanov 1974).

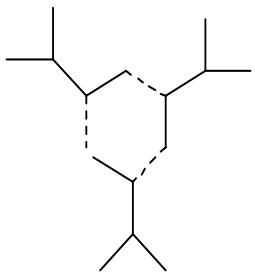
Oksimler, hem asidik hem de bazik özellik gösterirler. Oksimlerin asidik özellikleri, OH grupları üzerindeki oynak protonlardan kaynaklanır. Buna karşılık, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle zayıf bazik özellik gösterirler. Bu yüzden, amfoter özelliğe sahip olan bu maddeler, seyreltik asit ve baz çözeltilerinde kolayca çözünmektedirler.

Basit oksim adı verilen mono oksimlerin pKa değerleri 10-12 arasındadır (Brady ve Chokshi 1929). Örneğin *syn*-benzaldoksim'in pKa'sı 10.68; benzofenonoksim'in ise 11.30'dur. Dioksimler ise mono oksimlere göre dikkate değer derecede asidik olup, bunların pKa değerleri 7-10 arasında değişir. Bazı dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri; Dihidroksiglioksim'in 6.81 ve Difenilglioksim'in 8.50 dir (Ungnade[1] ve ark. 1963).

Oksimlerin yapıları çeşitli tekniklerle ve X-ışınları kristalografi yöntemi ile incelenmiştir. X-ışınları ölçümlerine göre, asetonoksimdeki bağ uzunlukları ve bağ açıları için Şekil 1.16'daki değerler bulunmuştur. Ayrıca asetonoksimin molekülleri arasında kuvvetli hidrojen bağı meydana geldiği ve kristal halde yapısının trimer olduğu gösterilmiştir (Bierlein ve Lingafelter 1951) (Şekil 1.17).



Şekil 1.16 Asetonoksimin bağ uzunlukları ve bağ açıları



Şekil 1.17 Asetonoksimin trimer yapısı

Bazı oksimlerin X-ışınları analiz yöntemi ile belirlenen bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 1.2'de, vic-dioksim komplekslerinin bağ uzunlukları ise Çizelge 1.3'te verilmiştir (Chakravorty 1974).

Çizelge 1.2 Oksimlerde bağ uzunluğu ve bağ açıları

Bileşik	Bağ uzunluğu (A°)		Bağ açısı (°)
	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-klor-Benzaldoksim	1.26	1.40	111

Çizelge 1.3 vic-Dioksim komplekslerinde bağ uzunluğu

	Bağ uzunluğu (A^o)			
Bileşik	M-N	C=N	N-O	O-H….H
$Ni(Hg)_2$	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

Oksimler metaller ile kompleks oluşturduğunda N-O bağ uzunluğunda yaklaşık 0.4 A^o kadar bir kısalma olmakta, C=N de ise önemli bir değişme olmamaktadır. (C=N-O) bağ açısı serbest ligand durumuna göre yaklaşık 10^o açılmaktadır. Komplekslerde O-H....O köprüleri yaklaşık 175^o'lik açıda oluşması, H…..O bağ uzunluğunun 2.4 A^o ve üzerinde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Değişik metallerin bu bağ uzunluğuna etkileri, atom yarıçaplarındaki (Ni< Pd< Pt) artışla parelellik göstermektedir (Chakravorty 1974).

1.3.2. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

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

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

Aldoksim ve ketoksimler için karakteristik IR bantları 3300-3130 cm^{-1} deki ν(OH), 1660-1600 cm^{-1} ν(C=N) ve 1000-930 cm^{-1} ν(NO) titreşimleridir (Avram ve Mateescu 1972, Ungnade ve ark. 1963, Burger ve ark. 1965, Silverstein ve ark. 1974). Seyreltik çözelti veya gaz halinde spektrum alındığında oksimin O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3600-3500 cm^{-1} çıkar, bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasıdır. *vic*-Dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda olmaları mümkündür. *anti*-Dioksimlerde O-H grupları birbirine zıt doğrultularda yönlenmişlerdir. O-H gerilme titreşiminin *anti*- formundaki oksimlerde *amfi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunduğu literatürlerde belirtilmektedir (Avram ve Mateescu 1972, Serin ve Bekaroğlu 1983).

Doymuş, konjuge olmayan oksimlerde ν(C=N) bandı 1685-1650 cm^{-1}'e kadar kayabilir. *anti*-Glioksimlerde ν(C=N) titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrili bir yapıda olmalarından ileri gelir; *anti*-klorogliokSimde s-cis yapısını doğrulayacak şekilde orta şiddette bir dublet (1626, 1592 cm^{-1}) halindedir.

Oksimlerde bir çift bağa komşu ν(NO) bandı, 970-925 cm^{-1} arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir (Brown 1955). Bu değerler oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin, Dimetilglioksim'de 952 cm^{-1}, *anti*-klorogliokSim'de 978 cm^{-1}, *anti*-diklorogliokSim'de 1000 cm^{-1} (Avram ve Mateescu 1972, Ungnade ve ark. 1963).

Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinde olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde az da olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları, çok az bir kayma ile 1670-1610 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir (Chakravorty 1974, Keeney 1984, Kotali 1991).

Bilindiği gibi dioksimler eğer *amphi* yapısında ise, oksim gruplarına ait protonlardan biri, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki

O-H gruplarının çevreleri farklılaşmış olur. Siklohegzandiondioksimin oluşturduğu kompleksin IR spektrumları karşılaştırıldığında ligand için 3380 cm^{-1} de gözlenen O-H titreşim bandı, kompleks için 1775 cm^{-1} de, ligand için 1640 cm^{-1} de gözlenen C=N titreşim bandı, kompleks için 1575 cm^{-1} de ve yine ligand için 960 cm^{-1} de gözlenen N-O bandı, kompleks için 1066 cm^{-1} de gözlenmektedir. Komplekslerde 1775 cm^{-1} de gözlenen absorpsiyon, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir (Meyer 1969).

Ar-CH=N-OH yapısındaki mono oksimlerin ^1H NMR spektrumlarında fenil halkası protonları 7-7.5 ppm, O-H protonları 10-12 ppm ve C-H protonları 8-8.5 ppm civarlarında görülmektedir (Kleinspehn ve ark. 1967, Silverstein ve ark. 1974).

Aldoksimlerde *syn* ve *anti* olarak adlandırılan iki farklı yapı ^1H NMR spektrumu yardımı ile belirlenebilmektedir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır (Patai 1970). İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi *syn* ve *anti* izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir.

Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti, syn* ve *amphi* geometrik izomer durumlarına göre ^1H NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti*-İzomerler için 10 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, *amphi* izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve *syn* izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden, birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D_20 ilavesi durumunda döteryum ile yer değiştirirler ve ^1H NMR pikleri kaybolur (Deveci 1991, Sevindir 1992).

Kleinsphen ve arkadaşları (1967) hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaları detaylı bir şekilde inceleyerek, 60 oksim bileşiğinin DMSO-d_6 çözeltisinde O-H rezonansının oksim grubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik olan değerler elde etmişlerdir. Alifatik ve alisiklik ketonlar ile aldehitlerden oluşan oksimlerin O-H kimyasal kaymaları 11.0-10.0 ppm arasında aromatik ve heteroaromatik oksimlerde ise 12.5-11.0 ppm arasında değerler ölçülmüştür.

Amidoksimlerde oksim grubuna komşu N veya NH bulunur. Amit karakterindeki NH protonu diaminoglioksimde 5.93 ppm'de, N-fenilaminoglioksimde 7.7 ppm'de, N,N'bis(4-benzo-[15crown-5])diaminoglioksimde ise 8.2 ppm'de ortaya çıkmıştır (Ungnade ve ark. 1958, Gül ve Bekaroğlu 1983).

Simetrik olarak sübstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görülür. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono sübstitüe glioksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu, sübstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır (İrez ve Bekaroğlu 1983). Bu iki singlet arasındaki fark 0.6 ppm' e kadar ulaşmaktadır.

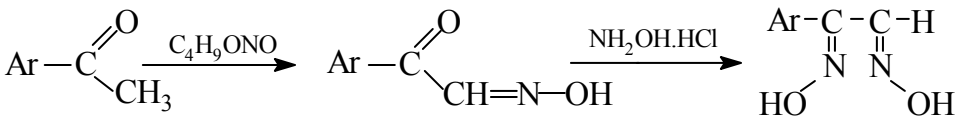
1.3.3. Oksimlerin Eldesi

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

$$\text{R-CHO} + \text{NH}_2\text{OH.HCl} \xrightarrow{\text{AcONa}} \text{R-CH=N-OH} + \text{NaCl} + \text{AcOH}$$

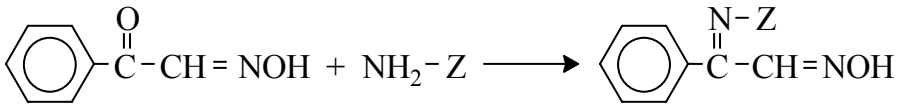
b) Nitrosolama metodu: Özellikle α-keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur ve aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır (Burakevich ve ark. 1971, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

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



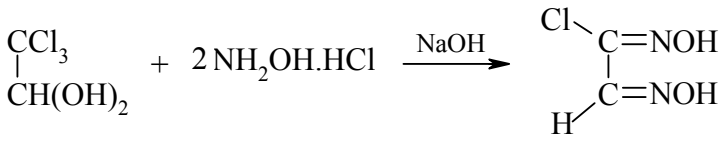
Şekil 1.18 1.2-*vic*-dioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu

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



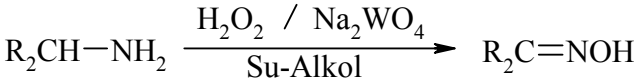
Şekil 1.19 Oksim türevlerinin elde edilme reaksiyonu

c) Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan: *vic*-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliokisim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Hesse ve Krehbiel 1955, Gök 1981, Deveci 1994).



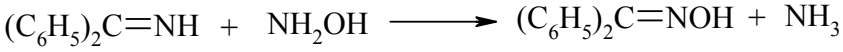
Şekil 1.20 Klorogliokisimlerin genel elde edilme reaksiyonu

d) Primer aminlerin yükseltgenmesiyle: Primer aminler sodyum tungstat katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verirler (Smith 1966).



Şekil 1.21 Primer aminlerden oksim elde edilme reaksiyonu

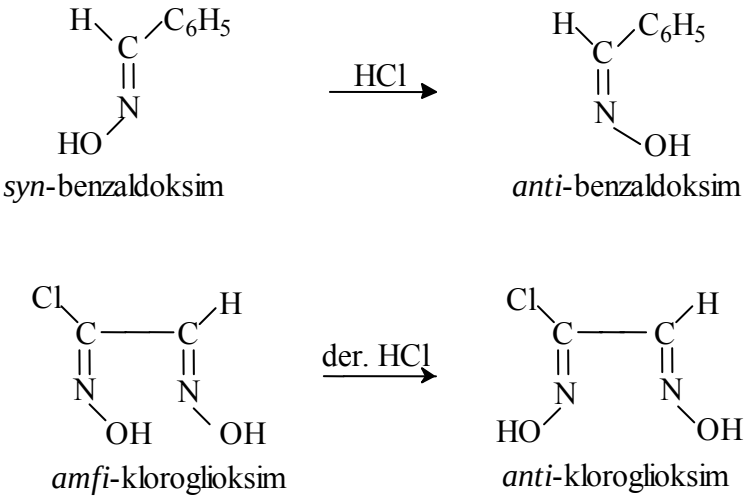
e) Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonundan: Ketiminler hidroksilaminle reaksiyona girerek kolayca oksimleri verirler (Hauser 1955).



Şekil 1.22 Ketiminlerden oksim elde edilme reaksiyonu

1.3.4. Oksimlerin Reaksiyonları

a) Asitlerin etkisi: Oksimler kuvvetli mineral asitlerle tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. *syn*- ve *amfi*- izomerleri HCl ile *anti*-izomerlerine dönüşür (Gök 1981).

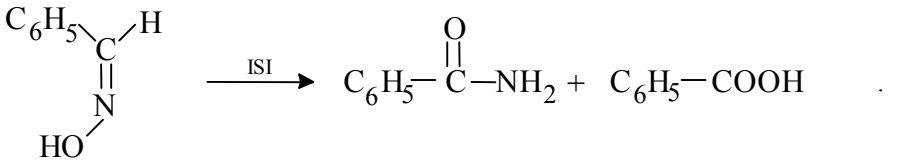


Şekil 1.23 *syn*- ve *amfi*-benzaldoksimlerin anti-benzaldoksime dönüşüm reksiyonu

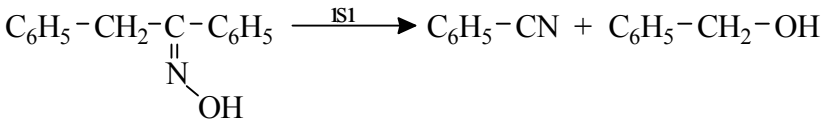
b) Isı ve ışık etkisi: Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelir. Örneğin benzofenon oksim ısı tesiriyle bozunduğunda azot,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

$$(C_6H_5)_2C{=}NOH \xrightarrow{160\text{ -}185\,^0C} (C_6H_5)_2C{=}O + (C_6H_5)_2C{=}NH + N_2 + H_2O$$

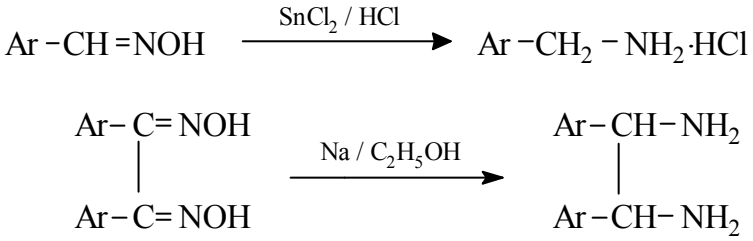
anti-Benzaldoksim ise benzamit ve benzoik asite ayrışır.



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

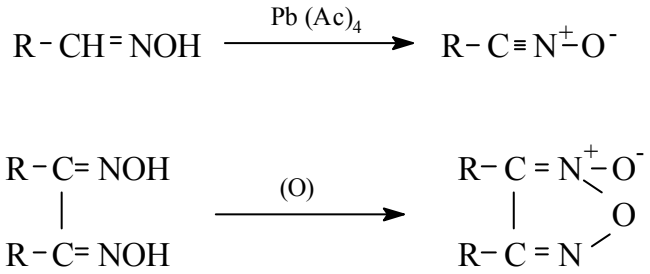


c) Oksimlerin indirgenmesi: Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *vic*-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler (Chakravorty 1974).



Şekil 1.24 Oksimlerin primer aminlere indirgenme reaksiyonu

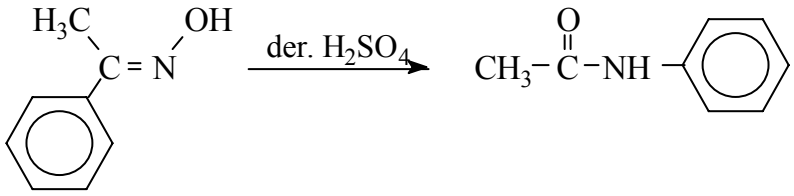
d) Oksimlerin yükseltgenmesi: Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78 °C de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty 1974).



Şekil 1.25 Oksimlerin nitril oksit ve furoksanlara yükseltgenme reaksiyonu

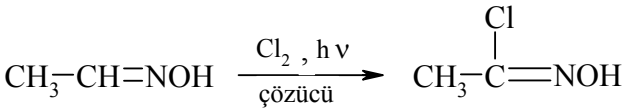
e) Beckmann çevrilmesi: Oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit

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 asetanilidi verir (Tüzün 1999).



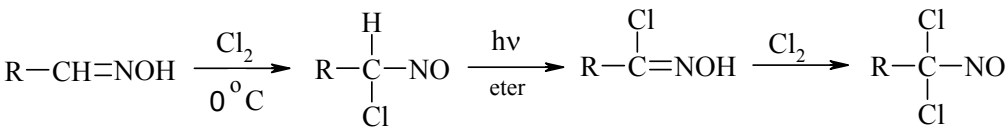
Şekil 1.26 Oksimlerin Beckmann çevrilme reaksiyonu

f) Oksimlerin klorlanması: Oksimler bir çözücü içerisinde klorlandığında hidroksamoil klorürleri verirler. Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidrosamoil klorür elde edilir (Weiland 1907).

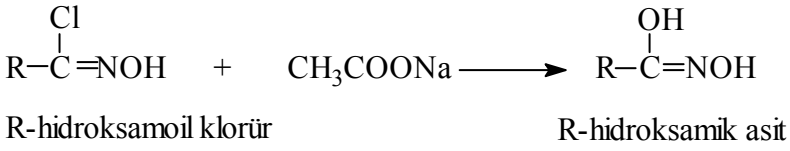


Şekil 1.27 Oksimlerin klorlanma reaksiyonu

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

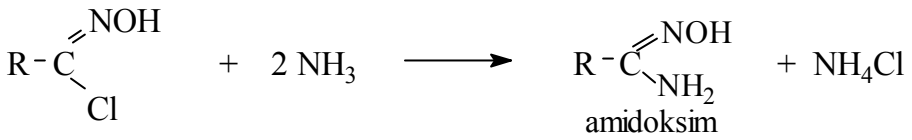


g) Oksim klorürlerinin reaksiyonları: Oksim klorürlerinin yani hidroksamoil klorürlerin, hidroksamik asitlere hidrolizi zor olmakla beraber, sodyum veya gümüş asetat yanında kolay olur.

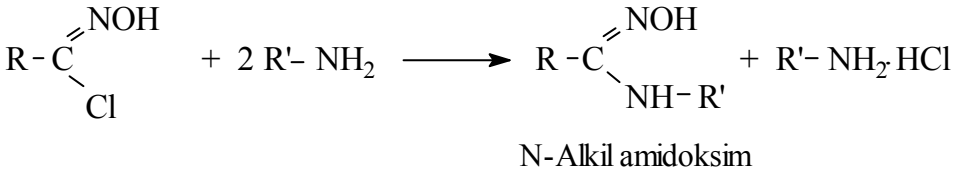


Şekil 1.28 Oksim klorürlerin hidroksamik asitlere hidrolizi

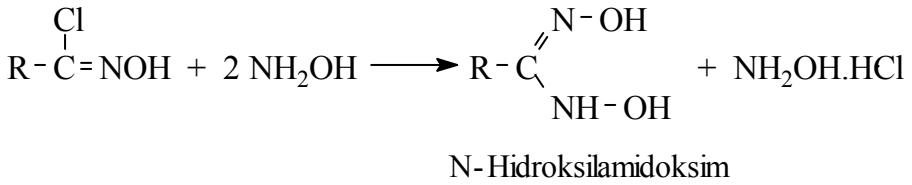
Hidroksamoil klorürler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi bünyelerinde bulunan klorun yerine başka gruplar geçebilir. Örneğin, amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstitue amidoksimleri, hidroksilamin ile de hidroksilamidoksimleri verirler.



Şekil 1.29 Oksim klorürlerden amidoksim elde etme reaksiyonu



Şekil 1.30 Oksim klorürlerden N-Alkil amidoksim elde etme reaksiyonu



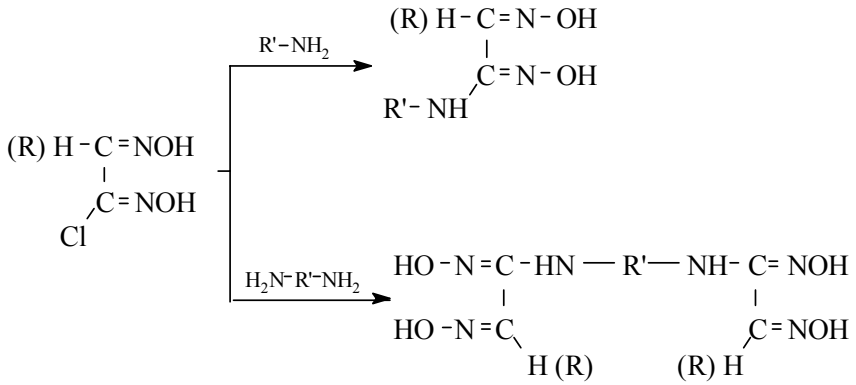
Şekil 1.31 Oksim klorürlerden N-Hidroksilamidoksim elde etme reaksiyonu

Aldoksihidroksamoil klorürler, Grignard bileşikleri ile olan reaksiyonlarından ketoksimleri verirler.



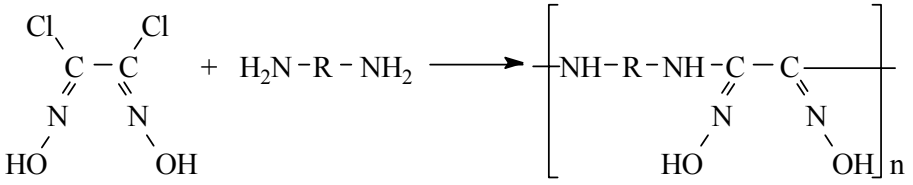
Şekil 1.32 Grignard bileşikleri ile aldoksihidroksamoil klorürlerden ketoksim elde etme reaksiyonu

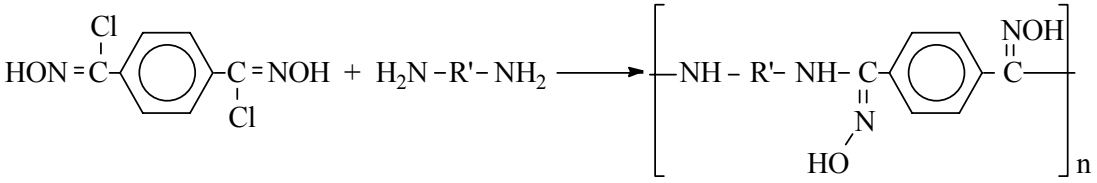
Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan bir çok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir (Grundmann ve Grunanger 1971, Chakravorty 1974, İrez ve Bekaroğlu 1983, Deveci ve ark. 1991, Karataş ve ark. 1991).



Şekil 1.33 vic-Dioksim klorürlerin mono ve diaminlerle türevlerinin sentezi

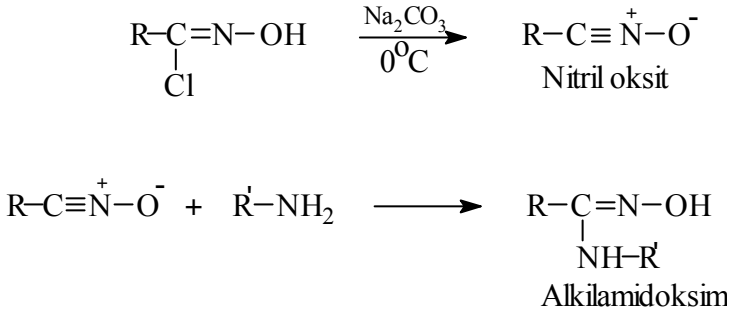
Yine diklor glioksim ve tereftalohidroksamoil klorür gibi oksimler ile diaminlerin reaksiyonundan organik polimerler elde edilmiştir (Grundmann ve ark. 1965, Karataş ve İrez 1993).





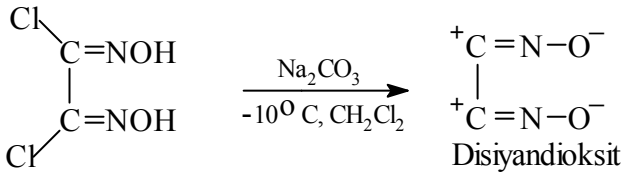
Şekil 1.34 Oksimlerden diaminlerle organik polimer eldesi

Amidoksimler, aminlere nitril oksit ve disiyandioksit katılmasıyla da elde edilebilir. Mono ve dioksim klorürlerinin soğukta ve bazik ortamdaki reaksiyonundan basit nitril oksitler ve disiyandioksitler elde edilir. Bunlar çözelti ortamında kararlıdırlar ve oldukça aktif maddelerdir. Bunların çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla mono ve diamidoksimler elde edilir (Grundmann ve ark. 1965, Gök 1981).



Şekil 1.35 Oksim klorürlerden Alkilamidoksim elde etme reaksiyonu

Diklorogliokşim'in bazlara karşı olan duyarlılığından yararlanılarak 0 ^{o}C'nin altında süspansiyon halde, seyreltik Na_2CO_3 ile muamelesi sonucu disiyan-di-N-oksit elde edilmiştir. Bu madde diklorogliokşime göre oldukça etkilidir ve birçok katılma reaksiyonunda kullanılır (Grundman ve ark. 1965, Gök 1981, Serin ve ark. 1983, Ahsen ve ark. 1990).



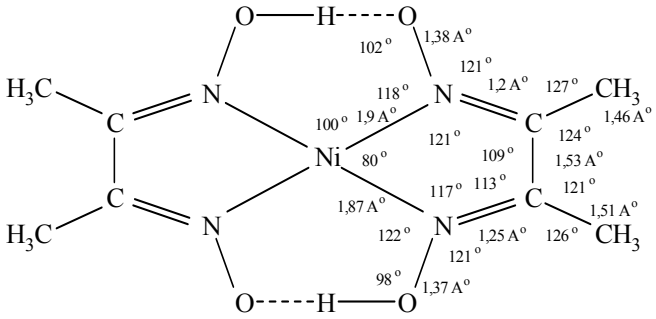
Şekil 1.36 Diklorogliokşimden disiyanoksit elde etme reaksiyonu

1.3.5. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler geçiş elementleri ve alkali katyonlar ile kompleks verirler. Bunların kararlılığı oksim yapısına ve katyona bağlıdır. Bazı basit oksimlerin demir(III) klorür ile renk reaksiyonu verdiği bilinmektedir. Ancak suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen en önemli kompleksler, α-dioksimler, α-keto oksimler ve orto-hidroksi benzaldoksimler ile yapılır. Bunlar analitik kimyada çöktürme ve renk testinde önemli uygulama alanları bulmuşlardır.

Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905'te Tschugaeff tarafından dimetilglioksimin nikel ile verdiği kompleksin izole edilmesiyle başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerin kullanılışını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini keşfeden kişidir.

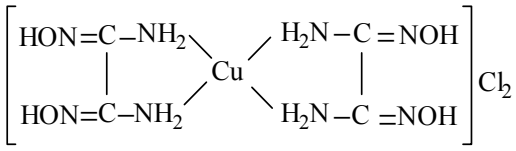
vic-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapısı Godycki ve Rundle (1953) tarafından çalışılmış ve Şekil 1.37'deki yapı verilmiştir.



Şekil 1.37 Dimetilglioksim Ni(II) kompleksinin yapısı

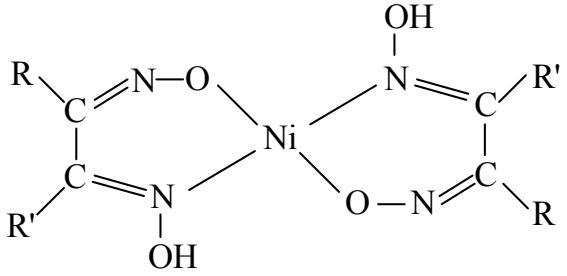
Pfeiffer (1930) oksimlerin iç kompleks oluşturduğunu iddia etmiştir. Dimetilglioksim nikel(II) komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesine polar hidrojen köprülerinin sebep olduğu belirtilmiştir. Godycki ve Rundle (1953) köprü oluşturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklığının eşit

olduğunu öne sürmüşler ve iki oksijen arasındaki uzaklığın X-Ray difraksiyon analizi ile bulmuşlardır. İç kompleks oluşumu sırasında oksim gruplarından birisi asit, diğeri baz olarak davranır. Dimetilglioksimin $M(DH_2)Cl_2$ tipindeki komplekslerinin kararlılıkları karşılaştırılırsa Co> Ni >Cu sırası ortaya çıkar. Bu nedenle bakır kompleksleri elde edilememektedir. Buna karşılık diaminoglioksimle $Cu(OxH_2)_2Cl_2$ tipinde kararlı kompleksler elde etmek mümkündür (Şekil.1.38). Bu yapının tetra amin bakır tuzuna benzemesi kararlılık sağlar.



Şekil 1.38 Diaminoglioksimin Bakır(II) Kompleksi

vic- Dioksimlerin izomerleri Nikel(II) ile farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Burakevich ve ark. 1971, Gök 1981, Ertaş ve ark. 1987) (Şekil 1.37), *amphi*-formları yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Smith 1966, Burakevich ve ark. 1971)(Şekil 1.39). Ancak, bu iki kompleks formun birbirine dönüşüm enerjileri düşük olduğu için birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan *anti*- formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekaroğlu 1983).

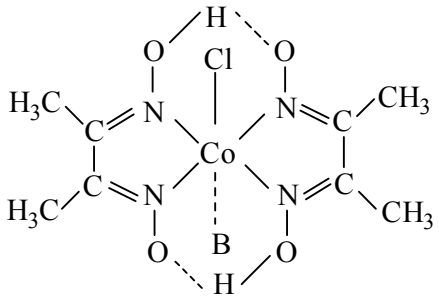


Şekil 1.39 *vic*-Dioksimlerin *amphi*-formlarının Ni(II) kompleksi

Yine Tschugaeff tarafından 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında önemli olmuştur. Bu komplekslerin formülleri, aynı araştırmacı tarafından

$CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir (Şekil 1.40). Burada X; bir asit anyonu (Cl, Br, CN v.b.), B; bir organik molekülü (piridin, imidazol, trifenilfosfin vb.), D ise dimetilglioksimi ifade eder. Bu komplekslerin açık formül önceleri verilmemesine rağmen, oktahedral yapıda olduğu tahmin edilmiştir.

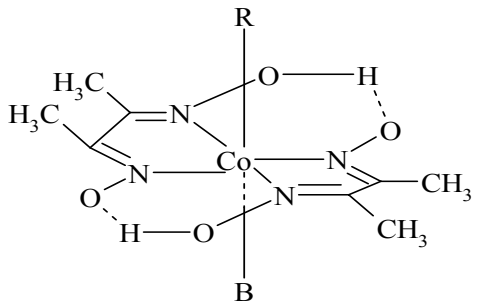
Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun B_{12}(vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır (Bekaroğlu 1974, Sarısaban 1975)(Şekil 1.40). Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.40'ta da görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık verir ki, kompleks bozunmadan kobalt (+1) değerliğine kadar indirgenebilir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, bis(dimetilglioksim) kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanmış ve üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır (Bekaroğlu 1974, Gök ve Demirbaş 1989). Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesiyle elde edilen ürün, HCl ile kristallendirildiğinde "Tris(oksamidoksim)Co(III) triklorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının oktahedral olduğu X-ışınları ile aydınlatılmıştır (Schrauzer ve Windgassen 1966)(Şekil 1.40).



Şekil 1.40 Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi

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

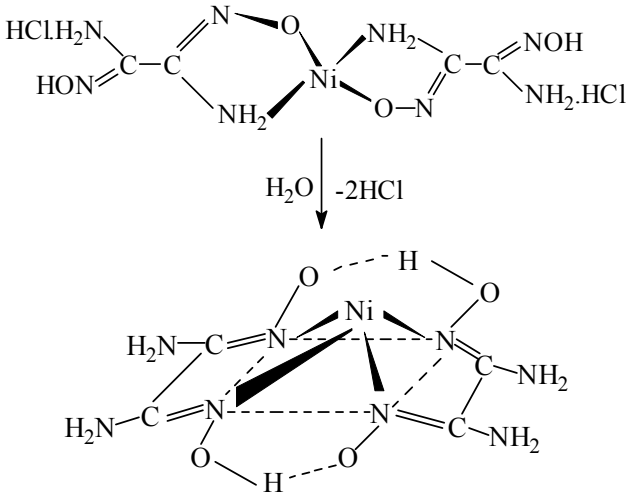
kompleks meydana getirmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1978). Bu iki şelat bileşiği sadece yapı bakımından değil, kararlılık bakımından da farklıdır. Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksindeki kobalt +1 değerliğine kadar indirgenebilmesine rağmen, diaminoglioksimle yapılan çalışmalarda indirgeme yapılamamaktadır. İndirgeme reaksiyonlarına tabi tutulduğunda kompleksin parçalandığı görülmektedir. Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının geçmesiyle, oksim gruplarındaki elektron yükünün delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1977). Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Beş halkalı şelatlar genellikle glikoller, okzalik asit ve α,β-dioksi bileşikleri vasıtasıyla oluşurlar. Genelde şelat halkasının ne zaman beşli ne zaman altılı olabileceği tahmin edilebilir. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çift bağ varsa altılı şelatlar daha kararlı olurlar. *vic*-Dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar. *vic*-Dioksimlerin bazı komplekslerinde iki çift bağ bulunmasına rağmen, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi geçiş metalleri ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler (Şekil 1.41).



R: Alkil, aril veya CN^-, X^-, vb.
B: Pridin, trifenilfosfin, imidazol

Şekil 1.41 Dimetilglioksimin Kobalt(II) Kompleksi

Merkez atom nikel olduğu zaman yapı kare düzlem veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda magnetik süsseptibilite ölçümlerine göre Nikel(II)'nin mavi kompleksi paramagnetik, sp^3 konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal rengi komplekslerin diamagnetik, kare düzlem geometride ve dsp^2 konfigürasyonunda bulunduğu görülmüştür (Sarısaban 1975)(Şekil 1.42). Merkez atom bakır olduğu zaman ise yapı genellikle kare düzlem geometridedir.



Şekil 1.42 *vic*-Diaminoglioksimin Nikel(II) Kompleksinin Tetrahedral ve Kare düzlem Yapıları

Literatürlerde keto ve dioksimler hakkında çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu konudaki çalışmarda da iki taraflı bileşiklerle çalışıldığı için polimerik kompleksler elde edilmiştir. Komplekslerin erime noktaları çok yüksek ve çözünürlükleri çok az olduğu için birçok özellikleri incelenememiştir (Chakravorty 1974, Jones ve ark. 1961, Karipcin ve ark. 2002).

1.3.6. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler analitik, organik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevlerinin fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin v.s. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Carlos ve David 1972, Lecterc ve ark. 1977, Lecterc ve ark. 1980).

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Yine doymamış

oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David 1972).

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması, kompleksler "özellikle vic-dioksim kompleksleri" üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. vic-Dioksim komplekslerinin, vitamin B_{12} ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini arttırmıştır (Tan ve Bekaroğlu 1983).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Cavallini ve ark. (1963) difenileter ile kloroasetil klorürden $AlCl_3$ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)difenileter [C_6H_5-O-C_6H_4-$COCH_2Cl$] bileşiğini sentezlemişlerdir.

Longe ve Henze (1941) bifenil bileşiklerinden $AlCl_3$ katalizörlüğünde asetil klorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuna göre R-CO-C_6H_4-X-C_6H_4-CO-R genel yapısındaki diketon bileşiklerini sentezlemişlerdir. Lutz ve ark. (1947), difenilmetan ile asetil klorürden aynı yöntemle [CH_3-CO-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CO-CH_3] 4,4'-diasetil difenilmetan bileşiğini sentezlemişlerdir.

Leslie ve Turner (1932) ile Silver ve Lowry (1934) bifenil ile kloroasetil klorürden $AlCl_3$ katalizörlüğünde yine Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4'-bis-(kloroasetil)bifenil [$ClCH_2$-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2Cl] bileşiğini elde etmişlerdir.

Rheinboldt ve Schmitz-Dumont (1925) benzeni başlangıç maddesi alarak, kloro ketonunu, kloro keto oksimini ve kloro dioksimlerini sentezlemişlerdir. Ayrıca klorodioksim bileşiğinin bazı mono amin ile türevlerini elde etmişlerdir.

Taylor (1931) keto ve dioksimlerin stereokimyalarını, belirli metaller ile kompleks vermelerinden yada oluşturdukları komplekslerin özelliklerinden faydalanarak incelemişlerdir.

Levin ve Hartung (1942) kloro keton bileşiklerinden, kloroketo oksim bileşiklerini elde etmişlerdir. Brown ve Copp (1954) difenileterin klorlu ve klorsuz ketonunu ve bunların keto oksimini elde etmişlerdir.

Breslow ve ark. 1968 ve 1986 yıllarında difenilmetan ile kloroasetilklorürden kloro keton [$ClCH_2$-CO-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CO-CH_2Cl] ve kloro keto oksim [ClC(NOH)-CO-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CO-C(NOH)Cl] türevlerini elde etmişlerdir.

Jones ve ark. (1961) klorsuz keto oksim türevlerinin mono ve dioksimlerini ve metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Fakat bu ligand üzerinde klor olmadığı için amin türevlerini sentezleyememişlerdir.

Thornton (1967), diketon ve bunların keto oksimleri üzerine IR spektrum çalışması yapmıştır.

Dilthey, Bach ve Grütering (1927) difenileterden çıkarak asetil klorür ile alüminyumklorür katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4'-bis(asetil)-difenileter bileşiğini sentezlemişlerdir.

Neville ve Mahoney (1967) yukarıdaki yöntemde sadece asetil klorür yerine kloroasetilklorür kullanarak 4,4'-bis(kloroasetil)difenileter bileşiğini sentezlemişler ve türevlerinden çeşitli polimerler elde etmişlerdir.

Jones, Thorton ve Webb (1961) çeşitli tetra oksimler ve metal kompleksleri sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır.

Fournier, Petit ve ark (1966) difeniltiyoeterden çıkarak asetil klorür ile alüminyum klorür katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)-difeniltiyoeter bileşiğini sentezlemişlerdir.

Harry, Szmant ve Palopoli (1950) difeniltiyoeterden çıkarak asetil klorür ile alüminyum klorür katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4'-bis(asetil)-difeniltiyoeter bileşiğini sentezlemişlerdir. Aynı araştırmacılar 4-(asetil)difenil-tiyoeter bileşiğini de sentezlemişlerdir.

Tomita, Kumaoka ve Takase (1954) yukarıdaki yöntemde asetilklorür yerine kloroasetilklorür kullanarak 4,4'-bis(kloroasetil)difeniltiyoeter bileşiğini sentezlemiş-lerdir.

Karataş ve Uçan (1998), bifenilden çıkarak benzer bir çalışma yapmışlardır. Bifenil ile asetil klorürden, 4,4’-bis(kloroasetil)bifenil elde ederek, bunun mono ve dioksimlerini ve dioksimlerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Fakat dioksim bileşiğinin klorlamasının zor olduğu belirtilerek, bu bileşiğin amin türevlerini elde edememişlerdir.

Karapınar ve ark. (2005) 4'-bifenilkloroglioksimden, çeşitli sübstitüe aminobifenilglioksimleri ve bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişlerdir.

Coşkun ve Karataş (2005) 4,4'-oxybis(aminofenilglioksim) ligandlarını sentezleyerek bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini izole etmişlerdir.

Karipcin ve Arabalı (2006) bifenil ve kloroasetilklorürden $AlCl_3$ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-kloroasetilbifenil [C_6H_5-C_6H_4-$COCH_2Cl$] bileşiğini sentezlemişlerdir.

vic-Dioksim kompleksleri ile ilgili olarak ilk çalışmalar 1905'de Tchugaeff tarafından dimetilglioksimin nikel kompleksinin elde edilmesiyle başlamıştır. 1907 yılında, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olan dimetilglioksimin Co(III) kompleksinin elde edilmesi, bu komplekslere daha da çok dikkat çekmiştir. Bu kompleks üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır (Schrauzer ve Windgassen 1966, Bekaroğlu 1974, Gök ve Demirbaş 1989).

vic-Dioksimlerin, Ni(II) ile verdiği kompleksler kantitatif tayinler açısından oldukça ilgi toplamıştır ve Godycki ve Rundle (1953) bu komplekslerin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapıları hakkında çalışmalar yapmışlardır. *vic*-Dioksimlerin Ni(II) komplekslerinin konfigürasyonları ve diğer bazı özellikleri hakkında da çalışmalar bulunmaktadır (Smith 1966, Burakevich ve ark. 1971, Gök 1981, Serin ve Bekaroğlu 1983, Ertaş ve ark. 1987).

Chakravorty (1974) dioksimler, keto oksimler, amin oksimler vb. birçok oksim çeşidi ve bunların metal kompleksleri hakkında geniş kapsamlı bir çalışma yapmıştır.

vic-Dioksimlerin ve bunların amin türevlerinin çeşitli geçiş metalleri ile yaptığı kompleksler üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazladır (Batı ve ark. 1998, Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Deveci ve ark. 1995, Deveci ve İrez 1996).

Gök ve Bekaroğlu (1981), dikloro-*anti*-glioksimden, bazı sübstitüe aminoglioksimleri ve bunların stereoizomerlerini sentezlemişler ve bu ligandların bazı geçiş metalleri ile komplekslerini elde etmişlerdir. Ayrıca komplekslerde *amfi* formunun *anti* formuna dönüşümünü incelemişlerdir.

İrez ve Bekaroğlu (1983), *anti*-klorogliksimden çeşitli sübstitüeamino-glioksimleri ve bunların Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve UO_2(VI) komplekslerini elde etmişlerdir. Ayrıca bu bileşiklerin yapıları ile bazı özelliklerini incelemişlerdir.

Özcan ve Mirzaoğlu (1988), *anti*-klorоglioksimin çeşitli aminler ile türevlerini ve bunların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişler ve bu maddelerin yapılarını tayin etmişlerdir.

Uçan ve Mirzaoğlu (1990), asetofenondan çıkarak isonitrosoasetofenonu ve bu bileşiğin bazik ortamda hidroksilaminhidroklorür ile *anti*-fenilglioksimi sentezlemişlerdir. Bu bileşiği klorlayarak *anti*-klorofenilglioksimi ve bunun çeşitli aminler ile reaksiyonundan da sübstitüe amin türevlerini sentezlemişlerdir. Elde edilen liganların bazı geçiş metalleri ile komplekslerini de sentezleyip, maddelerin özelliklerini incelemişlerdir.

Pekacar ve Özcan (1994), p-klorofenilklorоglioksim ve bunun bazı amin türevlerini hazırlamışlar ve bunların bazı geçiş metalleri ile polimerik komplekslerini sentezlemişlerdir. Çeşitli tekniklerden yararlanarak bu bileşiklerin yapılarını ve bazı özelliklerini incelemişlerdir.

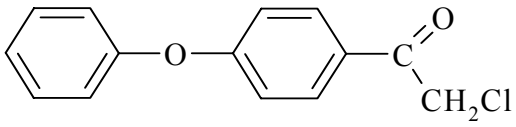
Bis(4-kloroasetilfenil)eterin diaminler ve disülfürler ile kondensasyon reaksiyonları sonucu poli(keton-amin) ve poli(keton-sülfür)'lerin sentezi ve özellikleri Ueda ve ark. tarafından 1982 ve 1983' de çalışılmıştır.

2.2. Çalışmanın Amacı

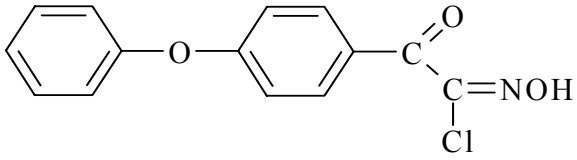
Bu çalışmanın amacı özellikle organik, anorganik, analitik kimyada büyük öneme sahip olan ve her geçen gün üzerinde daha çok çalışılan oksimlerden bazılarının özelliklerini araştırmak ve yeni oksim türevlerini sentezlemektir. Bu amaçla difenileter ve kloroasetil klorürden çıkılarak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)difenileter bileşiği literatür bilgilerine göre sentezlendi. 4-(kloroasetil)difenileter'den türetilen 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoilklorür [kloro keto oksim] ve 4-(fenoksi)klorofenilglioksim ise literatürlerde rastlanılmamıştır ve benzer literatürlerden faydalanılarak orjinal olarak sentezlenmiştir. Bu kloro dioksim'lerin primer aminler ile kondensasyon ürünleri de benzer literatürlerden faydalanarak orijinal olarak sentezlendi. Elde edilen ligandların

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri izole edildi. Elde edilen maddelerin yapıları FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{13}C NMR(APT) spektrumları, ICP-AES ile yapılan metal tayinleri, elementel analiz sonuçları ve magnetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışıldı.

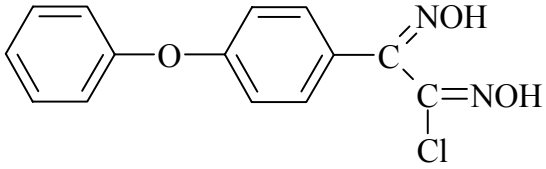
Elde edilen oksimlerin ve onların amin türevlerinin isimleri, açık formülleri ve kapalı formülleri aşağıda verilmiştir:



4-(kloroasetil)difenileter, **(KK)**, [$C_{14}H_{11}O_2Cl$]

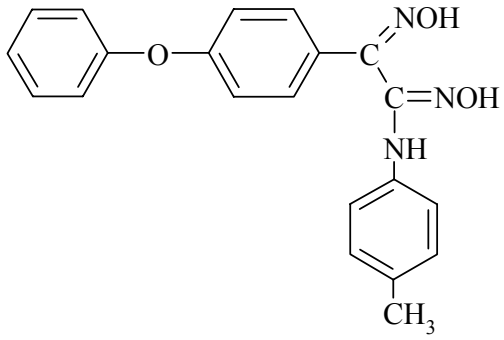


4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, **(KKO)**, [$C_{14}H_{10}NO_3Cl$]

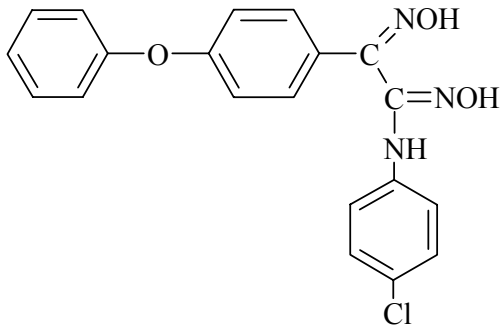


4-(fenoksi)klorofenilglioksim, **(KDO)**, [$C_{14}H_{11}N_2O_3Cl$]

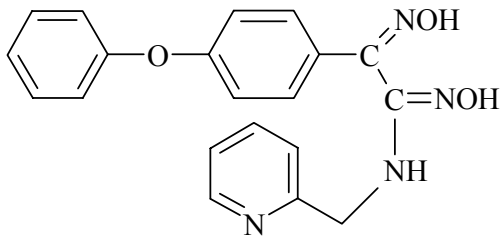
4-FENOKSİ(SÜBSTİTÜEAMİNOFENİLGLİOKSİM) TÜREVLERİ



4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim, **(MFDO)**, [$C_{21}H_{19}N_3O_3$]



4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim, **(KFDO)**, [$C_{20}H_{16}N_3O_3Cl$]



4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim, **(MPDO)**, [$C_{20}H_{18}N_4O_3$]

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve yerli firmalardan temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Aletler

Element Analizi:

TÜBİTAK-Enstrümental Analiz Laboratuvarı-Beşevler-ANKARA

Infrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer Model 1605 FT-IR Spectrofotometre

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

^{1}H NMR ve ^{13}C NMR Spektrometresi: Bruker DPX-400, 400(100) MHz High Performance Digital FT-NMR

A.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ERZURUM

ICP-AES: Varian, Vista AX CCD Simultaneous

S.Ü. Ziraat Fakültesi-KONYA

Magnetik Süsseptibilite: Sherwood Scientific MX1 model Gouy Magnetik Süsseptibilite Terazisi

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

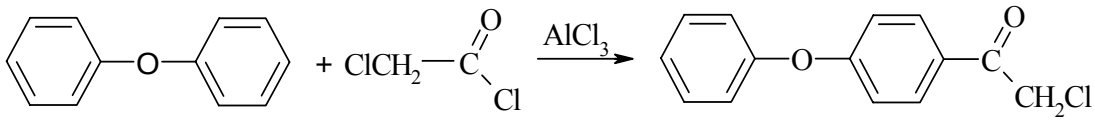
Erime Noktası Tayini: Electrothermal

S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi A.B.Dalı–KONYA

4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Oksimlerin Sentezi

4.1.1. 4-(kloroasetil)difenileter, [kloro keton] sentezi

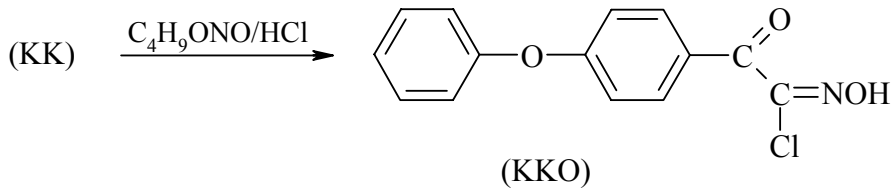


(KK)

Şekil 4.1 4-(kloroasetil)difenileter bileşiğinin sentez reaksiyonu

Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edildi (Cavallini ve ark. 1963). 250 mL'lik yuvarlak dipli bir balona mekanik karıştırıcı, damlatma hunisi ve geri soğutucu yerleştirilerek, 8 g (60 mmol) $AlCl_3$, 9 mL (56 mmol) difenileter ve 15 mL diklormetan konuldu. Bu karışım, tuz-buz banyosunda –10 ^oC' ye soğutuldu. Damlatma hunisine 4.3 mL (54 mmol) kloroasetilklorür ve15 mL diklormetan eklendi ve karışımın üzerine 1 saatte damlatıldı. Bu sırada sıcaklığın –10 °C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi. Bu işlemden sonra tuz-buz banyosunda yarım saat karıştırmaya devam edildi. Tuz-buz banyosundan çıkarıp HCl gazı çıkışı bitinceye kadar aynı yerde 2 saat daha karıştırıldı. Oluşan kırmızı renkli karışım 1 L lik beherde kırılmış buz ve 6.5 mL derişik HCl karışımı üzerine karıştırılarak azar azar ilave edildi. Oluşan madde su trompundan süzüldü ve çökeleğe yeterince kloroform eklenerek ürünün organik faza geçmesi sağlandı. Su fazı ve organik faz ayrılıp, organik faz pH 5 oluncaya kadar saf su ve $NaHCO_3$ ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra organik faz $CaCl_2$ üzerinden kurutuldu ve çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen açık sarı katı madde eter-hekzan karışımından (1:2) kristallendirilerek saflaştırıldı.

4.1.2. 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, [keto oksim] sentezi

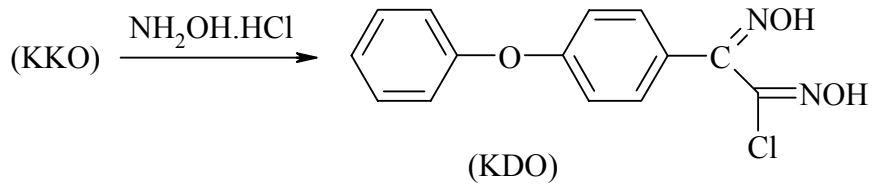


Şekil 4.2 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür bileşiğinin sentez reaksiyonu

Literatürde mevcut olmayan bu madde benzer literatürlere göre sentezlendi (Levin ve Hartung 1942, Breslow ve ark. 1968,1986).

Üç boyunlu yuvarlak dipli bir balona, magnetik karıştırıcı, geri soğutucu, HCl gazı giriş ve çıkışını sağlayan bir adaptör ile bir damlatma hunisi yerleştirildi. Balona 2.47 g (10 mmol) 4-(kloroasetil)difenileter, 40 mL kloroformda çözülürek konuldu. 0^oC'ye soğutulan bu çözeltinin içerisinden, HCl bakımından doygun hale gelmesi için HCl gazı geçirildi. Daha sonra bu karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla 15 mL kloroformda çözünmüş 1.5 mL (11 mmol) bütil nitrit 1 saatte damlatıldı. Damlatma sırasında kuru HCl gazı geçirilmeye devam edildi. Sonra 1 saat daha gaz geçirmeye ve karıştırmaya devam edildi ve bu karışım bir gece beklemeye bırakıldı. Ertesi gün çöken krem renkli madde süzülerek alındı ve eter-hekzan (1:2) karışımından kristallendirildi.

4.1.3. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim, [dioksim] sentezi



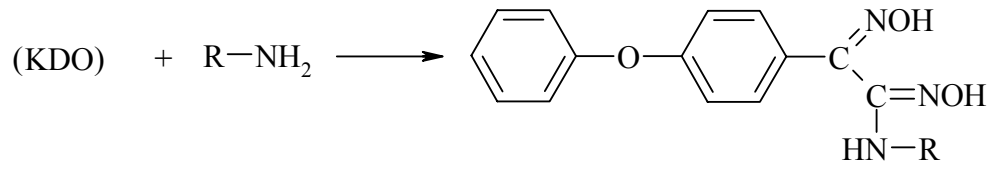
Şekil 4.3 4-(fenoksi)klorofenilglioksim bileşiğinin sentez reaksiyonu

Literatürde mevcut olmayan bu madde benzer literatürlere göre sentezlendi (Jones ve ark. 1961).

Tek boyunlu 100 mL'lik bir balonda 2.76 g (10 mmol) 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür 25 mL etanolde çözülerek, üzerine 1.25 g (18 mmol) $NH_2OH.HCl$'nin minimum sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Balona geri soğutucu takılarak yaklaşık 6 saat karıştırıldı. Daha sonra balonun ağzı kapatılıp 5 gün kendi halinde bekletildi. Oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü ve etanolden kristallendirildi.

4.2. Ligandların Sentezi

4.2.1. 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) türevleri



Şekil 4.4 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) türevlerinin sentez Reaksiyonu

Tek boyunlu 100 mL'lik bir balonda 0.58 g (2 mmol) 4-(fenoksi)kloro-fenilglioksim, 50 mL metil alkolde süspansiyon haline getirildi. Üzerine 2 mmol trietilamin ve 2 mmol aminin [p-toluidin, p-kloranilin ve 2-(aminometil)piridin] metil alkoldeki çözeltisi, oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Bu sırada çözelti berraklaştı ve 3 saat karıştırdıktan sonra çözeltiye su eklenerek çöktürüldü. Çöken madde süzülerek, metil alkol-su karışımından yeniden kristallendirildi.

Sentezlenen maddelerin yapılarına ilişkin veriler Çizelge 8.1-8.5'te verilmiştir.

4.3. Komplekslerin Sentezi

4.3.1. 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) türevlerinin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi

Tek boyunlu 100 mL'lik bir balonda 0.5 mmol 4-fenoksi(sübstitüeamino-fenilglioksim) 6 mL etil alkolde çözüldü ve eşdeğer miktarda alkollü metal çözeltisi eklendi. Çözeltinin pH'ı %1'lik alkollü NaOH çözeltisi ile 5.5-6.0 civarına ayarlandı. Üzerine, eklenen etil alkol ve alkollü metal çözeltisi kadar saf su ilave edildi. Karışım su banyosunda 60 ^{o}C'de bir saat kadar bekletildi. Sonra çöken kompleks süzüldü, su ve etil alkol ile yıkanıp, kurutuldu.

Elde edilen komplekslerin bazı özellikleri Çizelge 8.1 ve 8.2'de verilmiştir.

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan 4-(kloroasetil)difenileter (KK), difenileterin Friedel-Crafts reaksiyonuna göre $AlCl_3$ katalizörlüğünde kloroasetil klörür ile reaksiyonundan elde edildi. Elde edilen bu kloro ketonun (KK) erime noktası literatürlerde belirtildiği gibi 56 ^{o}C (Cavallini ve ark. 1963) olarak bulundu.

Benzer literatürlerden faydalanılarak kloro ketonun bütil nitrit ile asidik ortamdaki reaksiyonundan 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür (KKO) (Levin ve Hartung 1942, Breslow ve ark. 1968, 1986) ve 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonundan 4-(fenoksi)klorofenilglioksim (KDO) orijinal olarak sentezlendi (Jones ve ark. 1961).

4-(fenoksi)klorofenilglioksim'in p-toluidin, p-kloranilin ve 2-(aminometil)-piridin ile alkollü ortamda ve oda sıcaklığındaki reaksiyonlarından 4-(fenoksi)aminofenilglioksim türevleri sentezlendi.

Sentezlenen tüm ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzları ile kompleksleri elde edildi. Sentezlenen başlangıç maddeleri ile ligandların yapıları Elementel Analiz, FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{13}C NMR(APT), spektroskopilerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır. Metal komplekslerinin yapıları ise Elementel Analiz, FT-IR, ICP-AES ve Magnetik Süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Elde edilen ligandlar etil alkol, kloroform, DMSO ve DMF gibi organik çözücülerde çözünmektedirler. Fakat metal kompleksleri çözünmemektedir. Bu sebepten metal komplekslerin ^{1}H NMR spektrumları alınamamıştır.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ligandların ^{1}H NMR spektrumları alındı (Çizelge 8.3). 4-(fenoksi)klorofenilglioksim'in ^{1}H NMR spektrumunda OH protonlarına karşılık gelen iki singlet pik (12.13-12.57 ppm), 4-(fenoksi)feniloksilo-hidroksimoil klorür'de ise OH protonuna karşılık gelen singlet bir pik (13.59 ppm) ortaya çıkmaktadır. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim'de 12.13 ve 12.57 ppm'de ortaya çıkan oksim grubuna ait OH piki, amin katılmasıyla yukarı alana (9.94-11.72 ppm)

kaymıştır. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim ve 4-(fenoksi)arilaminofenilglioksim'deki iki OH grubunun kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında, daha yukarı alandaki piklerin birbirinden farklı oldukları (9.94-12.13 ppm) gözlenirken, daha aşağı alandaki pikler birbirlerine daha yakın değerlerde çıkmaktadır (11.62-12.57 ppm) (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Karataş ve Uçan 1998). Oksim grubuna komşu NH protonları 8.12-8.42 ppm, aromatik CH protonları 6.77-7.70 ppm aralığında, alifatik CH protonları ise 2.14 ve 4.32 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Bu değerler *vic*-dioksimlerin ^{1}H NMR kimyasal kayma değerlerinden beklendiği gibidir (Ungnade[2] ve ark.1963).

Sentezlenen 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim (MFDO) ve 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim (KFDO) ligandlarının ^{13}C NMR spektrumları alınmıştır (Çizelge 8.4). Ligandların ^{13}C NMR spektrumlarının kaydedilmesinde çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılmış olup, referans olarak DMSO-d_6'nın 39.7 ppm'deki yedili rezonans pikleri dikkate alınmıştır.

4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün ^{13}C NMR spektrumunda karbonil karbonu (C=O) 183.14 ppm'de rezonans olurken, oksim karbonu (C=NOH) 162.37 ppm'de rezonans olmuştur. Aromatik karbon atomlarına ait pikler 117.54-155.47 ppm'de gözlenmiştir. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim bileşiğinde klora bağlı oksim karbonu 157.88 ppm ve aromatik halkaya yakın olan oksim karbonu 156.55 ppm'de rezonans olmaktadır. Aromatik karbonlar ise 117.94-150.63 ppm aralığında gözlenmiştir. 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in ^{13}C NMR spektrumun da C=NOH karbonlarına ait 156.76 ve 157.60 ppm'de birbirine yakın iki pik gözlenmiştir. Bilindiği gibi, elektronegatif gruba bağlı olan karbon daha aşağı alanda rezonans olmaktadır. Bu nedenle, aşağı alandaki pikin daha elektronegatif azot atomuna (amin sübstitüe edilmiş karbon) bağlı olan C=NOH^{a} grubu karbonuna ait olduğu anlaşılmaktadır. 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim bileşiğinde de oksim karbonlarına (C=NOH) ait 156.77 ve 157.52 ppm'de birbirine yakın iki pik gözlenmiştir. Aromatik karbonlar ise 118.04-148.39 ppm aralığında rezonans olmuşlardır. Bu veriler literatür değerleriyle uyum içindedir (Silverstein ve ark. 1981, Gök ve ark.1990).

4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim ve 4-fenoksi-(N-4-metilfenil-amino)fenilglioksim ligandlarının ^{13}C NMR(APT) spektrumları alınmıştır (Çizelge

8.5). 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim bileşiğinde 14 farklı karbon atomu bulunmaktadır. ^{13}C NMR(APT) spektrumunda yedi adet kuvarterner karbon atomu 125.32-157.59 ppm aralığında pozitif olarak rezonans olmuştur. Yedi adet tersiyer karbon atomu ise 132.05-118.06 ppm aralığında negatif olarak rezonans olmuştur.

4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim bileşiğinde 15 farklı karbon atomu bulunmaktadır. Yedi adet kuvarterner karbon atomu 127.09-157.52 ppm aralığında pozitif olarak, yedi adet tersiyer karbon atomu ise 118.03-132.03 ppm aralığında negatif olarak rezonans olmuştur. Aromatik halkaya bağlı metil karbon atomu ise 20.91 ppm'de negatif olarak rezonans olmuştur.

Sentezlenen ligandların ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektrumları alınarak, değerleri Çizelge 8.2'de verilmiştir. 4-(fenoksi)klorofenil-glioksim ligandları ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında 3381-3420 cm^{-1}, 3310-3370 cm^{-1}, 3015-3055 cm^{-1}, 2915-2929 cm^{-1}, 1488-1552 cm^{-1}'de ortaya çıkan pikler sırasıyla NH, OH, $(CH)_{arom}$, $(CH)_{alif}$, C=C gerilme titreşimlerine aittir. Bu bağlar kompleks oluşumunda, birinci dereceden etkilenmedikleri için, ligand ve kompleks pikleri aynı bölgede ortaya çıkmakta veya amin gruplarına ve merkez atomuna bağlı olarak çok az kayma göstermektedir. Azometin (R_2C=N-) grubuna karşılık gelen ve ligandlarda 1588-1648 cm^{-1}'de gözlenen piklerin, komplekslerde 30-40 cm^{-1} kadar düşük alana kayması komplekslerde azot atomlarından koordinasyonu gösterir (Karaböcek ve ark. 1997). Ligandlarda ve komplekslerde molekül içi hidrojen bağına karşılık gelen N.....O-H gerilme titreşimleri 2361-2363 cm^{-1} de gözlenmektedir (Burger ve ark. 1965, Caton ve Banks 1967, Thornton 1967, Zsako ve ark. 1998, Tümer ve ark. 1999).

N-O gerilme titreşimleri ise kompleks oluşumu ile daha yüksek enerjili bölgeye kaymaktadır (Ligandlarda 988-996 cm^{-1}'den komplekslerde 1011-1034 cm^{-1}'e). Bu absorpsiyon verileri daha önce belirtilen sübstitue *vic*-dioksimler ile uyum içindedir (Nakamura ve ark. 1979, Gül ve Bekaroğlu 1983, Karataş ve Uçan 1998).

4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim ligandında piridin halkasına karşılık gelen ν(C-H) titreşimi 1508 cm^{-1}'de ortaya çıkarken, metal komplekslerinde

1548-1552 cm^{-1}'de C=C gerilme titreşimleri ile birlikte gözlenmektedir ki, bu da kompleks oluşumunda piridin halkasındaki azotun da koordinasyona katıldığını gösterir (Tümer ve ark. 1999).

Çizelge 8.1'de gösterildiği gibi magnetik süsseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Dioksimlerin Ni(II) kompleksleri kare düzlem veya oktahedral geometri göstermektedir. Bu sonuçlar d^8 metal iyonu düzenine sahip olan Ni(II) komplekslerinin yapısını doğrulamaktadır (Cotton ve Wilkinson 1988, Deveci ve İrez 1996).

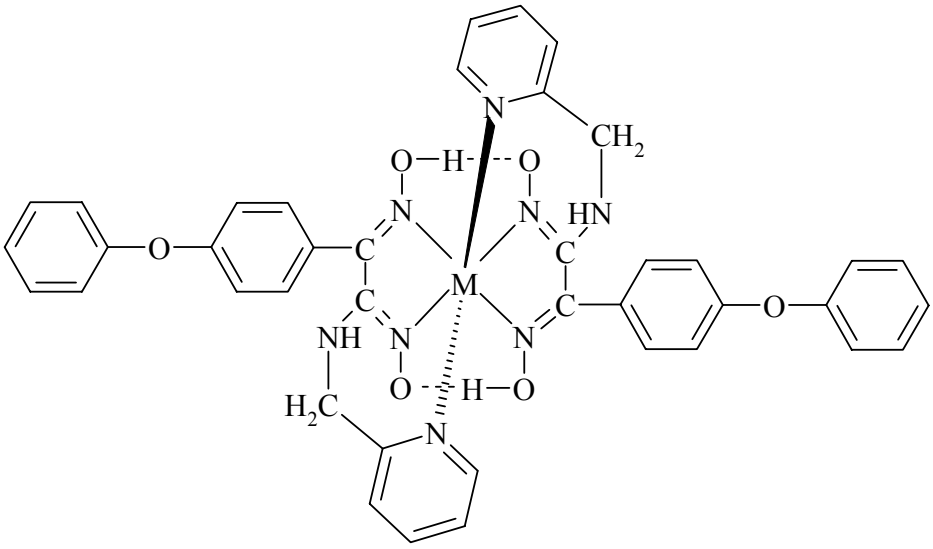
4-(fenoksi)klorofenilglioksim'den elde edilen ligandların komplekslerinin Magnetik Süsseptibilite sonuçlarına göre, 4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)-fenilglioksim'in Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri oktahedral yapıya (Şekil 5.1), 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim ve 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)-fenilglioksim ligandlarının Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri ise kare düzlem yapıya sahiptir (Şekil 5.2).

Elde edilen glioksim ligandlarından 4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)-fenilglioksim'in Ni(II) kompleksi paramagnetik olup diğer ligandların Ni(II) kompleksleri ise diamagnetiktir. Bu ligandın paramagnetik Ni(II) kompleksinin 2.86 B.M. Magnetik Süsseptibilite değeri, nikelin oktahedral yapısı için standart kabul edilen 2.83 B.M.'lik değerine karşılık gelir ki, bu durumdaki nikel iki çiftleşmemiş elektron ihtiva eder ve sp^3d^2 hibritleşmesi yapar. Bu da Ni(II)'in oktahedral yapıda kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Aynı ligandın Co(II) ve Cu(II) kompleksleri paramagnetik olup sırasıyla 3.93 ve 1.79 B.M. değerlerine sahiptir. Bu değerlerden Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin de oktahedral yapıda oldukları anlaşılmaktadır.

4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim ve 4-fenoksi-(N-4-klorofenil-amino)fenilglioksim ligandlarının paramagnetik Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sırasıyla 1.90-1.85 ve 1.92-1.82 B.M. değerlerine sahip olup kare düzlem yapı göstermektedir.

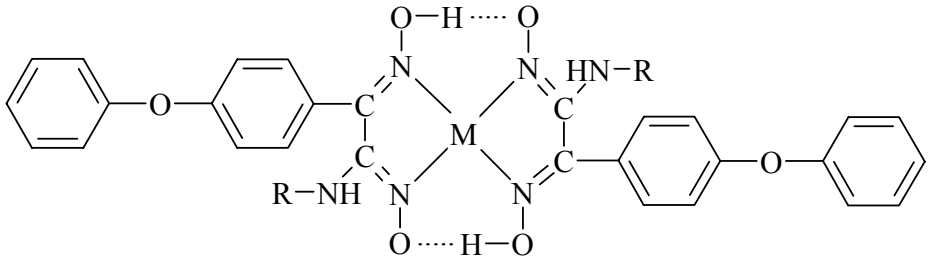
Sentezlenen bileşiklerin C, H ve N element analiz sonuçları, hesaplanan değerler ile uyum içindedir. Ayrıca metal komplekslerin ICP-AES ile tayin edilen metal yüzdeleri, tahmin edilen kompleks geometrileri ile de uyum içindedir. Elde

edilen bileşiklerin element analiz sonuçları ve maddelerin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 8.1.'de verilmiştir. Kompleksler için yapılan element analiz sonuçlarına göre tüm komplekslerde metal/ligand oranı 1/2'dir.

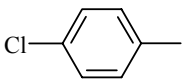
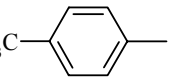


M: Cu(II), Ni(II), Co(II)

Şekil 5.1 4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in oktahedral yapıdaki metal komplekslerinin genel yapısı



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

R:  ; 

Şekil 5.2 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim ve 4-fenoksi-(N-4-kloro-fenilamino)fenilglioksim'in kare düzlem yapıdaki metal komplekslerinin genel yapısı

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan 4-(kloroasetil)difenileter (KK), difenileterin Friedel-Crafts reaksiyonuna göre $AlCl_3$ katalizörlüğünde kloroasetil klörür ile reaksiyonundan elde edildi. Elde edilen bu kloro keton asidik ortamda nitrosolama metodu ile keto oksim'e dönüştürüldü. Keto oksim'in hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonundan ise dioksim elde edildi. Ayrıca dioksimin çeşitli aminlerle reaksiyonundan yeni ligandlar sentezlendi.

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde rastlanmayan 1 keto oksim, 1 dioksim ve 3 yeni dioksim ligandı elde edildi. Elde edilen ligandların alkollü ortamda metal tuzları ile 9 adet Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin hiçbir organik çözücüde çözünmemesinden dolayı ^{1}H NMR spektrumları alınamadı. Elde edilen ligandların yapısı Elementel Analiz, FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{13}C NMR(APT) spektrum verilerine göre aydınlatıldı. Komplekslerin yapıları ise FT-IR, ICP-AES, Elementel Analiz ve Magnetik Süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışıldı. Böylece literatüre bazı yeni oksim bileşikleri kazandırılmış oldu.

Özellikle dioksim ligandlarının metal seçici özellikleri araştırılabilir. Yine klorlu oksimlerin mikrobiyolojik etkileri incelenebilir. Bunlarla beraber bütün ligandların termik özellikleri (TGA, DTG) incelenebilir.

7. KAYNAKLAR

Ahsen, V., Gürek, A., Gül, A., ve Bekaroğlu, Ö., 1990, "Synthesis of a 13-membered Macrocyclic Tetrathiadioxime and its Mono-and Tri-nuclear Complexes with Tetrahedrally Co-Ordinated Palladium(II) ", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 5.

Avram, M. And Mateescu, Gh. D., 1972, "Infrared Spectroscopy", Willey-Interscience, New York.

Bekaroğlu, Ö., 1974, "Reactions and Mechanism of Complex Formation and Rearrangement from Cobaloxime with New Ligands", Chem. Acta Turcica, 2, 17.

Bekaroğlu, Ö., Sarısaban, S., Koray, A.R. und Ziegler, M.L., 1977, "Die Molekül und Kristal structur von Bis(diaminoglyoximato)kobalt (II) diaminoglyoxim", Z. Naturforsch., 32b, 387.

Bekaroğlu, Ö., Sarısaban, S., Koray, A.R., Nuber, B., Weidenhmmer, K., Weiss and Ziegler, M.L., 1978, "The Crystal Structure of Tris(oxamide oxime) cobalt (III) trichloride", Acta Cryst., 34, 3591.

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

Brady O.L., and Chokshi, N.M., 1929, "The Isomerism of the Oximes", J. Chem. Soc., 2271.

Breslow, D.S. and Gardens, M., 1968, "Cross-Linking Agents and Their Use in Cross-Linking Unsaturated Polymers", USA Pat. N: 3,390,204[Chem. Abs. 69 36900g]

Breslow, D.S., Brack, K. and Boardman, H., 1986, "A One-Component Sealent Based on 1,3-Dipoles", J. Appl. Polym. Sci., 32, 4657.

Brown, J.F., (1955) "The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds", J. Am. Chem. Soc., 77, 6341.

Burakevich, J.V., Lore, A.M., and Volpp, G.P.,1971, “Phenylglyoxime Separation, Characterization, and Sturucture of Three Isomers”, J. Org. Chem., 36, 1.

Burger, K., Ruff, I., Ruff, F., 1965, "Infrared and Ultra-Violet Spectrophotometric Study of the Dimethylglyoxime Complex of Transition Metals", J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 179.

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

Caton, J.E. and Banks, C.V., 1967, "Hydrogen Bonding in Some Copper(II) and Nickel(II) *vic*-Dioximes", Inorg. Chem., 6, 1670.

Cavallini, G., Massarani, E., Nardi, D., Mauri, L., 1963, "Antibacterial Agents, Some New Halomethyl Aryl Ketones", J. Med. Chem.,6(5), 573.

Chakravorty, A., 1974, "Structure Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes", Coord. Chem. Rev., 13, 3.

Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1988, "Advanced Inorganic Chemistry", p. 725, John Willey-Sons, New York.

Deveci, M.A., Hosseinzadeh, A., and İrez, G., 1991, "Synthesis of Four New Subtituted Bis(diaminogloximes) and Their Complexes with Some Transition Metals", Synth. Reat. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 1073.

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

Deveci, M.A. and İrez, G., 1996, "The Synthesis of Some İmino-oxime Derivatives and İnvestigation of Their Ni(II), Co(II) and Cu(II) Complexes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 26, 871.

Ertaş, M., Koray, R., and Bekaroğlu, Ö., 1987, "A Novel Dithioferrocenophane with a *vic*-Dioxime Moiety in The Bridging Chain", J. Organometalic Chem., 319, 197.

Godycki, L., and Rundle, R. E., 1953, "The Structure of Nickel Dimethylglyoxime", Acta Cryst., 6, 487.

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

Gök, Y. and Demirbaş, A., 1989, "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo [e,k] -2,3-Bis(hydroxyimino)-,4-diaza-7,10-dithio-2,3,8,9-tetrahydro-cyclododecine", Synth . React. Inorg. Met.-Org. Chem.,19, 681.

Grundmann, C., Mini, V., Dean, J.M. und Frommeld H.D., 1965, "Dicyan-di-N-oxyd", Ann. Chem.,687, 191.

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

Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1983, "Synthesis of N,N'-Bis(4'-benzo[15-Crown-5])-diaminoglyoxime and its Complex with Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II) and UO_2(VI)", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2537.

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

Hesse, G., and Krenbiel, G., 1955, "Die Nitrosierung Einiger Chlorketone, ein Never weg zu Hydroxamsaurechloriden", Ber., 88, 130.

İrez, G., and Bekaroğlu, Ö., 1983, "The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 781.

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

Karaböcek, S., Bilgin, A. and Gök, Y., 1997, "A new *v*icinal-dioxime and its Mono and Trinuclear Complexes Containing the Monoaza Tetraoxa Macrocyclic Moiety", Transition Met. Chem., 22, 420.

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

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

Karataş, İ., and İrez, G., 1993, "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Comp lexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) Salts", Macromolecular Reports. A 30, 241.

Karataş, İ., and Uçan, H.İ. 1998, "The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis (phenylglyoxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II), and Co(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 28, 383.

Karipcin, F., Uçan, H. İ., Karatas, İ., 2002, "Binuclear and Mononuclear Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 4,4'-Bis(alkylaminoisonitroso-acetyl)diphenylmethane Derivatives" Trans. Met.Chem., 27, 813-817.

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

Kleinspehn, G.G., Jung, J.A., and Stundnlarz, S.A., 1967, "The Chemical Shiff of the Hydroxyl Proton of Oximes in Dimethyl Sulfoxide", J. Org. Chem., 32, 460.

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

Kotali, A., and Papageorgio, V.P., 1991, "The Chemistry of 1,2-dioximes", Organic Preparations and Procedures Int., 23(5), 593.

Lecterc, G., Mann, A., Wermuth, C.G., Bieth, N. and Schwartz, J., 1977, "Synthesis and β-adrenergic Bloking Activity of a Novel Class Aromatic Oxime Ethers", J. Med. Chem., 20, 1657.

Lecterc, G., Mann, A. and Schwartz, J., 1980, "Synthesis and β-adrenergic Bloking Activity of New Aliphatic Oxime Ethers", J. Med. Chem., 23, 620.

Levin, N. and Hartung, W.H., 1942, "Amino Alcohols. Arylglyoxylohydroxamyl chlorides", J. Org. Chem., 7, 408.

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

Nakamura, A., Konishi, A. and Otsuka, S., 1979, "Chiral Metal Complexes. Cobalt(II) and Some Other Transition-metal Complexes of Chiral *vic*-Dioximate Ligands derived from D-Camphor and L-β-Pinene", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 488.

Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov, N.A., 1974, "Fundamentals of Organic Chemistry", Mir Published Revised from Russian Edition.

Özcan, E. and Mirzaoğlu, R., 1988, "Synthesis of Four New Substituted 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 Carbon-Nitrogen Double Bond", p.360, Interscience Publisher, London.

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

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

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

Schrauzer, G.N. and Windgassen, R.J., 1966, "Alkylcobaloximes and Their Relation to Alkylcobalamines", J. Am. Chem. Soc., 88, 3738.

Serin, S. and Bekaroğlu, Ö., 1983, "Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino) Imidazoline" Z. Anorg. Allg. Chem., 496, 197.

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

Silver, S.L. and Lowy, A., 1934, "Friedel-Crafts Type Reactions on Biphenyl", J. Am. Chem. Soc., 56, 2429.

Silverstein, R.M., Bassler, C.G. and Morrill, T.C., 1974, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", p.159-229, John Wiley, USA.

Smith, P.A.S, 1966, "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol 2, p. 29-40, Benjamin, New York.

Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., 1983, "Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acetonaphthylene Dione Dioxime and Comparison with B_{12} Model Compounds", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 667.

Thomas, C.A., 1941, "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry", p. 77-104, Reinhold Publishihg Corporotion, New York.

Thornton, D.A., 1967, "Studies on Complexes and Ligands, Part 3.", J. S. Afr. Chem. Inst., 20, 123.

Tschugaeff, L., 1907, "Über Kobalti-dioximine", Ber., 40, 3498.

Tümer, M., Köksal, H., Şener, M.K. and Serin, S., 1999, "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes derived from Tridentate Schiff Base Ligands", Transition Met.Chem., 24, 414.

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

Uçan, H.İ. and Mirzaoğlu, R., 1990, "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical *vic*-Dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437.

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

Ungnade[2], H.E., Kissinger, L.W., Narath, A. and Barham, D.C., 1963, " The Structure of Amidoximes II. Oxamidoxime", J. Org. Chem., 28,134.

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

Zsako, J., Nagy, L., Varhelyi, Cs. Novak, Cs. and Lovasz , E., 1998, "On The Oximine Complexes Of The Transition Metals", J. Thermal Anal., 53, 421.

8. EKLER

Bu bölümde sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri, Element Analiz sonuçları, FT-IR değerleri ve spektrumları, ^{1}H NMR değerleri ve spektrumları, ^{13}C NMR değerleri ve spektrumları, ^{13}C NMR(APT) değerleri ve spektrumları verilmiştir.

8.1. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Element Analiz Sonuçları

8.2. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Karakteristik FT-IR Değerleri

8.3. Ligandların ^{1}H NMR Spektrum Değerleri

8.4. Ligandların ^{13}C NMR Spektrum Değerleri

8.5. Ligandların ^{13}C NMR(APT) Spektrum Değerleri

8.6. Ligandların ve Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

8.7. Ligandların ^{1}H NMR Spektrumları

8.8. Ligandların ^{13}C NMR Spektrumları

8.9. Ligandların ^{13}C NMR(APT) Spektrumları

Çizelge 8.1 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) Ligandlarının ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Element Analiz Sonuçları

Bileşikler	μ_{eff} (B.M)	Renk	EN (°C)	Verim (%; g)	Hesaplanan(Bulunan) % C	H	N	Metal
$[C_{14}H_{11}O_2Cl]$ KK	-	Beyaz	56	90; 12.43	68.16 (68.09)	4.49 (4.37)	-	-
$[C_{14}H_{10}NO_3Cl]$ KKO	-	Krem	128	75; 2.07	60.99 (60.83)	3.65 (3.56)	5.08 (4.89)	-
$[C_{14}H_{11}N_2O_3Cl]$ KDO	-	Beyaz	188	78; 2.27	57.85 (57.72)	3.81 (3.75)	9.63 (9.51)	-
$[C_{21}H_{19}N_3O_3]$ MFDO	-	Açık Turuncu	143	90; 0.65	69.79 (69.88)	5.29 (5.16)	11.62 (11.43)	-
$[C_{42}H_{36}N_6O_6Ni]$ Ni(MFDO)	Dia	Kırmızı Kahverengi	285	96; 0.37	64.72 (64.89)	4.65 (4.49)	10.78 (10.43)	7.53 (7.12)
$[C_{42}H_{36}N_6O_6Co]$ Co(MFDO)	1.90	Siyah	297*	84; 0.33	64.70 (64.44)	4.65 (4.72)	10.78 (10.59)	7.56 (7.34)
$[C_{42}H_{36}N_6O_6Cu]$ Cu(MFDO)	1.85	Koyu Kahverengi	270	82; 0.32	64.32 (64.17)	4.62 (4.51)	10.71 (10.66)	8.10 (7.89)
$[C_{20}H_{16}N_3O_3Cl]$ KFDO	-	Sarı	165	85; 0.65	62.92 (62.79)	4.22 (4.29)	11.00 (11.08)	-
$[C_{40}H_{30}N_6O_6Cl_2Ni]$ Ni(KFDO)	Dia	Kırmızı	264	95; 0.39	58.57 (58.68)	3.68 (3.53)	10.24 (10.07)	7.16 (7.09)
$[C_{40}H_{30}N_6O_6Cl_2Co]$ Co(KFDO)	1.92	Kahverengi	340*	88; 0.36	58.55 (58.39)	3.68 (3.59)	10.24 (10.02)	7.18 (7.09)
$[C_{40}H_{30}N_6O_6Cl_2Cu]$ Cu(KFDO)	1.82	Koyu Yeşil	227	81; 0.33	58.23 (57.94)	3.66 (3.57)	10.18 (10.22)	8.08 (7.89)
$[C_{20}H_{18}N_4O_3]$ PFDO	-	Krem	177	65; 0.47	66.30 (66.21)	5.00 (4.91)	15.46 (15.32)	-
$[C_{40}H_{34}N_8O_6Ni]$ Ni(PFDO)	2.86	Yeşil-Sarı	181	65; 0.25	61.48 (61.29)	4.38 (4.46)	14.33 (14.19)	7.51 (7.64)
$[C_{40}H_{34}N_8O_6Co]$ Co(PFDO)	3.93	Kahverengi	290*	60; 0.23	61.47 (61.35)	4.38 (4.22)	14.33 (14.26)	7.54 (7.42)
$[C_{40}H_{34}N_8O_6Cu]$ Cu(PFDO)	1.79	Koyu Yeşil	185	55; 0.22	61.11 (60.77)	4.35 (4.41)	14.25 (14.12)	8.08 (7.92)

Çizelge 8.2 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) Ligandlarının ve Komplekslerinin Karakteristik FT-IR Değerleri (cm^{-1})

Bileşikler	N-H	ν(OH)	$\nu(CH)_{arom.}$	$\nu(CH)_{alif}$	ν(O-H….N)	ν(C=N)	C=C	ν(NO)
$[C_{14}H_{11}O_2Cl]$ KK	-	-	3064	2937	-	-	1607	-
$[C_{14}H_{10}NO_3Cl]$ KKO	-	3267	3012	-	2365	1584	1488	1032
$[C_{14}H_{11}N_2O_3Cl]$ KDO	-	3319	3032	-	2350	1581	1488	990
$[C_{21}H_{19}N_3O_3]$ MFDO	3397	3279	3029	2928	2361	1647	1517	996
$[C_{42}H_{36}N_6O_6Ni]$ Ni(MFDO)	3410	3356	3029	2929	2362	1589	1515	1034
$[C_{42}H_{36}N_6O_6Co]$ Co(MFDO)	3413	3310	3037	2923	2361	1588	1514	1022
$[C_{42}H_{36}N_6O_6Cu]$ Cu(MFDO)	3412	3375	3025	2920	2361	1588	1507	1013
$[C_{20}H_{16}N_3O_3Cl]$ KFDO	3381	3236	3030	2915	2362	1648	1506	996
$[C_{40}H_{30}N_6O_6Cl_2Ni]$ Ni(KFDO)	3414	3342	3020	-	2363	1589	1490	1013
$[C_{40}H_{30}N_6O_6Cl_2Co]$ Co(KFDO)	3418	3320	3015	-	2361	1588	1489	1013
$[C_{40}H_{30}N_6O_6Cl_2Cu]$ Cu(KFDO)	3420	3364	3016	-	2362	1588	1488	1011
$[C_{20}H_{18}N_4O_3]$ PFDO	3385	3232	3055	2926	2362	1648	1508	988
$[C_{40}H_{34}N_8O_6Ni]$ Ni(PFDO)	3418	3335	3030	2929	2361	1615	1550	1013
$[C_{40}H_{34}N_8O_6Co]$ Co(PFDO)	3407	3325	3033	2926	2361	1610	1552	1021
$[C_{40}H_{34}N_8O_6Cu]$ Cu(PFDO)	3420	3370	3025	2928	2361	1610	1548	1025

Çizelge 8.3 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, 4-(fenoksi)klorofenilglioksim ve 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) Ligandlarının ^{1}H NMR Spektrum Değerleri, δ(ppm)

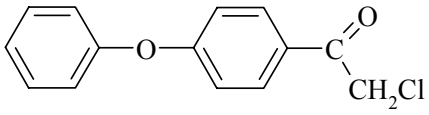
Bileşikler	O-H[a]	O-H[b]	C-H$_{(arom.)}$	N-H	Diğerleri
[$C_{14}H_{10}NO_3Cl$]	13.59	-	7.03-7.97	-	-
KKO	(s, 1H)		(m, 9H)		
[$C_{14}H_{11}N_2O_3Cl$]	12.57	12.13	6.97-7.44	-	-
KDO	(s, 1H)	(s, 1H)	(m, 9H)		
[$C_{21}H_{19}N_3O_3$]	11.68	10.44	6.77-7.55	8.12	2.14 (Ar-CH_3)
MFDO	(s, 1H)	(s, 1H)	(m, 13H)	(s, 1H)	(s, 3H)
[$C_{20}H_{16}N_3O_3Cl$]	11.72	10.68	6.86-7.54	8.40	-
KFDO	(s, 1H)	(s, 1H)	(m, 13H)	(s, 1H)	
[$C_{20}H_{18}N_4O_3$]	11.62	9.94	6.90-7.70	8.42	4.32 (Ar-CH_2)
PFDO	(s, 1H)	(s, 1H)	(m, 13H)	(t, J=4.8 Hz, 1H)	(d, J=6.25 Hz, 2H)

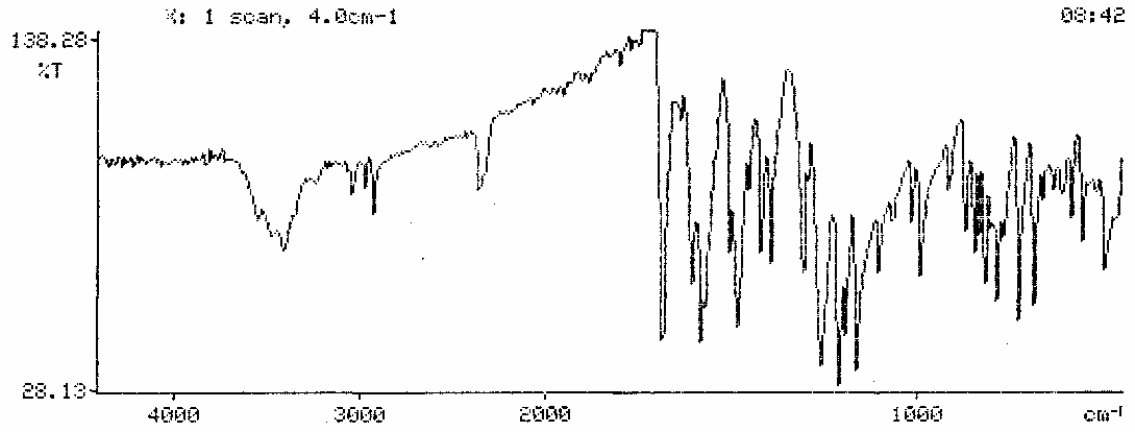
Çizelge 8.4 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür, 4-(fenoksi)fenilglioksim ve 4-fenoksi(sübstitüeaminofenilglioksim) Ligandlarının ^{13}C NMR Spektrum Değerleri, δ(ppm)

Bileşikler	C$_{(karbonil)}$	C$^{a}_{(oksim)}$	C$^{b}_{(oksim)}$	C$_{(arom.)}$	Diğerleri
[$C_{14}H_{10}NO_3Cl$]	183.14	162.37	-	155.47, 136.70, 133.75,	-
KKO				131.10, 125.65, 120.81,	
				120.18, 117.54	
[$C_{14}H_{11}N_2O_3Cl$]	-	157.88	156.55	150.63, 136.23, 131.64,	-
KDO				130.89, 126.56, 124.75,	
				120.04, 117.94	
[$C_{21}H_{19}N_3O_3$]	-	157.52	156.77	148.39, 147.77, 138.83,	20.91(Ar-CH_3)
MFDO				132.02, 130.81, 130.80,	
				129.46, 127.10, 124.55,	
				120.72, 119.65, 118.04	
[$C_{20}H_{16}N_3O_3Cl$]	-	157.60	156.76	148.49, 147.07, 140.69,	-
KFDO				132.05, 130.83, 128.79,	
				126.92, 125.33, 124.57,	
				121.56, 119.68, 118.06	

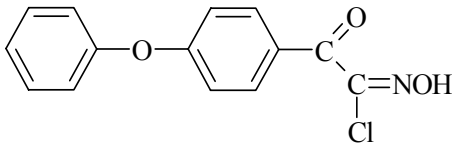
Çizelge 8.5 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim ve 4-fenoksi-(N-4-kloro fenil amino)fenilglioksim Ligandlarının ^{13}C NMR(APT) Spektrum Değerleri, δ(ppm)

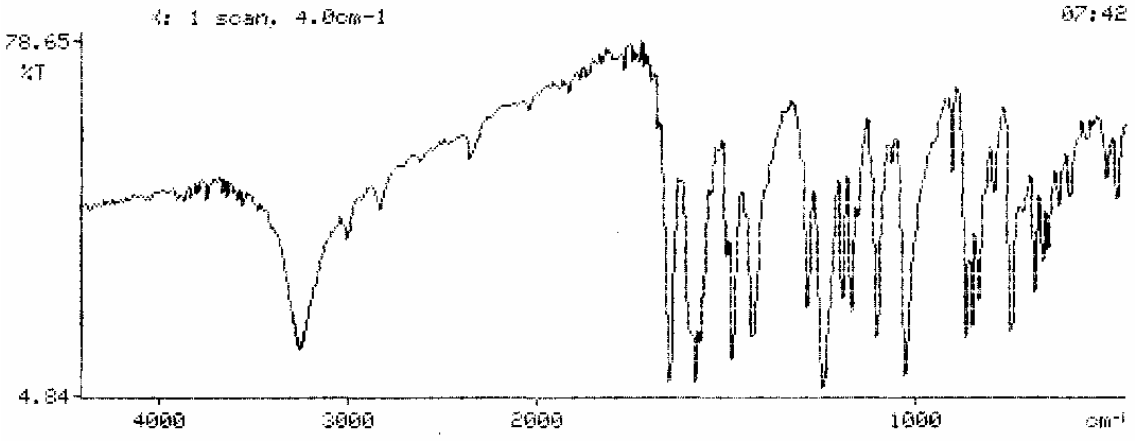
Bileşikler	$C_{(prim)}$	$C_{(ter)}$	$C_{(quart)}$
$[C_{21}H_{19}N_3O_3]$	20.91	132.03, 130.81, 129.46, 124.55	157.52, 156.76, 148.39, 147.76
MFDO		120.70, 119.65, 118.03	138.83, 130.75, 127.09
$[C_{20}H_{16}N_3O_3Cl]$ KFDO	-	132.05, 130.83, 128.79, 124.57	157.59, 156.75, 148.48, 147.06,
		121.54, 119.67, 118.06	140.68, 126.91, 125.32



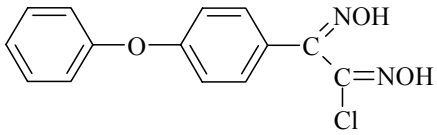


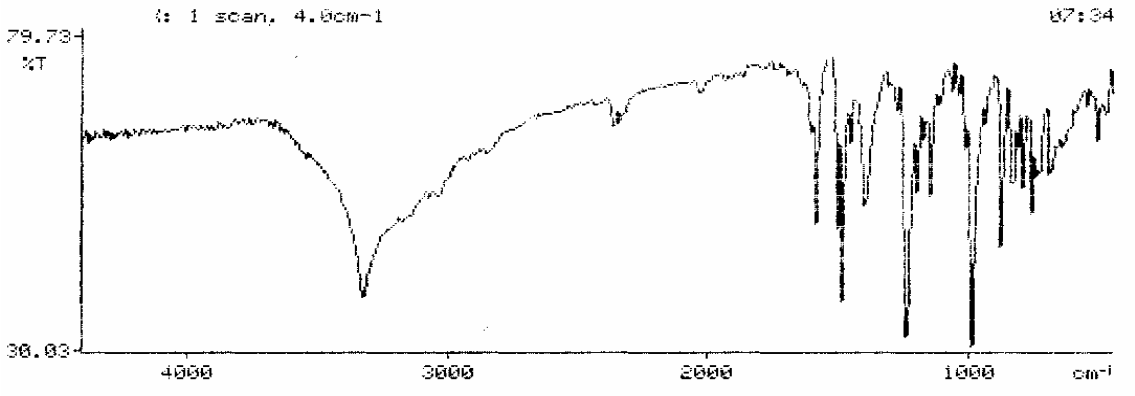
Şekil 8.6.1 4-(kloroasetil)difenileter'in FT-IR Spektrumu



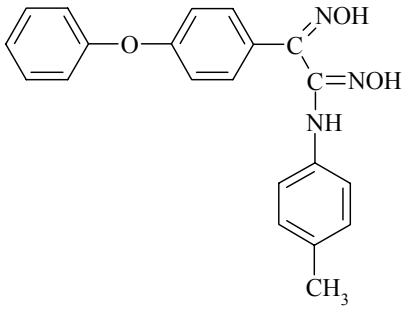


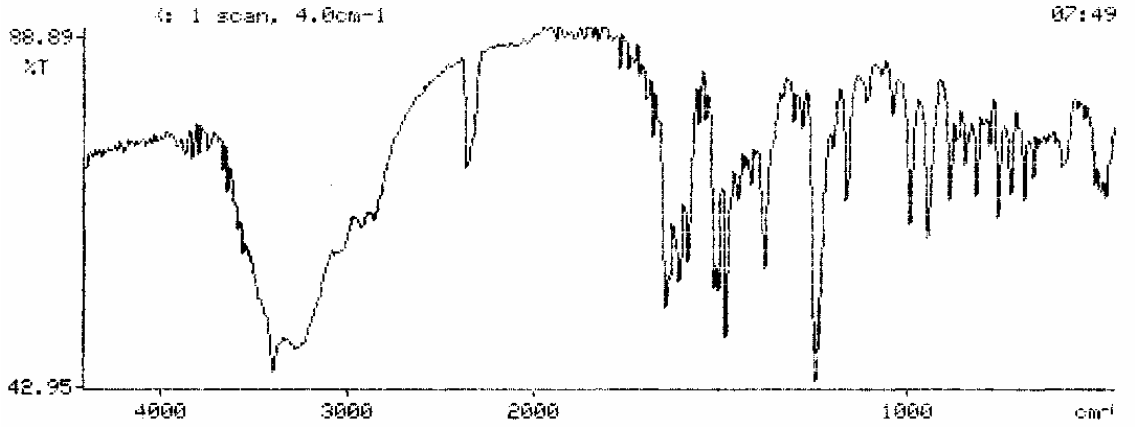
Şekil 8.6.2 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün FT-IR Spektrumu



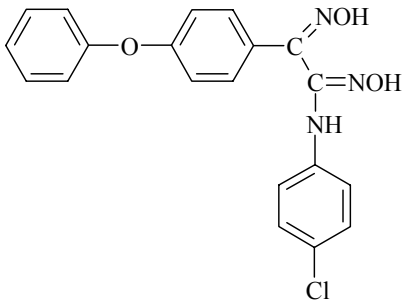


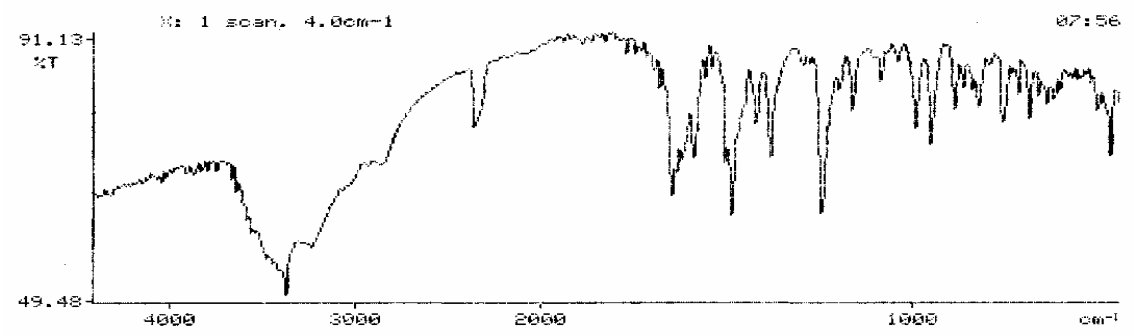
Şekil 8.6.3 4-(fenoksi)klorofenilglioksim'in FT-IR Spektrumu



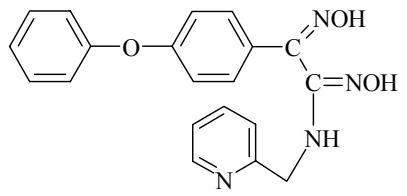


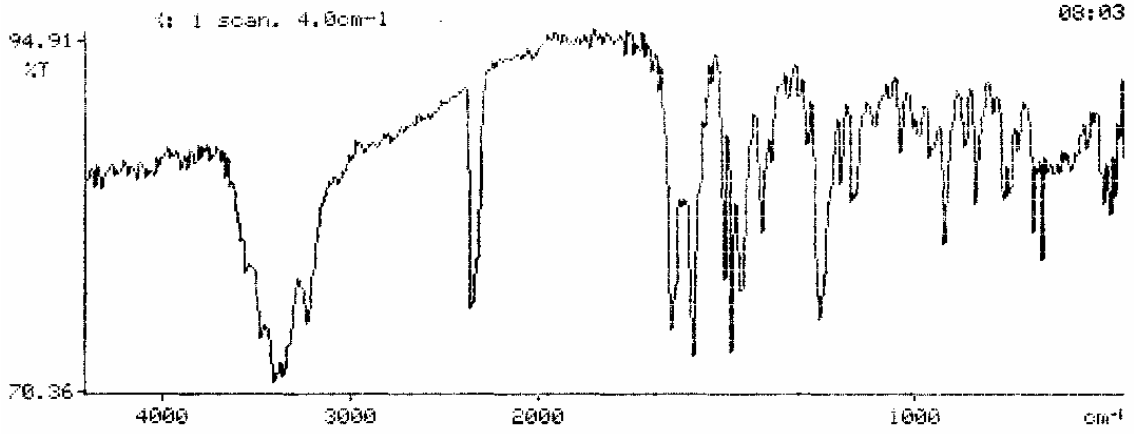
Şekil 8.6.4 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in FT-IR Spektrumu



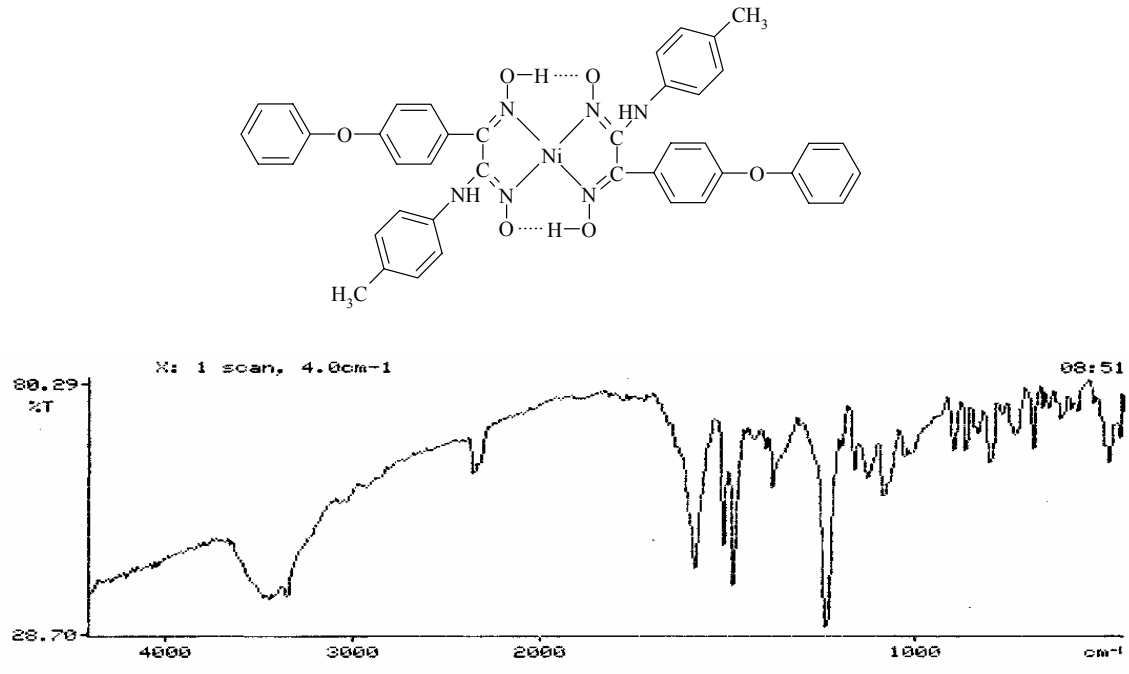


Şekil 8.6.5 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in FT-IR Spektrumu

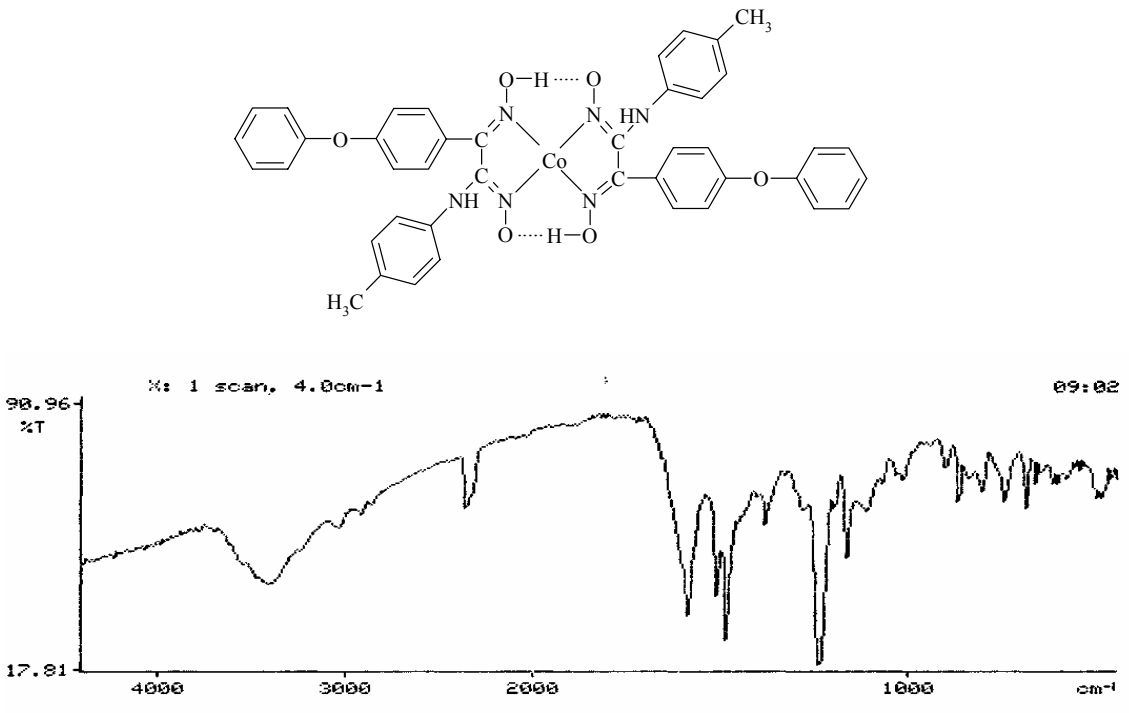




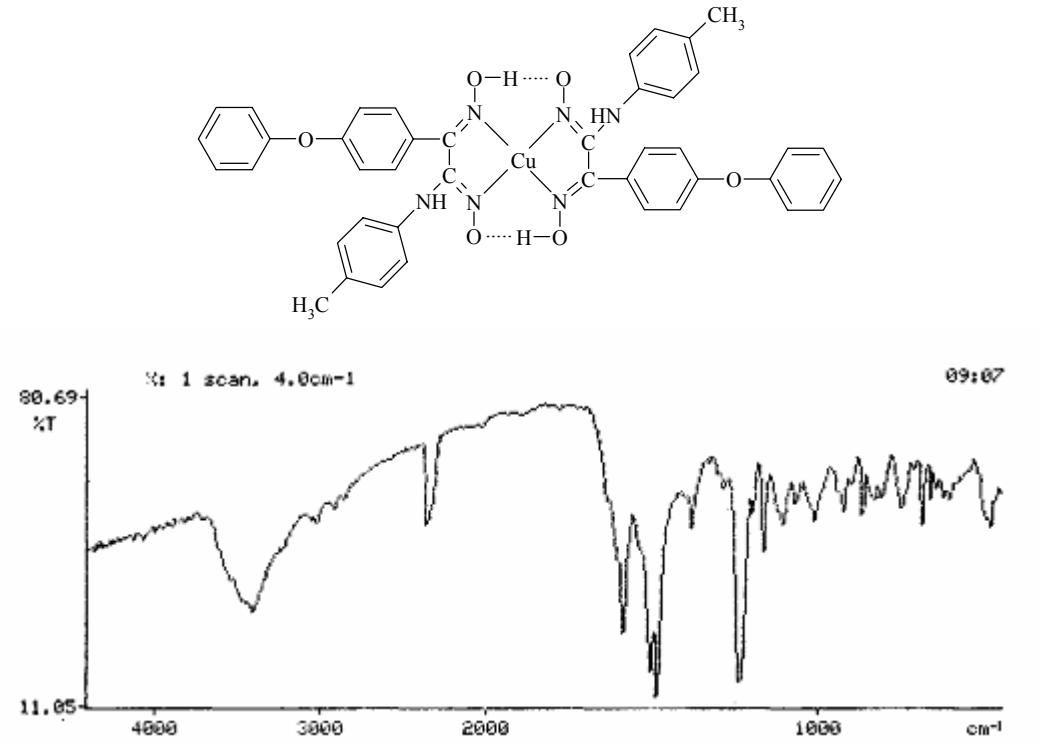
Şekil 8.6.6 4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in FT-IR Spektrumu



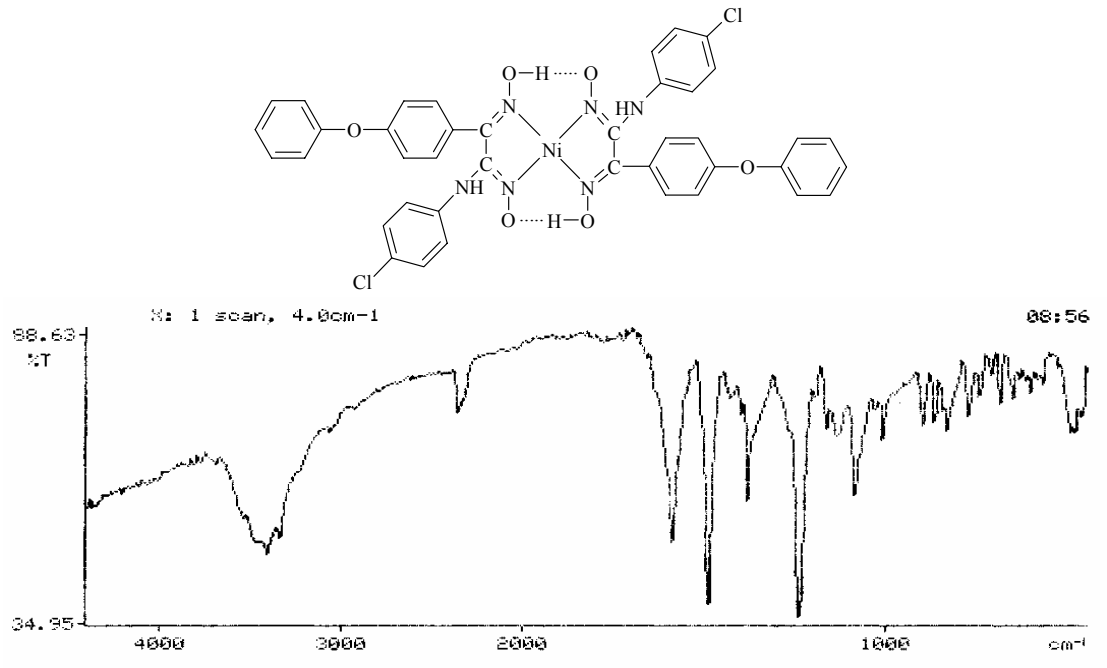
Şekil 8.6.7 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



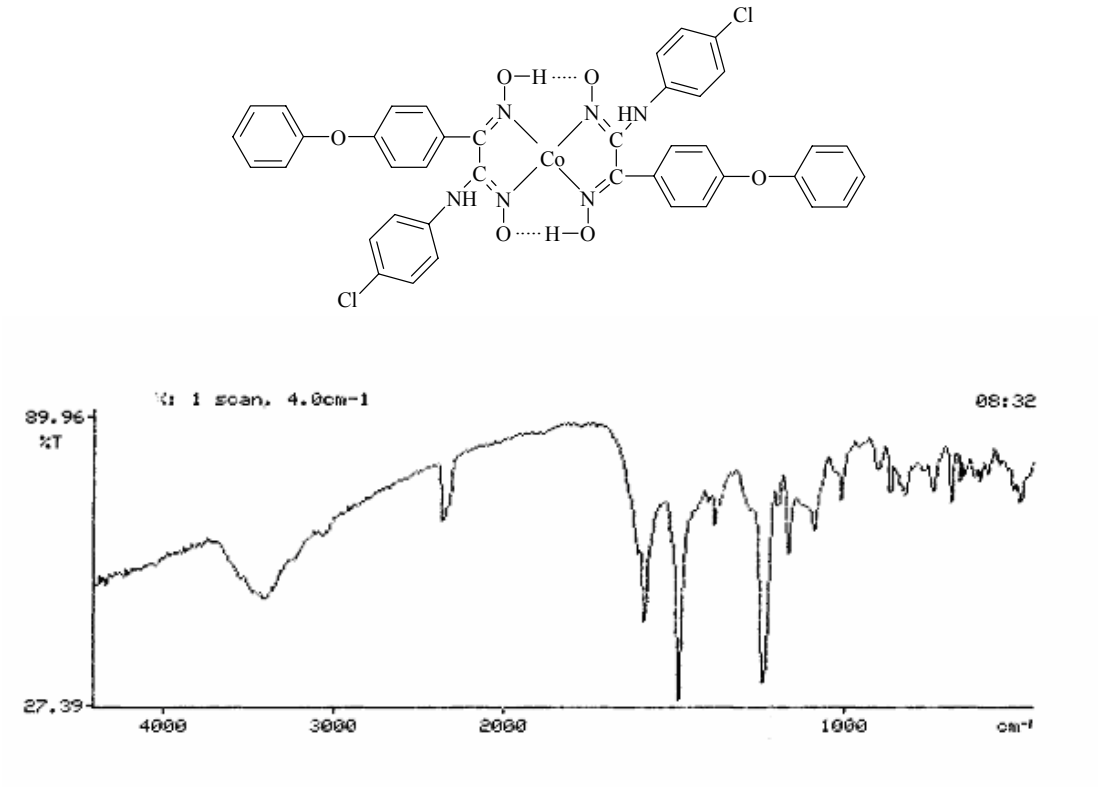
Şekil 8.6.8 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



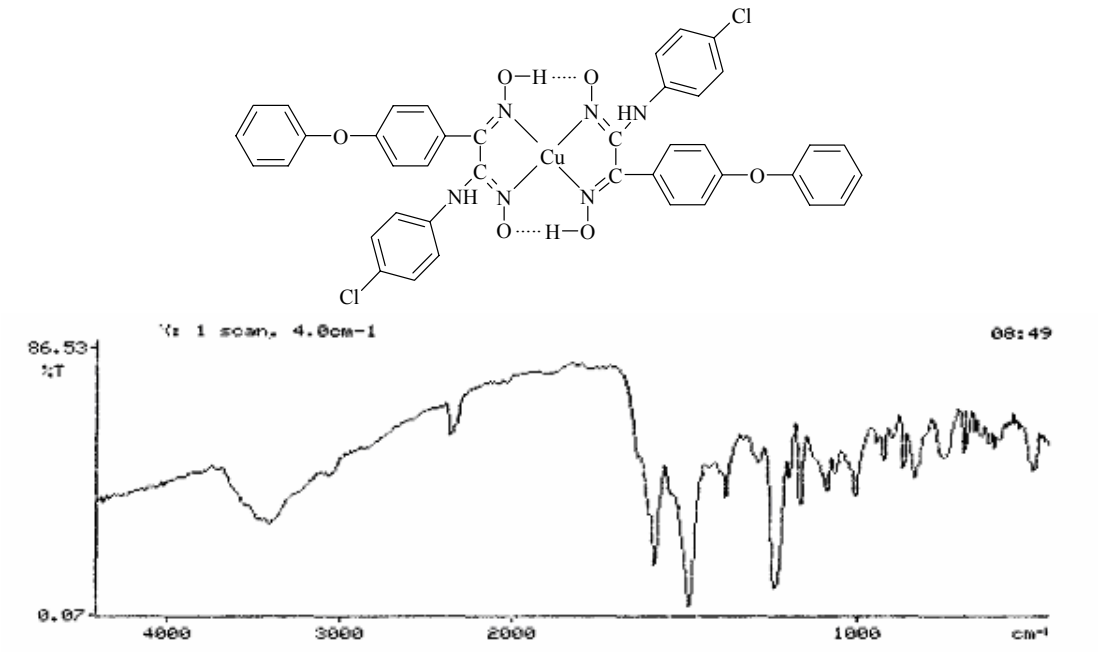
Şekil 8.6.9 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



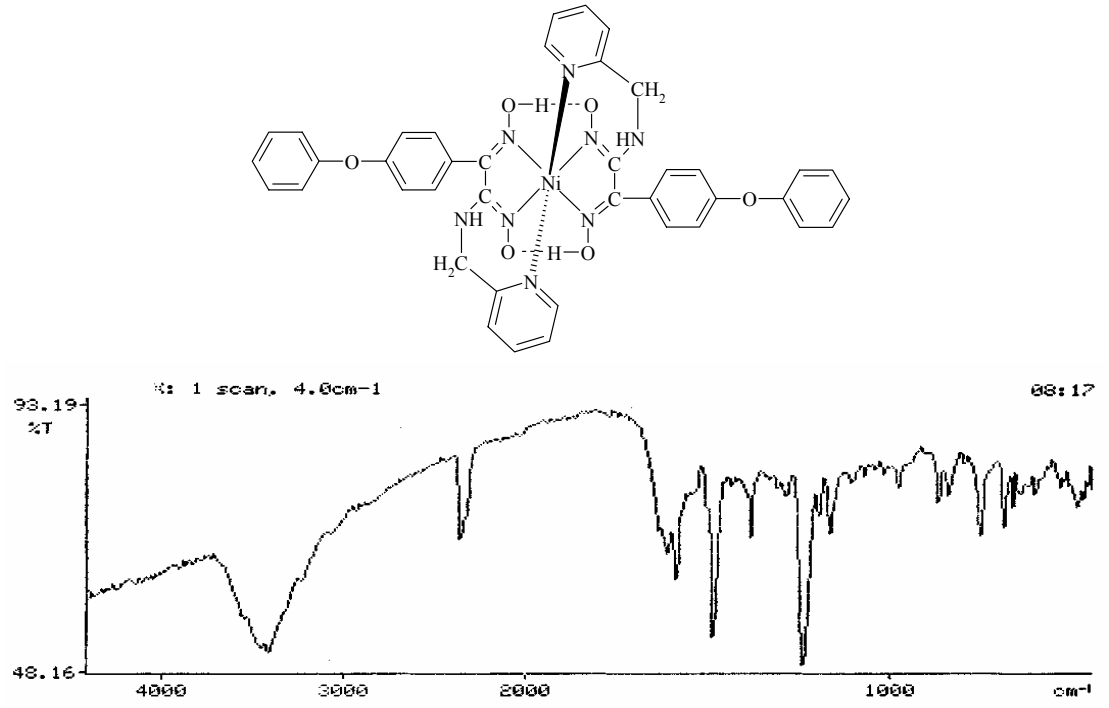
Şekil 8.6.10 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



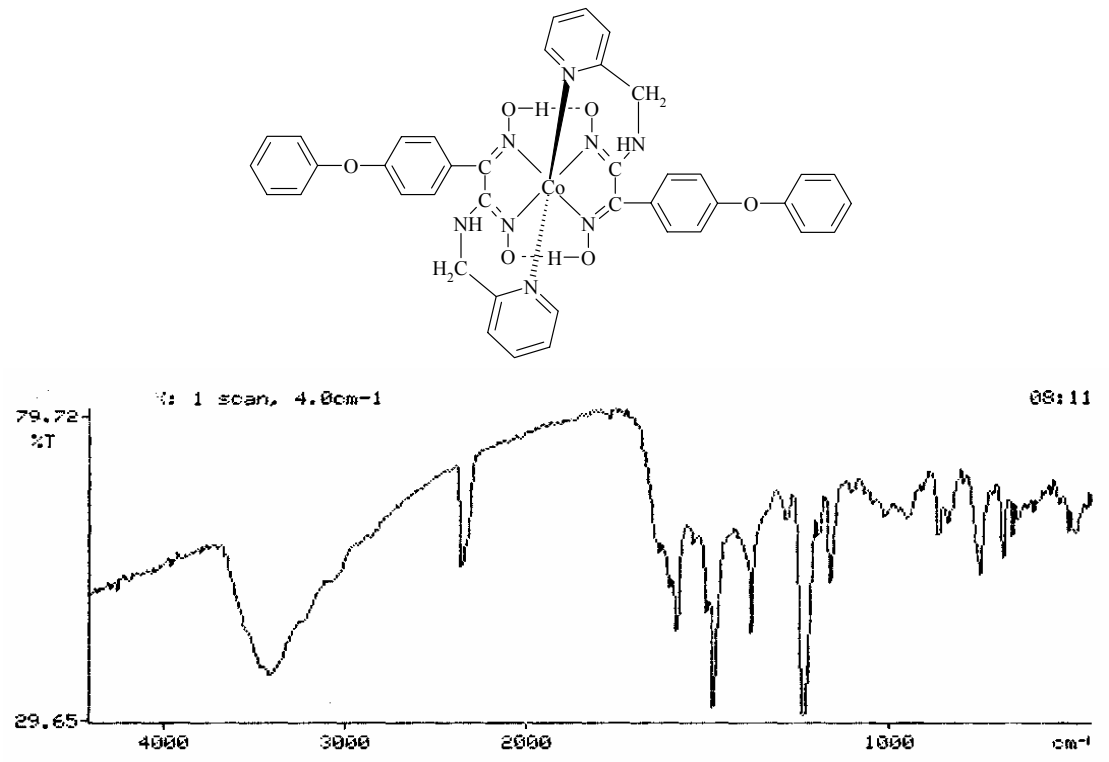
Şekil 8.6.11 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



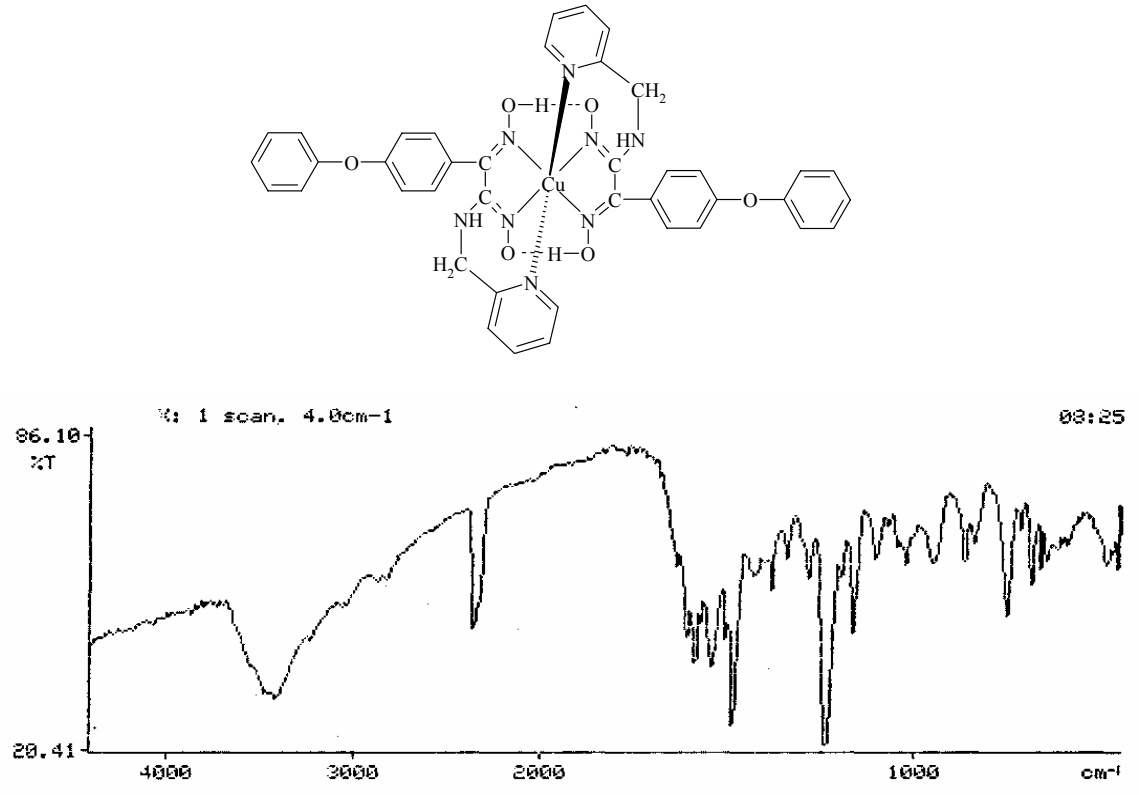
Şekil 8.6.12 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



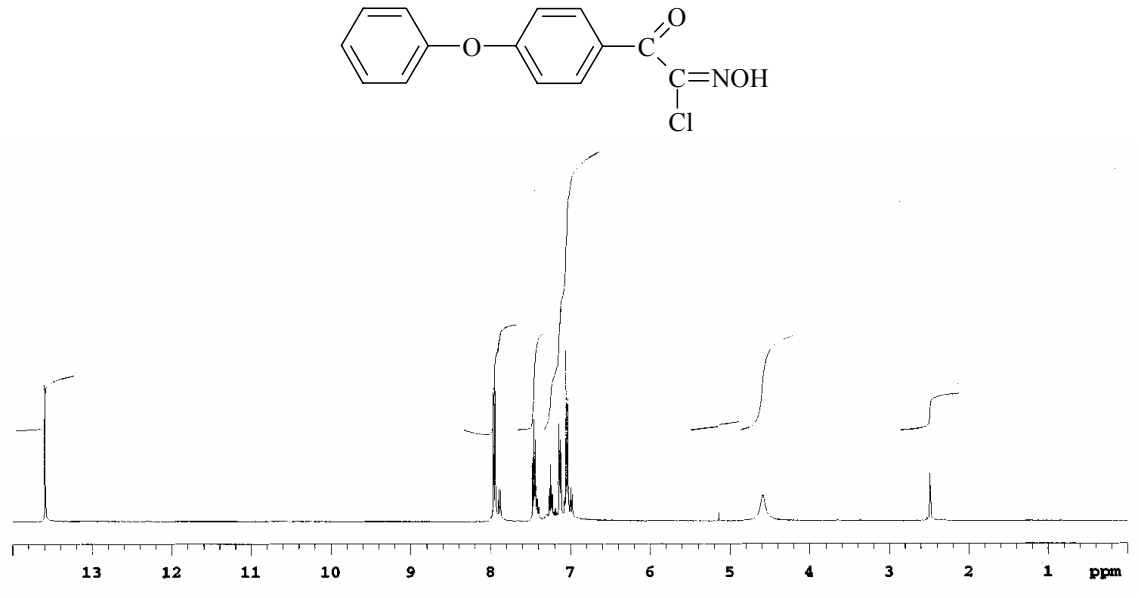
Şekil 8.6.13 4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



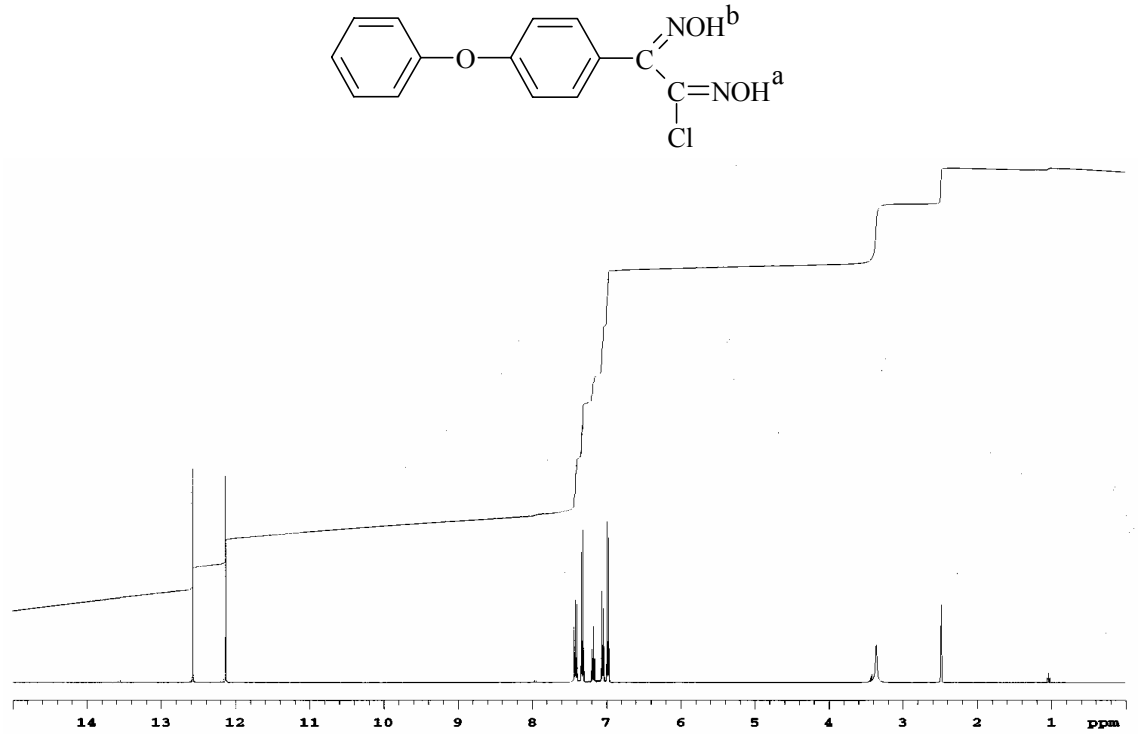
Şekil 8.6.14 4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



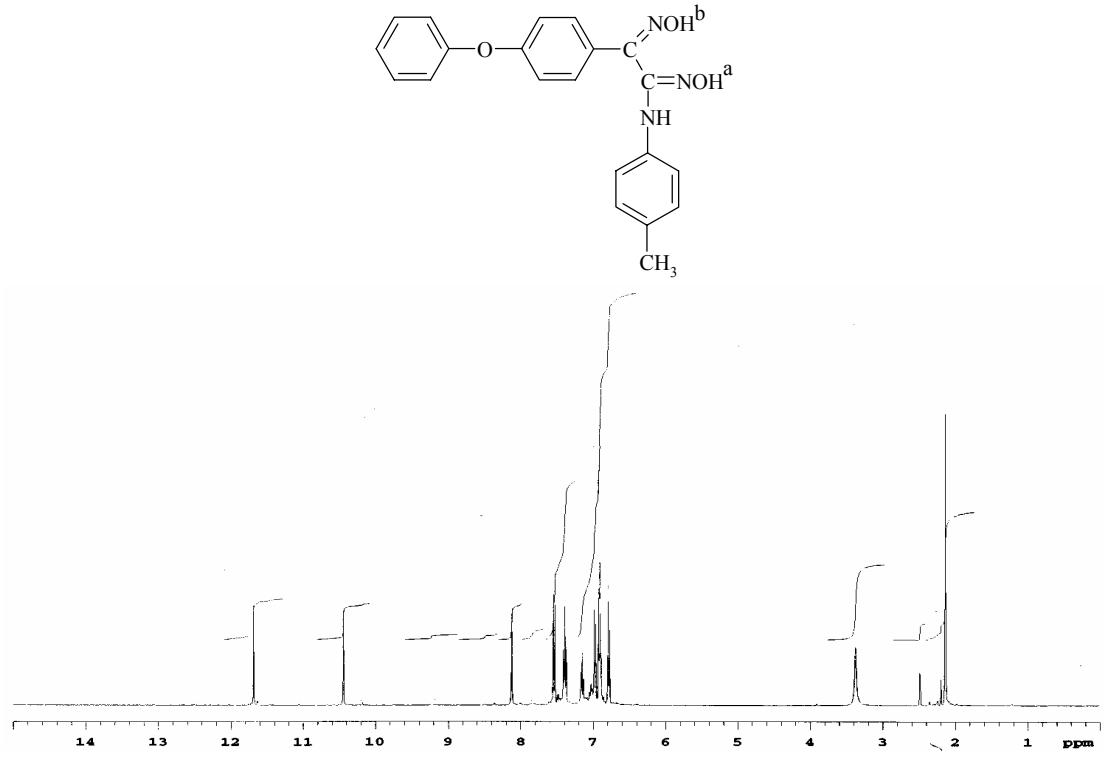
Şekil 8.6.15 4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



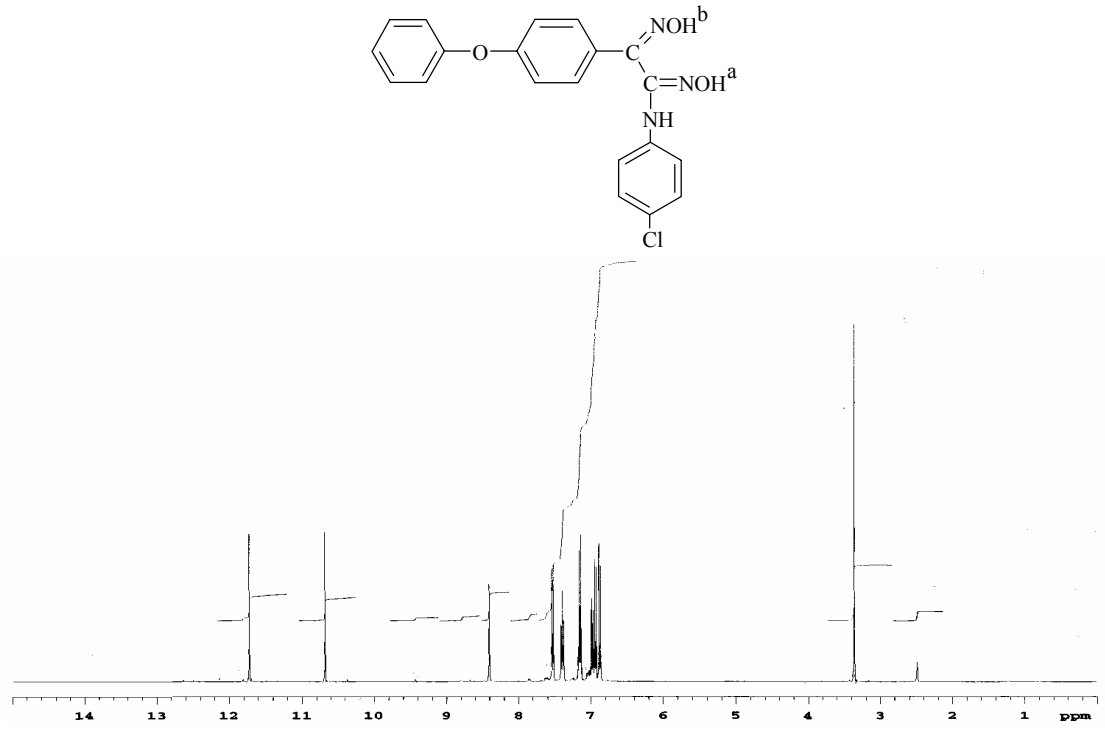
Şekil 8.7.1 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün ^{1}H NMR Spektrumu



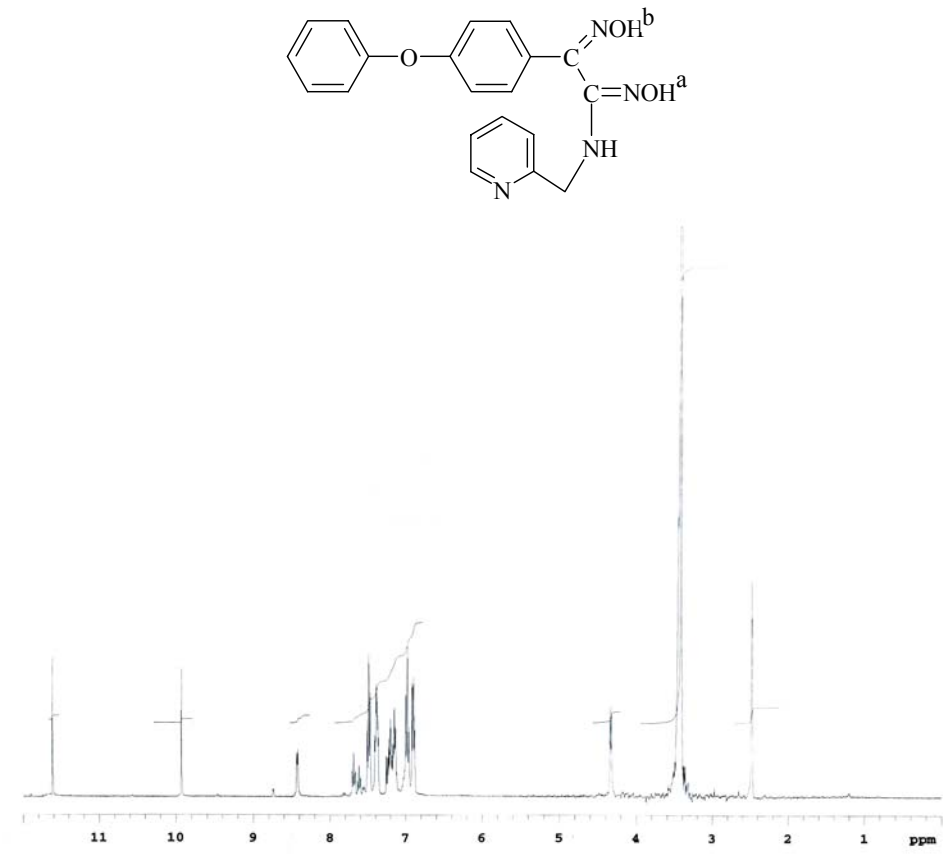
Şekil 8.7.2 4-(fenoksi)klorofenilglioksim'in ^{1}H NMR Spektrumu



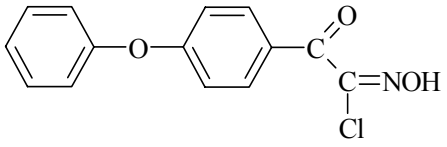
Şekil 8.7.3 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in ^{1}H NMR Spektrumu

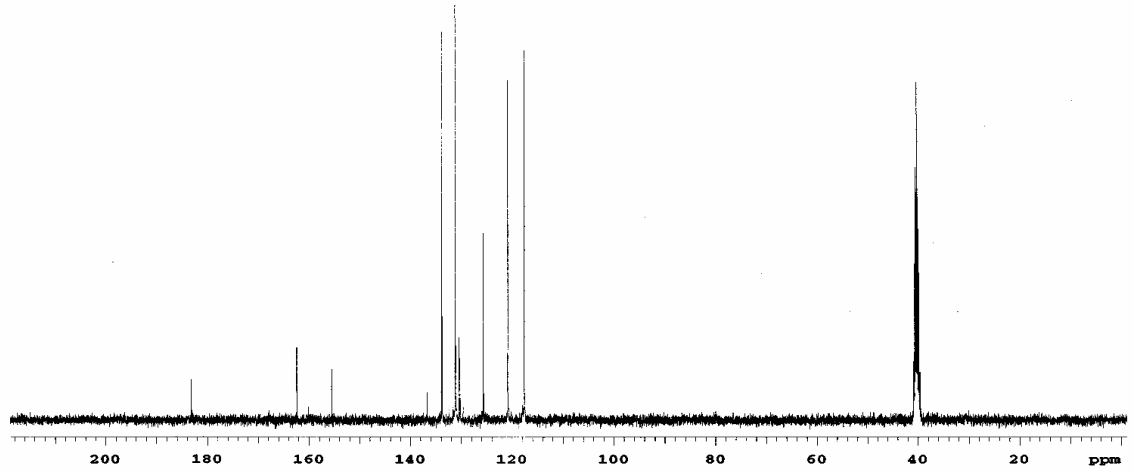


Şekil 8.7.4 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in ^{1}H NMR Spektrumu

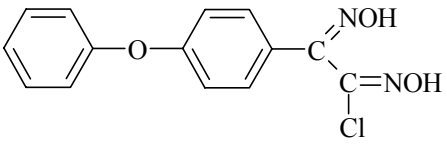


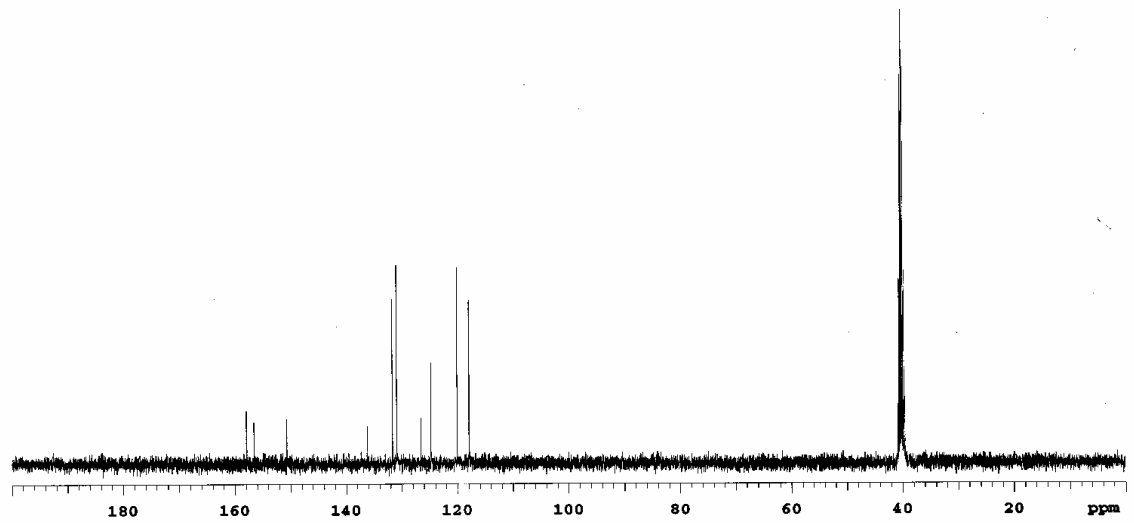
Şekil 8.7.5 4-fenoksi-(N-2-piridinilmetilamino)fenilglioksim'in ^{1}H NMR Spektrumu



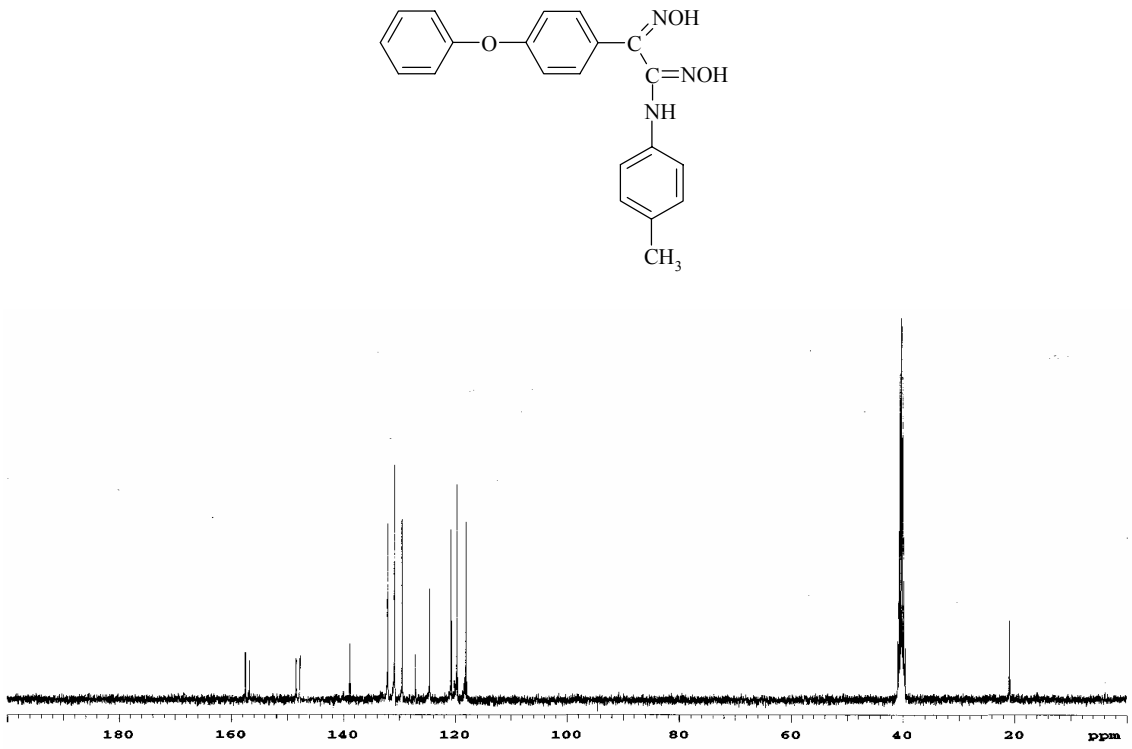


Şekil 8.8.1 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür'ün ^{13}C NMR Spektrumu

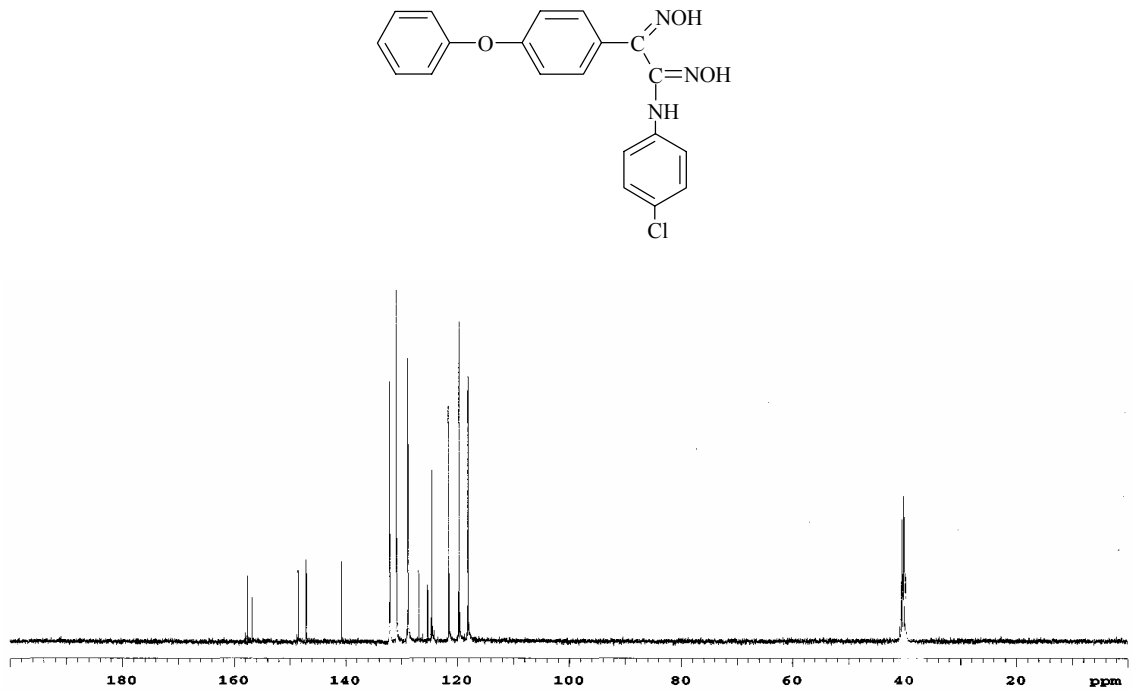




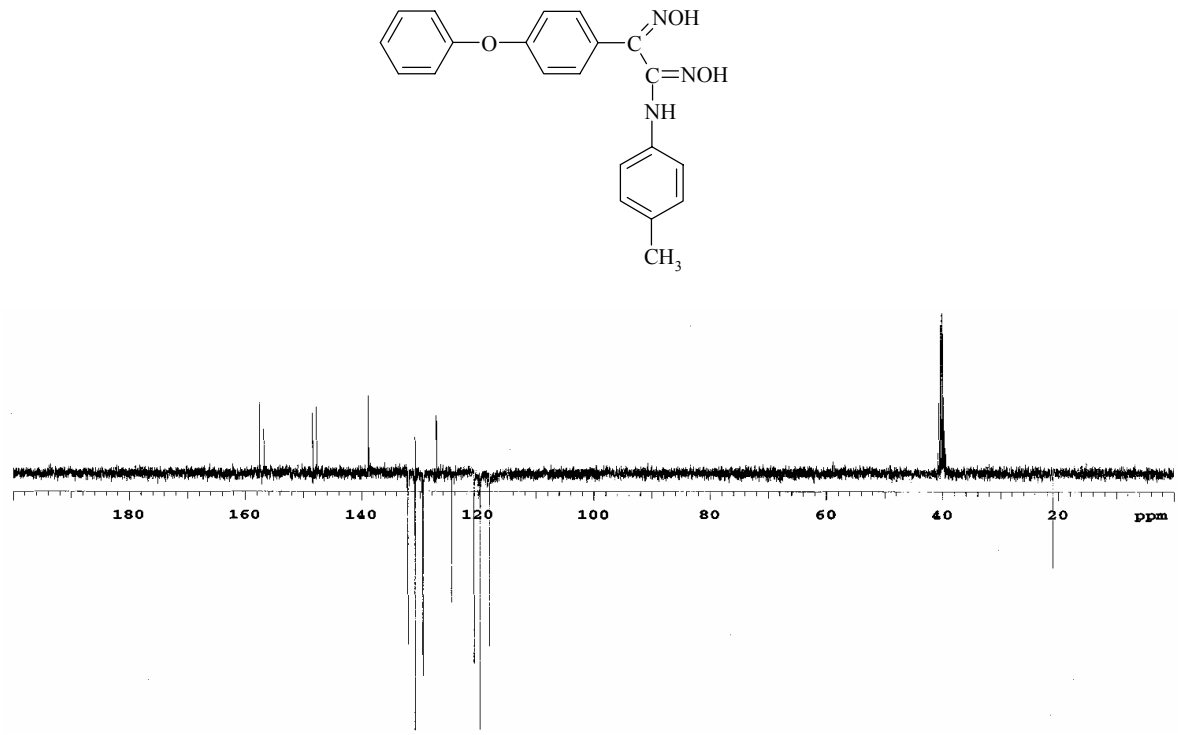
Şekil 8.8.2 4-(fenoksi)klorofenilglioksim'in ^{13}C NMR Spektrumu



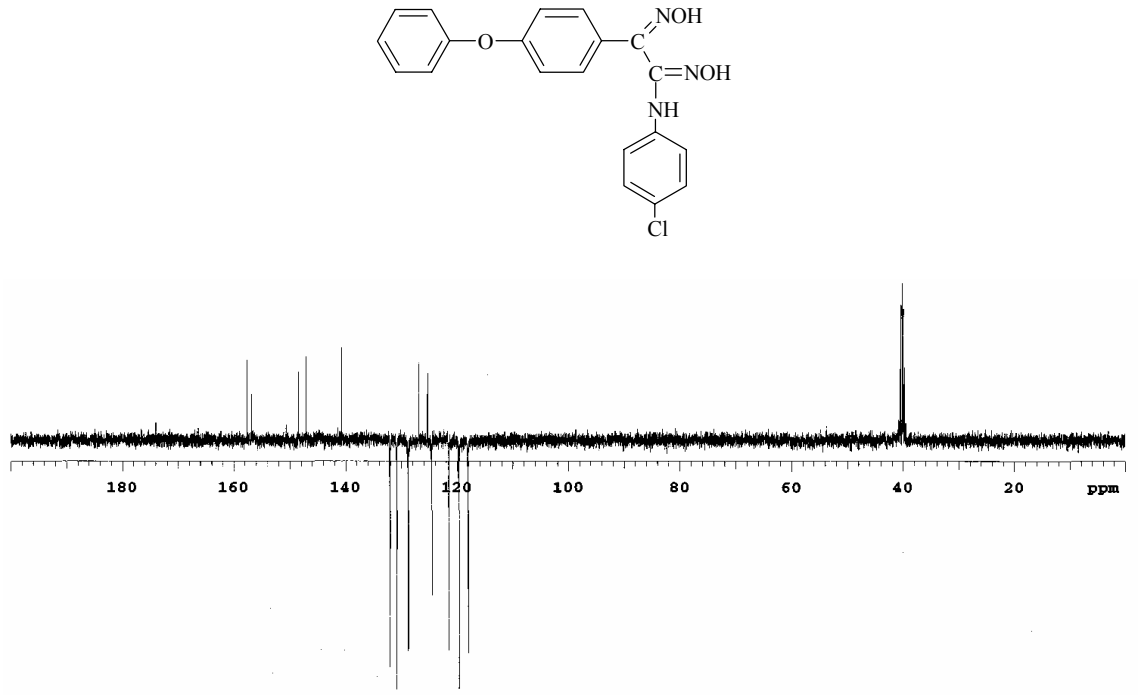
Şekil 8.8.3 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 8.8.4 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 8.9.1 4-fenoksi-(N-4-metilfenilamino)fenilglioksim'in ^{13}C NMR(APT) Spektrumu



Şekil 8.9.2 4-fenoksi-(N-4-klorofenilamino)fenilglioksim'in ^{13}C NMR(APT) Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1981 yılında Antalya Elmalı ilçesinde doğan Funda YILMAZ ilk ve orta öğrenimini tamamladıktan sonra Antalya Karatay Süper Lisesi'ni bitirdi. 2004 yılında lisans öğrenimini Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünde tamamladı. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Bölümü Kimya Öğretmenliği Programı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Öğretmen bir ailenin kızı olup Antalya'da ikamet etmektedir.