



T.C
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİM-YL-2009-0004

HİDRAZON TAŞIYAN OKSİM TÜREVLERİNİN
METAL KOMPLEKSLERİNDE YAPI
AYDINLATILMASI

H.Tuba ÇAKICI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI

AYDIN-2009

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİM-YL-2009-0004**

**HİDRAZON TAŞIYAN OKSİM TÜREVLERİNİN
METAL KOMPLEKSLERİNDE YAPI
AYDINLATILMASI**

H.Tuba ÇAKICI

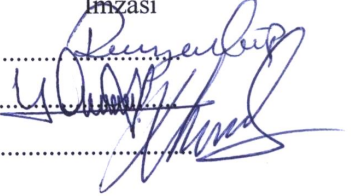
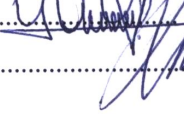
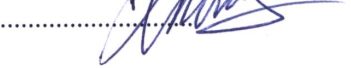
**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI**

AYDIN-2009

Kabul ve Onay Sayfası

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi H.Tuba ÇAKICI tarafından hazırlanan “Hidrazon Taşıyan Oksim Türevlerinin Metal Komplekslerinde Yapı Aydınlatılması” başlıklı tez, 03.09.2009 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Doç. Dr. Ramazan GÜP.....		
Üye : Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN.		
Üye : Yrd.Doç.Dr. Nursabah SARIKAVAKLI		
Üye :		
Üye :		

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun.....sayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Ünvanı, Adı Soyadı
Enstitü Müdürü

İntihal (Aşırma) Beyan Sayfası

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Adı Soyadı : H.Tuba Çakıcı

İmza :

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDRAZON TAŞIYAN OKSİM TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİNDE YAPI AYDINLATILMASI

H.Tuba ÇAKICI

Adnan Menderes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI

Bu çalışmada, hidrazon ve vic-Dioksim grubu içeren; (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-{(E)-[4-(oksoasetil)fenil]metilen} etanhidroksihidrazid (FMGH₂), (1E,2E)-N'-[(E)-(2-formil-5-hidroksifenil)metilen]-2-(hidroksiimino) etanhidroksihidrazid (HAGH₂), (1Z,2E)-N'-(2-asetil-5-metilbenzilen)-2-(hidroksiimino) etanhidroksihidrazid (MAGH₂) hidrazonoksim türevleri elde edilmiştir. Glioksimhidrazon türevleri GH₂'nin [(1Z,2E)-2-(hidroksimino)etanhidroksihidrazid] (Sarıkavaklı ve İrez, 2005) aldehit ve ketonlarla verdiği kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen hidrazonoksim türevleri'nin nikel (II), bakır (II), kobalt (II) kompleksleri izole edildikten sonra hem ligandların hemde komplekslerin yapıları ¹H N.M.R, I.R spektroskopisi, manyetik susseptibilite ve elementel analiz tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. Hidrazon ve oksim türevleri günümüzde bir çok hastalığın tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, tıp, biyokimya, analitik kimya ve kimya sanayi alanında ve literatürde rastlanmayan üç yeni ligand sentezlenmiştir. Bu bileşikler yapısal olarak analiz edildi. Yapısal karakterizasyonun sonuçları ligandların tek çekirdekli komplekslerinin 1:2 metal-ligand oranına sahip olduğunu ve ligandların birçok vic-Dioksim de olduğu gibi sadece N,N' atomlarıyla koordinasyon oluşturduğunu göstermiştir.

Elde edilen sonuçlarla, bu alandaki literatüre katkıda bulunduğuma ve gelecekte yapılacak olan çalışmalara ışık tuttuğuma inanıyorum.

2009, 139 sayfa

Anahtar Sözcükler

Oksim, hidrazon, vic-Dioksim, hidrazonoksim, metal kompleks.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

STRUCTURE CHARACTERIZATION IN METAL COMPLEXES OF OXIME DERIVATIVES BEARING HYDRAZONE

H.Tuba ÇAKICI

Adnan Menderes University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI

In this study hydrazone-oxime derivatives bearing hydrazone and vic-dioxime group, (1*E*,2*E*)-2-(hydroxyimino)-*N'*-{(1*E*) [4(oxoacetyl)phenyl] methylidene} ethanehydroximohydrazide (FMGH₂), (1*E*,2*E*)-*N'*-[(1*E*)-(2-formyl-5-hydroxyphenyl) methylidene] -2-(hydroxyimino)ethanehydroximohydrazide (HAGH₂) and (1*Z*,2*E*)-*N'*-(2-acetyl-5-methylbenzylidene)-2-(hydroxyimino) ethanehydroximohydrazide (MAGH₂), have been obtained. Glyoximehydrazone derivatives were synthesized in terms of the reaction condensation of GH₂ [(1*Z*,2*E*)-2-(hydroxyimino) ethanehydroximohydrazide] (Sarıkavaklı and İrez, 2005) with aldehydes and ketones. After nickel (II), copper (II), cobalt (II) complexes of the obtained hydrazone-oxime derivatives have been isolated, the structures of both ligands and complexes were characterized by ¹H NMR, IR spectroscopy, magnetic susceptibility and elemental analysis technique.

Nowadays, hydrazone and oxime derivatives are widely used in treatment of many diseases. In this study three new ligands and their complexes, which are of important in the fields of medicine, biochemistry, analytical chemistry and chemical industry and not found in the literature, are synthesized. These compounds are analyzed in

structures. The results of the structural characterization show that mononuclear complexes of the ligands have metal-ligand ratio of 1:2 and the ligands only coordinate with the N,N' atoms, as in many vic-dioximes.

By these results obtained, I believe that I contribute to literature and throw to the studies being done in the future.

2009, 139 pages

Key Words :

Oxime, hydrazone, vic-Dioxime, hydrazoneoxime, metal complex.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI yönetiminde yapılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım süresince her konuda her zaman yakın ilgi, özveri ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle bana ışık tutan, çalışmalarım etkin ve planlı seyri için her türlü fedakârlıkta bulunan, kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca, ilgi ve desteklerini gördüğüm Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine, arkadaşlarıma, eğitimim boyunca gösterdikleri anlayış, verdikleri maddi ve manevi destekleriyle yetişmemde en büyük katkıyı sağlayan sevgili aileme ve Aydın'daki öğrenimim süresince hep yanımda olup bana yardımcı olan manevi aileme saygı ve teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

H.Tuba ÇAKICI

AYDIN 2009

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
İNTİHAL BEYAN SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ.....	vii
SİMGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. OKSİMLER	3
1.1.1. Oksimlerin Özellikleri	3
1.1.1.1. Oksimlerin adlandırılması	7
1.1.1.2. Oksimlerin geometrik izomerleri	9
1.1.1.3. Oksimlerin kullanım alanları	10
1.1.1. Oksimlerin Elde Edilmesi	13
1.1.2.1. Olefinlere NOCl katılması ile oksim sentezi	13
1.1.2.2. Aktif hidrojen gibi davranan karbonun nitrolanması ile oksim sentezi	14
1.1.2.3. Grignard ayıraçlarına konjüge baz nitro bileşiklerinin katılması ile oksim sentezi	14
1.1.2.4. Aldehit ya da ketonlara hidroksilamin katılması ile oksim sentezi	14
1.1.2.5. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	17
1.1.2.6. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan	17
1.1.2.7. Fumarik asit ile Friedel-Crafts tipi reaksiyonlar yoluyla oksim sentezi	18
1.1.2.8. Alkil nitrit ile ketonların reaksiyonundan oksim sentezi	18

1.1.2.9. Nitrolama metodu ile oksim sentezi	19
1.1.2.10. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla	19
1.1.2.11. Oksim ve oksimato gruplarının koordinasyon modelleri	20
1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları	21
1.1.3.1. CNO grubunun korunması reaksiyonu	22
1.1.3.2. CNO grubunun kopması ile reaksiyonu	23
1.1.3.3. Isı ve ışık etkisiyle	25
1.1.3.4. Asitlerle reaksiyonları	25
1.1.3.5. Nükleofillerle reaksiyonları	26
1.1.3.6. Diazonyum kenetleme reaksiyonları	26
1.1.3.7. Halojenlenme reaksiyonları	27
1.1.3.8. Oksidasyon reaksiyonları	27
1.1.3.9. Diklorometanla kondenzasyon reaksiyonları	28
1.1.3.10. İndirgenme reaksiyonları	28
1.1.3.11. Sübstitüsyon reaksiyonları	29
1.1.3.12. Ketimin oluşumu	30
1.1.3.13. Oksimlerin katılım reaksiyonları	30
1.1.3.14. Beckmann çevrilmesi	32
1.1.4. Oksimlerin Kompleksleri	32
1.1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	44
1.2. HİDRAZONLAR	49
1.2.1. Hidrazonların Özellikleri	49
1.2.2. Hidrazon Türevlerinin Sentezi ve Özellikleri	50
1.2.2.1. Hidrazon türevlerinde tautomerizm ve geometrik izomeri	53
1.2.2.2. 1,3-Dikarbonil bileşiklerinden azo kenetlemesi yoluyla hidrazon türevlerinin sentezi	57

1.2.2.3. Alifatik diazonyum kenetlenmesi	59
2. KAYNAK ÖZETLERİ	62
3. MATERYAL VE YÖNTEM	83
3.1. Kullanılan Maddeler ve Cihazlar	83
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	83
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	83
3.2. Çalışmanın Amacı ve Önemi	84
3.3. DENEL BÖLÜM	85
3.3.1. Ligandların Sentezi	85
3.3.1.1. anti-Glioksimhidrazin[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)etanhidroksi hidrazid] (GH ₂)	85
3.3.1.2. (1E,2E)-2- (hidroksiimino)- N'-[(1E)-2-okso-2-feniletilen] etanhidroksi hidrazid (FMGH ₂)	85
3.3.1.3. (1E,2E)-2-(hidroksiimino)- N'-[(E)-(4-hidroksifenil)metilen]etan hidroksi hidrazid (HAGH ₂)	87
3.3.1.4. (1Z,2E)-2-(hidroksiimino)- N'- [(1Z)-2-(4-metilfenil)etilen] etanhidroksi hidrazid (MAGH ₂)	87
3.3.2. Komplekslerin Sentezi	87
3.3.2.1. (1E,2E)-2- (hidroksiimino)- N'-[(1E)-2-okso-2feniletilen] etanhidroksi hidrazid (FMGH ₂) ligandının kompleksleri	87
3.3.2.2. (1E,2E)-2-(hidroksiimino)- N'-[(E)-(4-hidroksifenil)metilen] etanhidroksi hidrazid (HAGH ₂) ligandının kompleksleri	88
3.3.2.3. (1Z,2E)-2-(hidroksiimino)- N'- [(1Z)-2-(4-metilfenil)etilen] etanhidroksi hidrazid (MAGH ₂) ligandının kompleksleri	89
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	90
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	91
5.1. FMGH₂ Ligandının Yapısının IR ve NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması	

.....	94
5.2. HAGH₂ Ligandının Yapısının IR ve NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması	
.....	96
5.3. MAGH₂ Ligandının Yapısının IR ve NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması	
.....	98
5.4. İlgili Çizelgeler	102
KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ	122

SİMGELER DİZİNİ

HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV	Ultra Viyole Spektroskopisi
İnfrared (IR)	X-Işınları Floresans Spektroskopisi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamit
CHCl ₃	Kloroform
B.M	Bohr Magneton
DMG	Dimetil Glioksim
g	Gram
ppm	Milyonda Bir Kısım
e.n.	Erime Noktası
MA	Molekül Ağırlığı
°C	Santigrad Derece
mL	Mililitre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Oksim gruplarının hidrojen bağı formları	4
Şekil 1.2 Oksim ve karboksil grupları için hidrojen bağı düzenlemeleri.....	5
Şekil 1.3 Oksim grupları için yaygın hidrojen bağı düzenlemeleri.....	6
Şekil 1.4 Basit geometrik izomeri	7
Şekil 1.5 Ketoksimlerde geometrik izomeri.....	8
Şekil 1.6 vic-Dioksimlerde geometrik izomeri	8
Şekil 1.7 vic-Dioksimlerde anti- ve amphi- formları	9
Şekil 1.8 Benzildioksimin stereoizomerleri	10
Şekil 1.9 Olefinlere NOCl katılması	13
Şekil 1.10 Karbon atomunun nitrolanması	14
Şekil 1.11 Grignard ayıraçlarına konjüge nitro bileşikleri katılması reaksiyonu	14
Şekil 1.12 Aldehit yada ketonlara hidroksilamin katılması reaksiyonu	14
Şekil 1.13 Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları	15
Şekil 1.14 Aseton'un hidroksilamin ile oksim sentez reaksiyonunun mekanizması ..	16
Şekil 1.15 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	17
Şekil 1.16 Ketiminlerden oksim eldesi	17
Şekil 1.17 Fumarik asit'ten oksim eldesi	18
Şekil 1.18 Sikloheksanon ile metilnitrit'ten dioksim eldesi	18
Şekil 1.19 1-Kloroaseton'dan oksim sentezi	18
Şekil 1.20 Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi	19
Şekil 1.21 Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi	20
Şekil 1.22 Oksim ve oksimato gruplarının kristaliografik koordinasyon oluşturma şekilleri	21
Şekil 1.23 Oksim gruplarının genel reaksiyon mekanizması	22
Şekil 1.24 Oksimlerin N-O ve N=C bağı vasıtasıyla reaksiyonları	24
Şekil 1.25 Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması	25
Şekil 1.26 HCl etkisiyle amfi-izomerin anti-izomere dönüşüm reaksiyonu	25
Şekil 1.27 Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları	26
Şekil 1.28 Oksimlerin diazonyum kenetlenme reaksiyonu	26
Şekil 1.29 Oksimlerin halojenlenme reaksiyonları	27
Şekil 1.30 Oksimlerin oksidasyon reaksiyonları	27
Şekil 1.31 α -Dioksimlerin oksidasyon reaksiyonu	27
Şekil 1.32 Kondenzasyon reaksiyonu	28

Şekil 1.33 Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonu	29
Şekil 1.34 İndirgenme sonucu hidroksil amin oluşumu	29
Şekil 1.35 Oksimlerden oksim eterlerin oluşum reaksiyonu	29
Şekil 1.36 Açıl türevlerinin oluşum reaksiyonu	30
Şekil 1.37 Ketimin oluşum reaksiyonu	30
Şekil 1.38 Oksimlerin katılım reaksiyonu	30
Şekil 1.39 Halojen katılımı	31
Şekil 1.40 Aşırı halojen katılım reaksiyonu	31
Şekil 1.41 Hidrojen siyanür katılımı	31
Şekil 1.42 Asetofenonoksim'in beckmann çevrilmesi ile aset anilid eldesi	32
Şekil 1.43 Oksim komplekslerinin bağlanma şekilleri	32
Şekil 1.44 Dioksimlerde bağ tipleri	33
Şekil 1.45 Oksimlerin yapısı	34
Şekil 1.46 vic-Dioksim metal komplekslerinin genel gösterimi	35
Şekil 1.47 vic-Dioksimlerin iç kompleks tuzları	36
Şekil 1.48 Oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel (II) kompleksi	36
Şekil 1.49 Diaminogliksim Cu(II) Kompleksi	37
Şekil 1.50 Oktahedral dimetilgliksim'in kobalt (II) kompleksi	38
Şekil 1.51 Kare düzlem diaminogliksim'in kobalt (II) kompleksi	38
Şekil 1.52 Beş azot atomu ligandından oluşan Co(III) kompleksi	39
Şekil 1.53 vic-Dioksimlerin anti-formlarının Ni(II) kompleksi	40
Şekil 1.54 anti-DTIH ₂ kompleksleri	42
Şekil 1.55 H ₂ L.2NaX (X = Cl ⁻ ya da ClO ⁴⁻) yapısı	43
Şekil 1.56 Tetraoksim ligandları	44
Şekil 1.57 H ₂ LH ligandının yapısı	47
Şekil 1.58 Hidrazon anyonları ile tautomerik azo bileşikleri anyonlarının dengesi ..	50
Şekil 1.59 Aldehit ve ketonlardan hidrazon eldesi	50
Şekil 1.60 1,3 ve 1,4 diketonlardan pirazoller, dihidropridazinler ve pirollerin eldesi	52
Şekil 1.61 Diaroilalkenlerin hidrazin ile kondesasyonu yoluyla geniş halkalı hidrazonların eldesi	52
Şekil 1.62 β-Haloketonların hidrazin ile reaksiyonundan beş üyeli halkalı hidrazonların eldesi	52
Şekil 1.63 Pürin türevinin hidrazon bileşiğinden eldesi	53

Şekil 1.64 Monosubstitüe hidrazonların azo bileşiklerine veya vinil hidrazinlere tautomerliği	53
Şekil 1.65 Fenilhidrazonlarının izomerizasyonu	54
Şekil 1.66 Fenil hidrazonların 1-hidroperoksi- 1-fenil azo alkenlere oksitlenmesi ...	54
Şekil 1.67 4-arilazo-naftollerin keto-enol tautomerisi	55
Şekil 1.68 Hidrazonlarda cis- trans- izomerisi	56
Şekil 1.69 Diastereoizomerik bileşiklerin ayrılması	56
Şekil 1.70 Primer aromatik aminlerden diazonyum tuzlarının oluşumu	57
Şekil 1.71 Aromatik diazonyum iyonlarının rezonans etkileşimel.....	57
Şekil 1.72 Aromatik diazonyum tuzlarının oluşum mekanizması	58
Şekil 1.73 Nükleofillerin HONO asitini katalizleme reaksiyonu	59
Şekil 1.74 Alifatik bileşiklerin kenetlenmesi ile aril hidrazonların eldesi	59
Şekil 1.75 Alifatik azo bileşiklerinin izomerik hidrazonlara tautomerileri	60
Şekil 1.76 Z-CHR-Z' yapısında bir bileşik varlığında azo bileşiği ayrıcalığı	61
Şekil 2.1 Büyüktaş ve Serin tarafından sentezlenen komplekslerin genel yapısı	62
Şekil 2.2 Rao ve arkadaşları tarafından sentezlenen aril hidrazon türevlerinden oksovanadyum binükleer (IV) schiff baz kompleksi	63
Şekil 2.3 Sarıkavaklı ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandın genel yapısı ...	63
Şekil 2.4 Sarıkavaklı ve arkadaşları tarafından sentezlenen Ni (II), Cu (II), Co(II) komplekslerinin genel yapısı	64
Şekil 2.5 Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen trinükleer komplekslerin genel yapısı	64
Şekil 2.6 Batı ve arkadaşları'nın oluşturdukları Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapısı	65
Şekil 2.7 Gümüş ve Ahsen tarafından sentezlenen 8,9-bis(hidroksiimino)-7,10-diazotetrakosen (H ₂ L) ligandının yapısı	66
Şekil 2.8 Gümüş ve Ahsen tarafından sentezlenen (H ₂ L) ligandının, Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin yapısı	66
Şekil 2.9 Kandaz ve arkadaşları tarafından sentezlenen LH ₄ ligandı, mononükleer (LH ₃) ₂ M, binükleer (LH) ₂ (UO ₂) ₂ (OH) ₂ , trinükleer (LH) ₂ M ₃ kompleksleri	68
Şekil 2.10 Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen 4-(11-kloro-3.6.9-trioksaundesikloksi) fenilaminogiloksim (LH ₂) ligandının yapısı	68
Şekil 2.11 Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen metal komplekslerinin yapısı	69
Şekil 2.12 Demirhan ve arkadaşları tarafından sentezlenen 1,10-fenantrolin-(5,6)-2,3 dihidroksiimino-1,4-diazin ligandının yapısı	69
Şekil 2.13 Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların yapısı	70
Şekil 2.14 Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı	70

Şekil 2.15 Durmuş ve arkadaşları tarafından sentezlenen vic-Dioksim ligandı	71
Şekil 2.16 Durmuş ve arkadaşları tarafından sentezlenen Ni(II) kompleksleri	71
Şekil 2.17 Güp ve Kırcan tarafından sentezlenen ligand ve dinükleer kompleksler .	72
Şekil 2.18 Singh ve Kumar tarafından sentezlenen iki yeni arilhidrazonun nikel(II), kobalt(II) ve bakır(II) ile kompleks bileşikleri	73
Şekil 2.19 Güp ve Kırcan tarafından sentezlenen hidrazonik ligand ve heterosiklik koligand içeren bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri	73
Şekil 2.20 Named ve arkadaşları tarafından sentezlenen hidrazonoksim ligandlarından türetilen metal kompleksleri	74
Şekil 2.21 Sarıkavaklı ve İrez tarafından sentezlenen üç yeni vic-Dioksim ligandı ve metal kompleksleri	75
Şekil 2.22 Güp ve Giziroğlu tarafından sentezlenen metal kompleksleri	76
Şekil 2.23 Özer ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand, mono ve dinükleer kompleksleri	77
Şekil 2.24 El-behery ve El-Twigry tarafından sentezlenen hidrazon yeni schiff bazı ligandı ve kompleksleri	78
Şekil 2.25 Babahan ve arkadaşları tarafından sentezlenen hidrazon gruplu iki yeni vic-Dioksim ve metal kompleksleri	79
Şekil 2.26 Güp ve arkadaşları tarafından sentezlenen arilhidrazon türevleri	80
Şekil 2.27 Güp ve arkadaşları tarafından sentezlenen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile kompleksleri	81
Şekil 2.28 Güp ve arkadaşları tarafından sentezlenen vic-Dioksim ligandı, mono ve homo pentanükleer kompleksleri	82
Şekil 3.1 (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-{(E)-[4-(oksoasetil)fenil]metilen}etan hidroksihidrazid (FMGH ₂) sentezi	86
Şekil 3.2 (1E,2E)-N'-[(E)-(2-formil-5-hidroksifenil)metilen]-2-(hidroksiimino)etan hidroksihidrazid (HAGH ₂) sentezi	86
Şekil 3.3 (1Z,2E)-N'-(2-asetil-5-metilbenzil)-2-(hidroksiimino) etanhidroksihidrazid (MAGH ₂) sentezi	87
Şekil 3.4 (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-{(E)-[4-(oksoasetil)fenil] metilen}etan hidroksihidrazid (FMGH ₂) Ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapısı	88
Şekil 3.5 (1E,2E)-N'-[(E)-(2-formil-5-hidroksifenil)metilen]-2-(hidroksiimino)etan hidroksihidrazid (HAGH ₂) Ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapısı	89
Şekil 3.6 (1Z,2E)-N'-(2-asetil-5-metilbenzil)-2-(hidroksiimino)etanhidroksihidrazid (MAGH ₂) Ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapısı	89
Şekil 5.1 amphi-kloroglioksim sentezi	91
Şekil 5.2 anti-kloroglioksim sentezi	91

Şekil 5.3 anti-glioksimhidrazin (GH ₂) sentezi	91
Şekil 5.4 Ligandların genel eldesi	92
Şekil 5.5 Komplekslerin genel yapısı	92
Şekil 5.6 Komplekslerde anti- ve amphi- izomerler	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Bazı Oksimlere ait Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları.....	44
Çizelge 5.1 GH ₂ , FMGH ₂ , Ligandlarının ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elemental Analiz Sonuçları.....	102
Çizelge 5.2 HAGH ₂ Ligandının ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elemental Analiz Sonuçları.....	103
Çizelge 5.3 MAGH ₂ Ligandının ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elemental Analiz Sonuçları.....	104
Çizelge 5.4 GH ₂ , FMGH ₂ , HAGH ₂ , MAGH ₂ Ligandlarının IR Değerleri	105
Çizelge 5.5 (FMGH) ₂ Ni, (FMGH) ₂ Cu, (FMGH) ₂ Co Komplekslerinin IR ve Magnetik Moment Değerleri	106
Çizelge 5.6 (HAGH) ₂ Ni, (HAGH) ₂ Cu, (HAGH) ₂ Co Komplekslerinin IR ve Magnetik Moment Değerleri	107
Çizelge 5.7 (MAGH) ₂ Ni, (MAGH) ₂ Cu, (MAGH) ₂ Co Komplekslerinin IR ve Magnetik Moment Değerleri	108
Çizelge 5.8 FMGH ₂ , HAGH ₂ , MAGH ₂ Ligandlarının DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR Spektrum Değerleri	109

1.GİRİŞ

Kimya bilim dalında kinetik stereokimyasal çalışmalar, reaksiyon mekanizmalarının detaylı şekilde araştırılmasında en iyi metotlar olarak saptanmış olsa da kesin bilgilere bu yollarla ulaşmak mümkün olmamaktadır. Bu mekanizmalar deneysel olarak ele geçen bulgular yardımıyla tasarlanan teorileri açıklayıcı niteliktedir. Diğer teoriler gibi, mekanizmalar da yeni kavramlar ortaya çıkarmış ve bilimin çeşitli dallarında nedeni bulunamamış birtakım olaylara ışık tutmuştur. Yinede reaksiyon mekanizmalarına olan yaklaşımlar, kimyadaki sistematiği anlamak için önemli adımlardan biridir. İşte bu durumda hızla gelişen ve koordinasyon kimyası adını alan bu yeni dal devreye girerek bir çok soruya cevap sağlamıştır (Basolo ve Pearson, 1967).

Koordinasyon bileşikleri, diğer adıyla kompleks bileşikler, günlük hayatımızın her alanında çok değişik yapı ve kullanım şekli ile karşımıza çıkmakta ve sınırsız kullanım alanından dolayı da önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bu bileşikler, teknikte, ilaç kimyasında boyar madde olarak ve daha birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde de yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için, bir veya birkaç yöntem kullanılabileceği gibi, denenmemiş yeni bir yöntem aramakta gerekebilir. Ancak, seçilecek yöntem ve teknik elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır (Bekaroğlu, 1972).

Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan, doğrudan metale bağlı olan atoma donör (verici) atom adı verilir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle geçiş elementleridir. Ligandlar ise kloro (Cl⁻), siyano (CN⁻), ve nitro (NO₂) gibi iyonlar (anyonlar) veya aqua (H₂O), amin (NH₃) gibi nötral moleküller olabilirler. Ligandlarda ortak olan özellik, metal ve katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasıdır. O halde kompleks oluşması Lewis'in asit-baz tepkimesi olarak görülebilir. Gerçekten de koordinasyon bileşiklerindeki ligandlar çok az ayrıcalık dışında Lewis bazlarıdır (Gündüz, 1994).

Metal katyonuna bağlanacak tek bir atom taşıyan ligandlara monodentat(tek dişli), metal katyonuna bağlanacak iki atom taşıyan ligandlara bidentat (iki dişli) denir. İki dişli ligandlar şelat yapıcı özellikleri yanında çoğunlukla köprü görevi yaparlar. Metal katyonuna bağlanarak üç, dört, beş veya daha fazla atom taşıyan ligantlara polidentat (çok dişli) lidand denir.

Oksim ve hidrazonlar endüstride, ilaç sanayisinde ve metal iyonlarının tanınmasında kullanılan iki önemli bileşik sınıfıdır. Bu bileşikler karbonil oksijeni, azometin ve imin nitrojeni gibi birçok potansiyel bağlanma bölgesine sahiptir.

Oksim kimyası Tschugaeff (1905)'in Ni'in gravimetrik ölçümleri için ayıraç olarak dimetilglioksim'i tanımlamasıyla aktif hale gelmiştir. Oksim ligand olarak geçiş metalleri kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Bu gelişmeye pek çok makalede değinilmiştir. Bu makalelerde önce Chakravorty (1974) bazı basit oksimlerin (vic-Dioksim), -kinonmonoksim, -karbonil, -imin, -pridin, -azo, -hidroksi ve -amidoksim kimyasal yapılarından bahsetmiştir. Bertrand ve Eller geçiş metalleri ile oksimlerin bağlarını açıklamışlar, Mehrota basit vic-Dioksim içeren komplekslerin sentezi, yapıları ve reaktiviteleri ile ilgilenmiştir. Tasker ve arkadaşları fenolik oksim ligandlarının koordinasyonu tanımladılar. Chanduri metal oksimat stratejisi kullanarak ligand bloklı, çeşitli homo ve heterometalik paramagnetik kompleksler sentezledi. Bu sentezlenen moleküller magnetizm alanına önemli katkılar sağladı; oksimato grubu (C=NO-) bileşiği değişik bölgelerdeki ortalama ferromagnetiklikten, güçlü antiferromagnetikliğe doğru etkileyebilmektedir (Constantinos *et al.*, 2005).

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanın günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında özellikle vic-Dioksim komplekslerinin antitümör etkilerinin bulunması, bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini artırmıştır (Chakravorty, 1974).

Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak, kobalt atomu ile kompleks yapıcı bileşik

olarak da dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-Dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Tan ve Bekaroğlu, 1983). Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi, başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır (Gordon ve Goedken, 1978). Ayrıca yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

1.1. OKSİMLER

1.1.1. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Oksimler, oksi ve imin kelimelerinin türetilmesiyle meydana gelmiş olan bir gruptur.

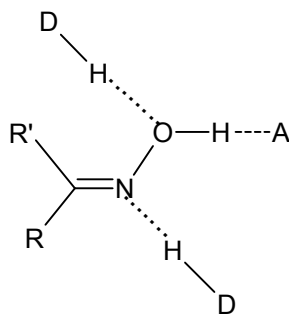
Oksim grubu OH grupları nedeniyle zayıf asidik, C=N grupları nedeniyle ise zayıf bazik karaktere sahip amfoter maddelerdir. Oksim eğer aldehitlerden elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak isimlendirilirler (Singh *et al.*, 1979 ; Migrdichian, 1957).

Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Bu amfoter özellikteki maddeler mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözünürler. Genellikle oksimler renksiz, orta derecelerde eriyen maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır ve oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozulmalar sonucu ana karbonil bileşiği ve azotlu organik maddeler meydana gelebilir. Ayrıca kuvvetli ısıtılarda da bozunmaya uğrar. Örneğin benzofenon oksim, ısı ile bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.

Oksimlerin hidroksil protonundan dolayı dissosiyasyon sabitleri 10^{-10} – 10^{-12} arasında değişir. Alifatik oksimlerin asitliği genellikle molekül ağırlığının artması ile

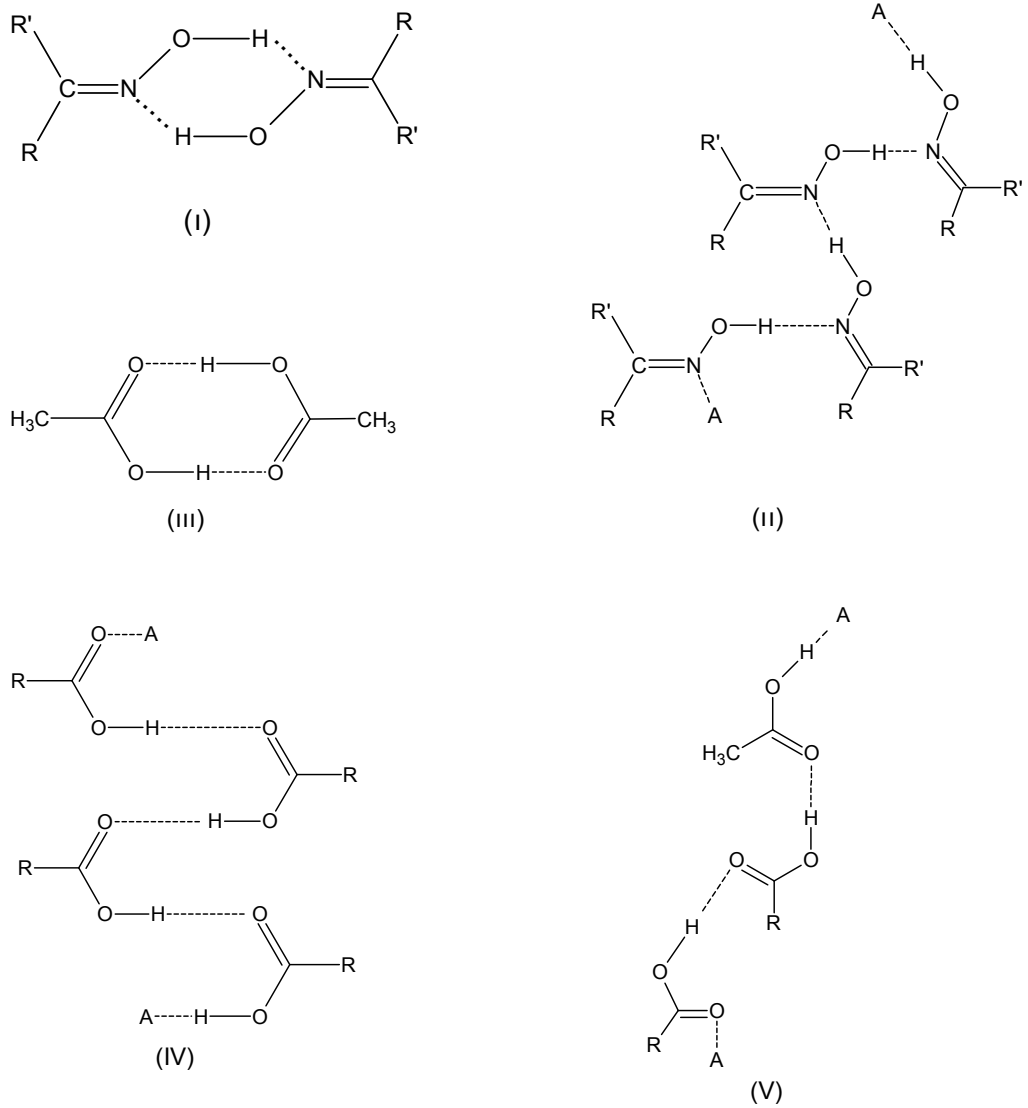
azalırken, oksim grubuna komşu karbonil grubunun varlığı asitliği artırmaktadır. Aromatik oksimlerde asitlik derecesi, aromatik halkanın substituentlerine bağlı olarak değişir (Migrdichian, 1957). Oksimlerin hidrojen bağı yapıları da asitliklerini ve erime derecelerini etkileyen diğer bir faktördür (Jerslev, 1957). Oksimler katı fazda genellikle intermoleküler hidrojen bağı yaparlar (Singh *et al.*, 1979). Hidrojen bağı genellikle O—H...N arasında olmakla birlikte, N—O...H arasında da mümkündür (Jerslev, 1957).

Oksim grubu üç tip hidrojen bağı formu oluşturabilir (Desiraju, 1989 ; Aakeröy, 1997).

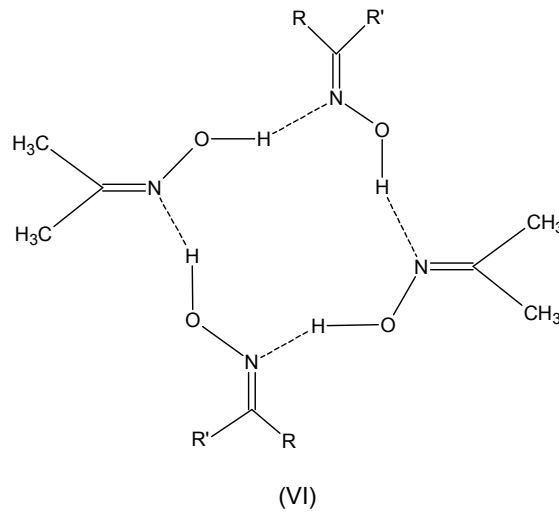


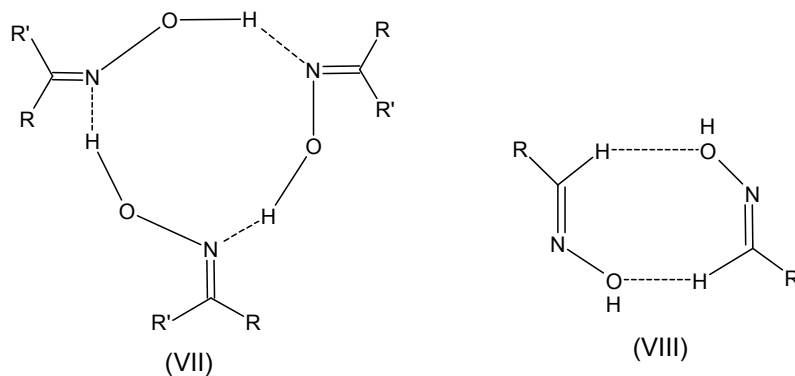
Şekil 1.1 Oksim gruplarının hidrojen bağı formları, A: hidrojen bağı alıcısı, D: hidrojen donörü

Piridil oksimin yapısı aydınlatıldığında O-H...A bağı formasyonu başka bir kuvvetli hidrojen bağı alıcısı durumundadır (Aakeröy *et al.*, 2002). O-H...A ve D-H...N durumunda her ikisi de hidrojen bağı tipidir. Oksim grupları arasında O-H... N hidrojen bağı formu, dimerik düzen (I) ya da bir C(3) katemer (II) (Etter, 1990), (I)'e benzer ve C(4) düzenlenmesi (IV,V) (Subramanian ve Zaworotko, 1994) karboksil grubu için oldukça başarılıdır. Yaygın oksimlerin kristaliografik hidrojen bağı formu aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.2 Oksim ve karboksil grupları için hidrojen bağı düzenlemeleri





Şekil 1.3 Oksim grupları için yaygın hidrojen bağı düzenlemeleri; oksim tetramer (VI), oksim trimer (VII) ve aldoksim C-H...O (VIII)

vic-Dioksimler, yumuşak asidik hidroksi grupları ve hafif bazik azometin (imin) gruplarının varlığından dolayı amfoterik liganlar olup, merkezlerinde Kobalt (II), Kobalt (III), Paladyum (II), Bakır (II) ve Nikel (II) gibi geçiş metalleri olan atomlar kare düzlem, kare piramit ve oktahedral geometrik yapıdaki bileşikler meydana getirir (Smith, 1966 ; Gök ve Kantekin, 1995). Molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiş olan bu bileşiklerin yarı iletken özelliklerinden faydalanılabilir (Gürol ve ark., 1992). Son zamanlarda manyetik etkileşimleri incelemek amacıyla, iki hidrojen köprüsüyle süstitue olmuş metal komplekslerin çok çekirdekli bileşikler elde edilmiştir (Luneau *et al.*, 1990).

vic-Dioksimlerle günümüze kadar simetrik iki substitüentli ve tek substitüentli glioksimler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle tek substitüentli glioksimler üzerinde birçok çalışma başarıyla gerçekleştirilmiştir (Chakravorty, 1974. ; Hamuryudan ve Bekaroğlu, 1993). vic-Dioksimlerin bu yer değiştirme şekli bileşiklerin ve onların komplekslerinin çözünürlüğünü, yapısını ve kararlılığını etkiler.

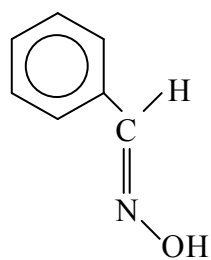
Oksimler organik, analitik, anorganik, biyo ve endüstriyel kimyada kullanılmaktadır (Karipcin ve Karataş, 2001). Oksim ve metal oksim kompleksleri son yüzyılın başlangıcından beri araştırılmaktadır (Zülfikaroğlu ve ark., 2003). Oksim çalışılmasının bir başka nedeni de metal koordinasyonunu etkilemeleri ve değişebilen geometriye sahip olmalarıdır (Llanguri *et al.*, 2000). Oksim ligandları analitik

kimyada ayıraç olarak kullanılmakta ve bunun yanı sıra bazı kimyasal uygulamalarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Dimetil glioksim ve salisilaldoksim [SALOXH₂] iki önemli ayıraçtır ve analitik kimyada kullanılır. Bu oksimler pH kontrolünde Ni(II), Pd(II) ve Cu(II) gibi metallerle oldukça sağlam ve renkli bileşikler verirler (Voiculescu, 2001).

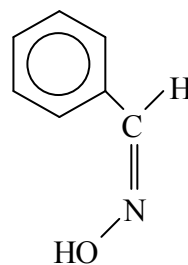
Dioksim ligandları, bir oksim protonunun ayrılması yoluyla nötral dioksimler ya da mono anyonik dioksimler metal iyonlara koordine olarak meydana gelirler. Dioksim ligandlarının koordinasyon kimyası, genellikle 3d orbitallerine sahip metal iyonlar üzerinde çalışırken, Rutenyum'un dioksim kimyası üzerinde pek fazla çalışılmamıştır. (Das *et al.*, 2001).

1.1.1.1. Oksimlerin adlandırılması

Karbon atomundaki iki grup birbirini izleme kuralına göre sıralıdır. Daha sonra izomer çift bağın aynı tarafta sıralı olan –OH grubunun aynı yönde olmasına göre “syn-” (Z) olarak (Almanca Zusammen ‘beraber’) adlandırılır. Diğeri ise “anti-” (E) olarak (Almanca Entgegen ‘karşı’) adlandırılır.

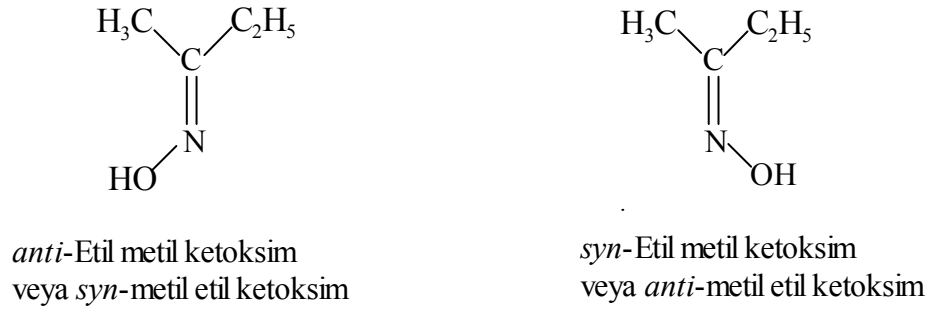


syn-Benzaldoksim



anti-Benzaldoksim

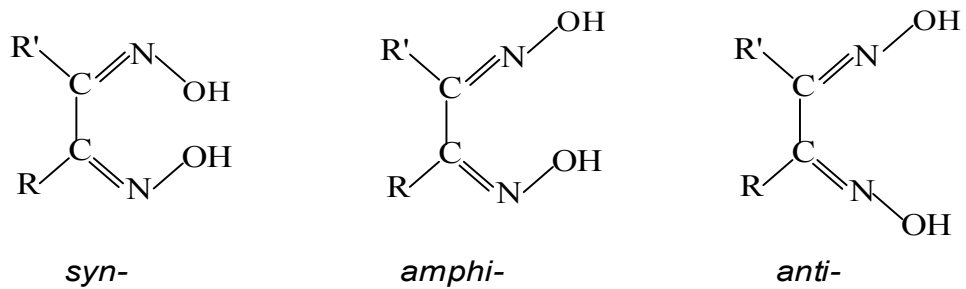
Şekil 1.4 Basit geometrik izomeri



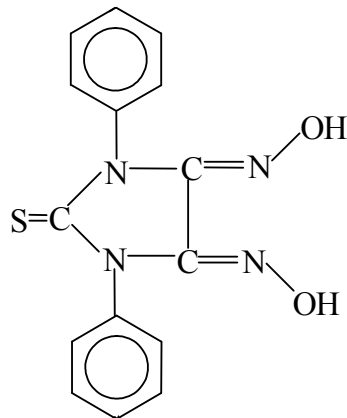
Şekil 1.5 Ketoksimlerde geometrik izomeri

vic-Dioksimlerde ise bu ekler, O-H gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır (Nesmeyanov ve Nesmeyanov, 1974), (Şekil 1.6). Birbirlerine dönüşüm enerjileri, farklı yapıya bağlı olarak çoğunlukla az olduğundan, bu formları (*syn*-, *anti*- ve *amphi*-) ayrı ayrı izole etmek güç, ancak bazılarını ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic-Dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız *anti*- ve *amphi*-formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-Dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan, *anti*- form izole edilebilmiştir (Bekaroğlu, 1990).

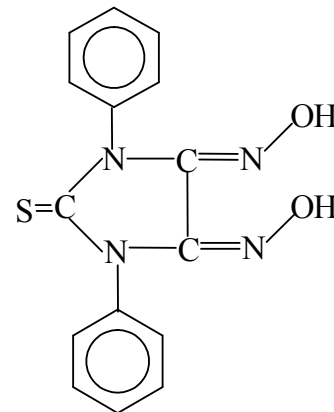
Genellikle; *anti*- formlarının erime noktası, *amphi*- ve *syn*- formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve ark., 1987 ; Papafil *et al.*, 1986; Gök ve Bekaroğlu, 1981). Ancak bunun istisnaları vardır (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.6 vic-Dioksimlerde geometrik izomeri



1,3-difenil-2-tiookso-4,5-*anti*-bis(hidrosiimino)imidazolin



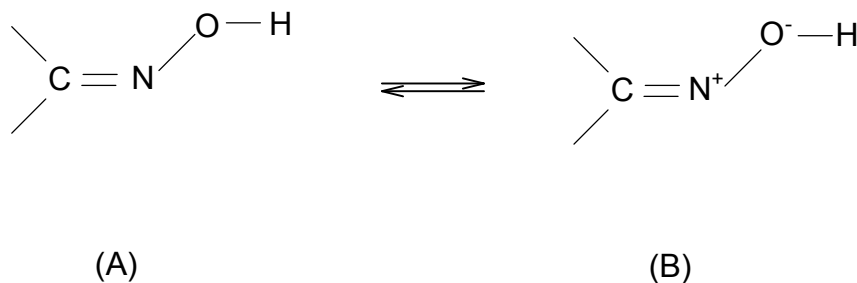
1,3-difenil-2-tiookso-4,5-*amphi*-bis(hidrosiimino)imidazolin

Şekil 1.7 vic-Dioksimlerde anti- ve amphi- formları

Hantzsch (1908), doktora çalışmaları sırasında C=N grubuna substituentlerin saldırlarındaki farklılıkların temelinde, oksimlerin izomerlerinin bulunduğunu açıklamıştır. Oksim kimyasında syn- ve anti- terimleri cis- ve trans- terimlerinin yerine kullanılmaktadır.

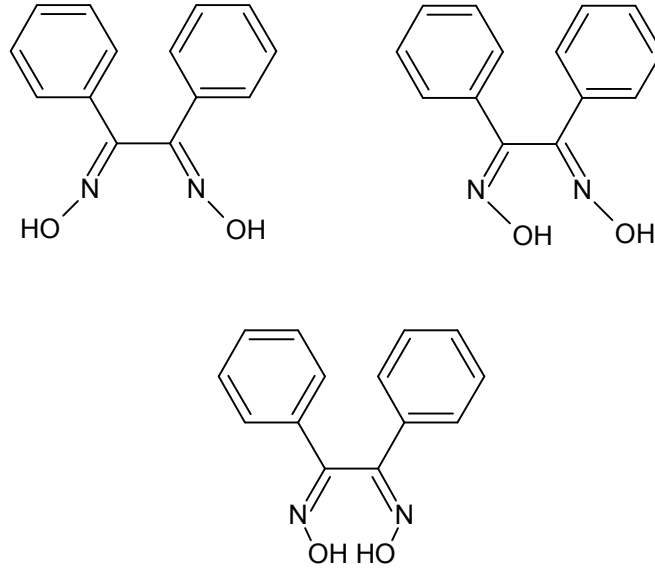
1.1.1.2. Oksimlerin geometrik izomerleri

Oksimler, aşağıda görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması yapısının lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır.

Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzildioksimin stereoizomeri için bu özellik Şekil 1.8’de gösterilmiştir.



Şekil 1.8 Benzildioksimin stereoizomerleri

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin DMG içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında TLC (ince tabaka kromatografisi) başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Böylece 2,2-di-pridiloksimlerin’in çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır. Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürde rastlanan en önemli husus, farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir. syn- ve amphi- İzomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti-izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar.

1.1.1.3. Oksimlerin kullanım alanları

Koordinasyon bileşikleri canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bu tür bileşiklere örnektir.

Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan vic-Dioksimler ve makrosiklik bileşikler çok değişik özellikler göstermektedir. Bu tür bileşikler bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli duruma gelmiştir (Constantinos ve ark., 2005).

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır.

Bazı oksim ve onların çeşitli oksialkil ve amino türevleri 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. Yine sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye v.b etkilere dayanıksızdır. Bunların bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazılarıda aktif katkı maddesi olarak kullanılır.

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (Örneğin, Sefalos Porinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde v.s kullanılmalarıdır.

Herbisid olarak kullanılan oksimler; süstitüe olmuş piridil-sikloheksandionlar (Markley, 1991), sülfonilüre içeren oksim eterler (Belluci ve Gerber, 1984), propiyonik asid ihtiva eden oksimler (De silva, 1983) ve fenil ketoksim karbamatlardır (Searle, 1971).

İnsektisid olarak kullanılan oksimler; alkil-aril keton oksimler (Bull ve Searle, 1980), o-alkildenamino tiyofosfatlar ve tiyofosfonatlar (Gutman, 1972), hidroksi benzaldoksimler (misel karakterli) (Epstein ve Bodor, 1981), süstitüe olmuş oksim eterler (Nishioka *et al.*, 1979), hidroksi benzaldoksimler-bis metil karbamatlardır (Lorenz ve Hamman, 1972).

Fungusid olarak kullanılan oksimler; benzoin oksim ve türevleri (Haken *et al.*, 1980), fenil piridil ketoksimler ve onların o-asetil türevleri (Massolini *et al.*, 1989), polihaloaseton oksimler (Chi-tung, 1987), 8-kinolinol türevi, nitrozo bileşikler ve oksimleri (Tibor, 1962), piridin ve pirazin türevleri özellikle bahçecilik ve çiçekcilik ile ilgili uygulama alanlarında kullanılır (Dorn, 1982).

Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler; 4-substitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehitin oksimleri (Acton *et al.*, 1979), doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimlerdir (Unterhalt ve Ghori, 1980).

Deri koruyucu olarak kullanılan oksimler; deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde (Mathias, 1965), boyama ve vernikleme işleminde kullanılır (Zbigniev ve Andrzej, 1963).

Organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan oksimler; biasetilaminooksim ve piridin-2-aldoksim (Edery ve Schatzberg, 1958), 3, 3' bispiridinyum mono oksimler (Sikder *et al.*, 1992), bispiridinyum türevleridir (Inns ve Leadbeater, 1983).

Tıbbi ilaç olarak kullanılan oksimler; 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilisonikotinaldoksim (Piridoksal oksim) epilepsi tedavisinde kullanılmaktadır (Pham *et al.*, 1970), eritromisin oksimler antibiyotik olarak kullanılır (Pliva, 1971), kortison yapımında kullanılır (Brooks *et al.*, 1958), radyoaktif izotop olarak teknesyum kompleksi kullanılır (Steinmetz ve Schwochou, 1993), o-(w-aminoalkil) oksimler lokal anestezik ve analjezik olarak kullanılırlar (Kurihara *et al.*, 1980; Gümüş, 1999).

Parfüm sanayisinde kullanılan oksimler; propan tetramer ve propan trimer oksimler, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılır (Hercules, 1982), isobütiraldehid oksim, 2-metilbütiraldehit oksim ve izovaleraldehitler, doğada yetişen Hedychium Coronarium bitkisinin baharat kokusuna benzer bir koku meydana getirmek için kullanılır (Toyoda *et al.*, 1993).

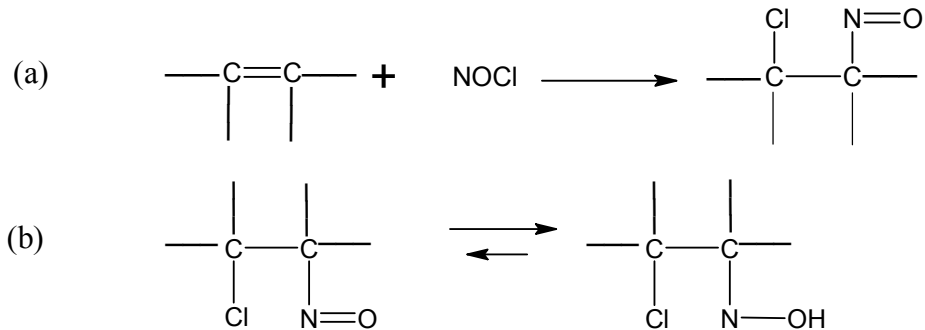
Karbon sanayisinde; asetofenon oksimler kopyalama kağıdında boya katkı maddesi olarak kullanılır (Moore Business Forms, Inc., 1978). Dodekanol oksim bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak yazıcı mürekkeplerinde katkı maddesi olarak kullanılır (Yoshioka, 1987).

Deterjan sanayinde kullanılan oksimler; o-polyalkoksilat ve o-polyalkoksilat nalkonon oksimler deterjan olarak kullanılır (Kuntschik ve Edwards, 1971 ; Gümüş, 1999). Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır (Fessenden ve Fessenden, 1993).

1.1.2. Oksimlerin Elde Edilmesi

1.1.2.1. Olefinlere NOCl katılması ile oksim sentezi

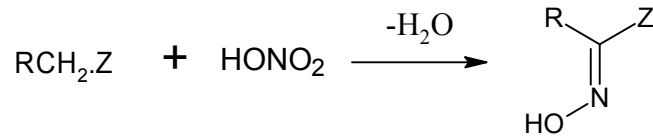
Olefinlere NOCl katılmasında her zaman ilk ürün β -halonitrozo bileşigidir, fakat bu yalnızca birbirini izleyen C ve N atomları varlığında ve hidrojen atomu yok ise (a) stabildir. Eğer var ise (b) nitrozo bileşigi oksime tautomerize olur (Constantinos *et al.*, 2005).



Şekil 1.9 Olefinlere NOCl katılması

1.1.2.2. Aktif hidrojen gibi davranan karbonun nitrolanması ile oksim sentezi

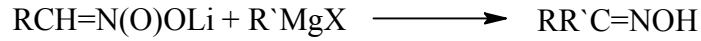
Bir Z grubuna komşu olan C atomu (Z: CO-OR', CHO, COR', CONR'₂, COO⁻, CN⁻, NO₂, SOR', SO₂OR', SO₂NR'₂ ya da benzer gruplar) nitrik asit yada alkil nitratlarla nitrolanabilir. İlk ürün C-Nitroso bileşiğidir fakat hidrojen tautomerizasyonu olmadığı sürece stabildir. Eğer hidrojen tautomerizasyonu var ise ürün oldukça stabil oksimdir (Constantinos *et al.*, 2005).



Şekil 1.10 Karbon atomunun nitrolanması

1.1.2.3. Grignard ayıraçlarına konjüge baz nitro bileşiklerinin katılması ile oksim sentezi

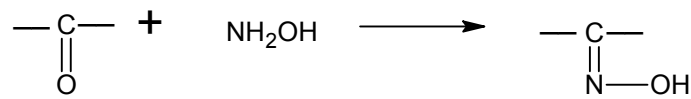
Grignard ayıraçlarına konjüge baz nitro bileşikleri (Nitro bileşiklerinin BuLi ile muamele edilmesiyle elde edilir) ile ClCH=NMe₂ + Cl⁻'de reaksiyona sokulması sonucu oksim verir (Constantinos *et al.*, 2005).



Şekil 1.11 Grignard ayıraçlarına konjüge nitro bileşikleri katılması reaksiyon

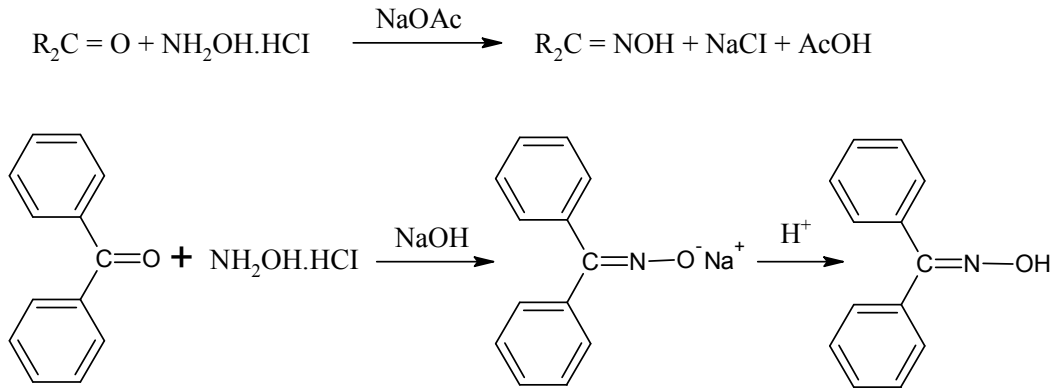
1.1.2.4. Aldehit ya da ketonlara hidroksilamin katılması ile oksim sentezi

Aldehit ya da ketonlara hidroksilamin katılması koordinasyon kimyasında yeni oksim ligandı sentezinde çoğunlukla kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde oksim oluşumu maksimum pH ve substrat oranına bağlıdır ki bu genelde dörttür ve oran azalırsa aynı anda pH da azalır (Constantinos *et al.*, 2005).



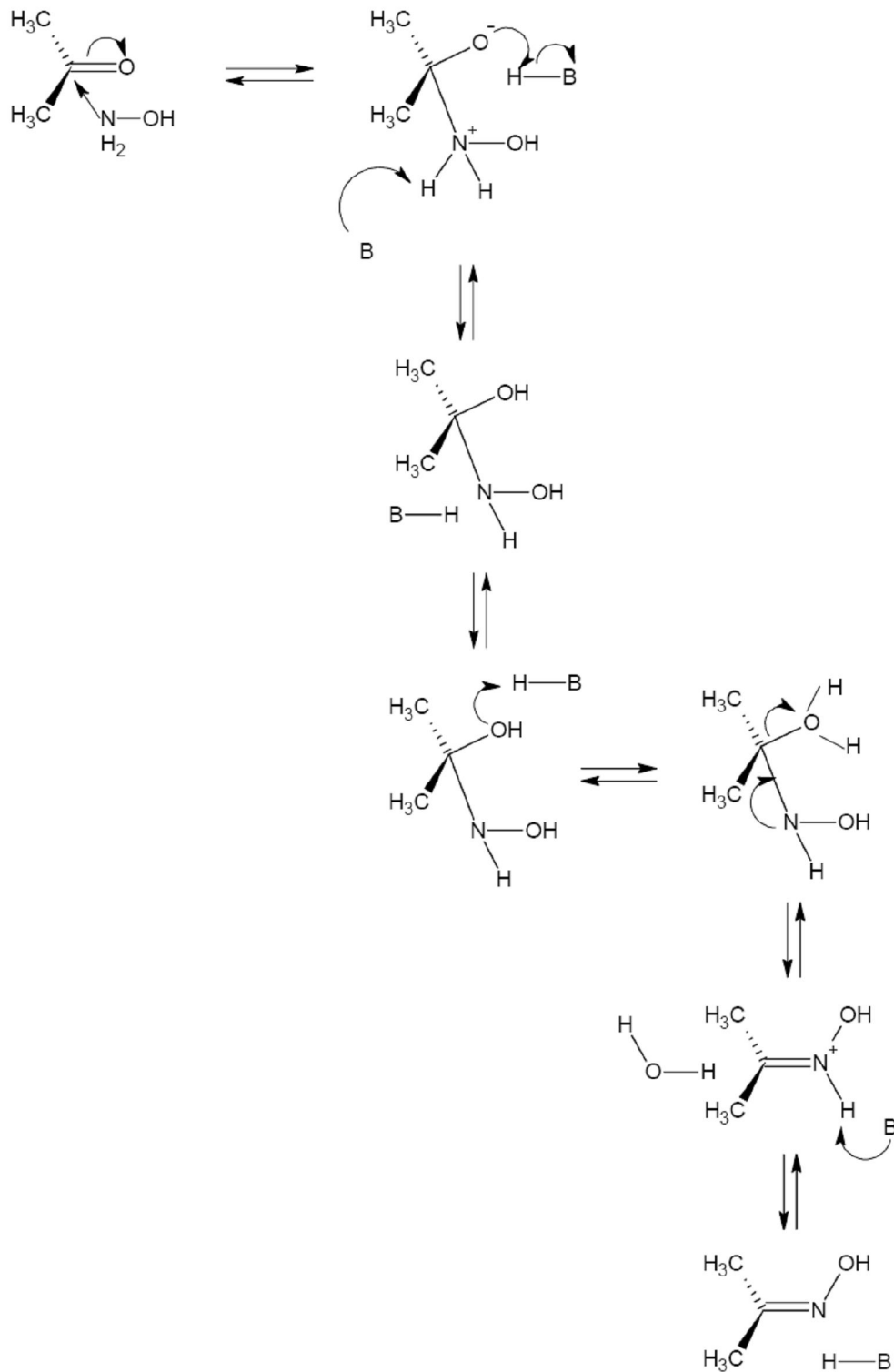
Şekil 1.12 Aldehit ya da ketonlara hidroksilamin katılması reaksiyonu

Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır.



Şekil 1.13 Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları

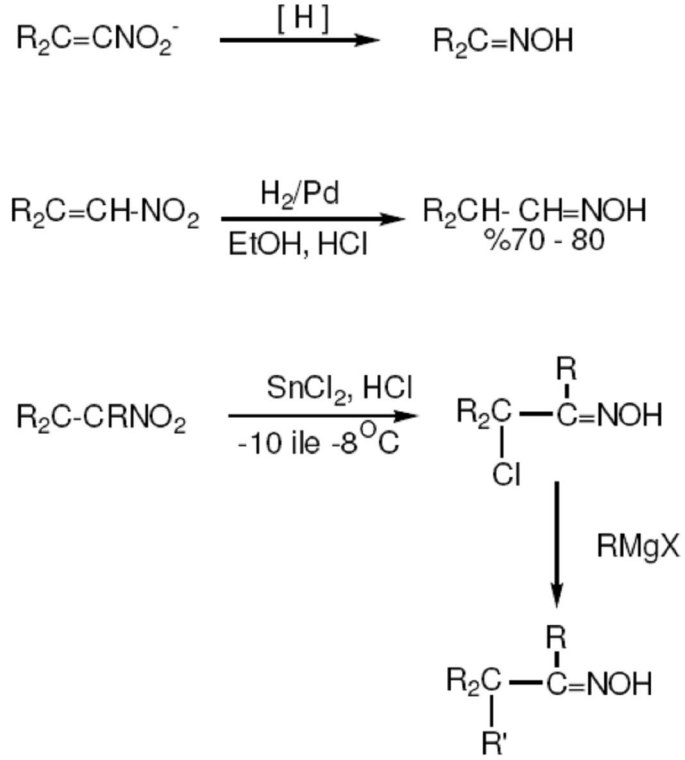
Bir karbonil bileşiğinden (aseton) hidroksilamin ile oksim sentez reaksiyonunun mekanizması Şekil 1.14'de verilmiştir.



Şekil 1.14 Aseton'un hidroksilamin ile oksim sentez reaksiyonunun mekanizması

1.1.2.5. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

İndirgenme işleminde kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 1.15'te gösterilmektedir.



Şekil 1.15 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

1.1.2.6. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

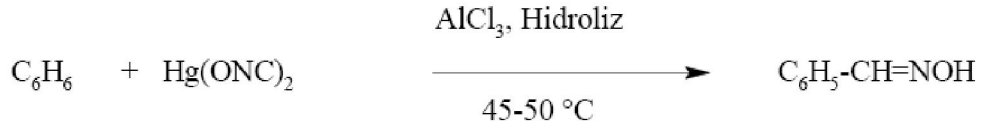
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Kurtoğlu, 1999).



Şekil 1.16 Ketiminlerden oksim eldesi

1.1.2.7. Fumarik asit ile Friedel-Crafts tipi reaksiyonlar yoluyla oksim sentezi

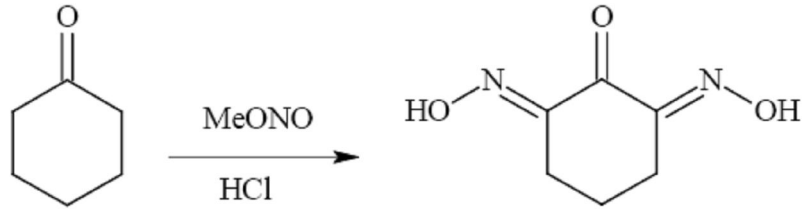
Oksim eldesi için bu metod kestirme olmasına rağmen ihtiyaç duyulan reaktiflerin çokluğundan dolayı pek kullanılmaz (Gümüş ve Ahsen, 2001).



Şekil 1.17 Fumarik asit'ten oksim eldesi

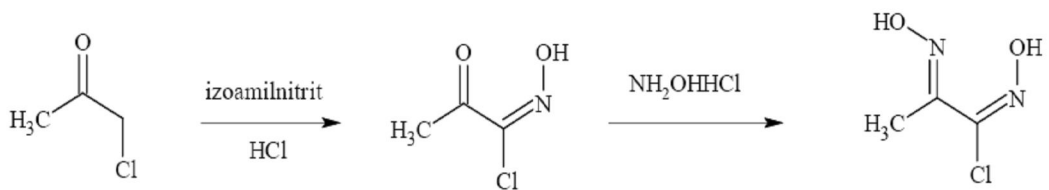
1.1.2.8. Alkil nitrit ile ketonların reaksiyonundan oksim sentezi

Halkalı ketonlardan sikloheksanon ile metilnitrit'in HCl'li ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan keton grubu korunarak dioksim sentezi mümkündür (Macit, 1996).



Şekil 1.18 Sikloheksanon ile metilnitrit'ten dioksim eldesi

Bu reaksiyona benzer şekilde keton grubuna komşu CH₂ içeren zincirli ketonlarda alkilnitrit ile HCl'li ortamda keton grubu korunarak oksimlenebilir (Uçan ve Karataş, 1993).

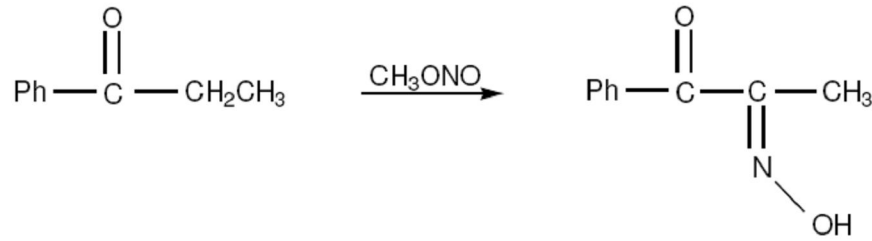


Şekil 1.19 1-Kloroaseton'dan oksim sentezi

1.1.2.9. Nitrolama metodu ile oksim sentezi

α -Keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerden yararlanır. Bu yöntemle sentez Şekil.1.20’ de verilmiştir (Burakevich *et al.*,1971).

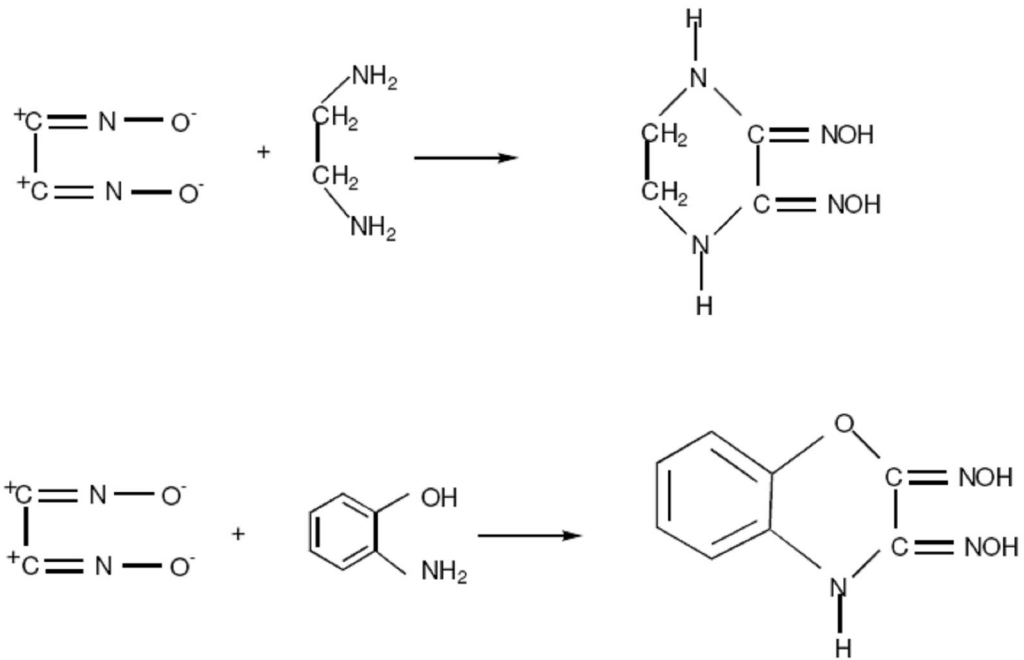
α -Keto oksimlerin karbonil grubunun hidroksil amin ile reaksiyonundan vic-Dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990).



Şekil 1.20 Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi

1.1.2.10. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla

Bu yöntem, dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yöntemdir. Her ne kadar siyanojen-di-N-oksit ile ilk olarak 1911 yılında çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Grundmann ve arkadaşları (1965) tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere siyanojen-di-N-oksit katılmasından süstitüe amin oksimler elde edilmiştir. Siyanojen-di-N-oksit’in etilendiamin ve o-aminofenol arasındaki reaksiyon Şekil 1.21’de gösterilmektedir.

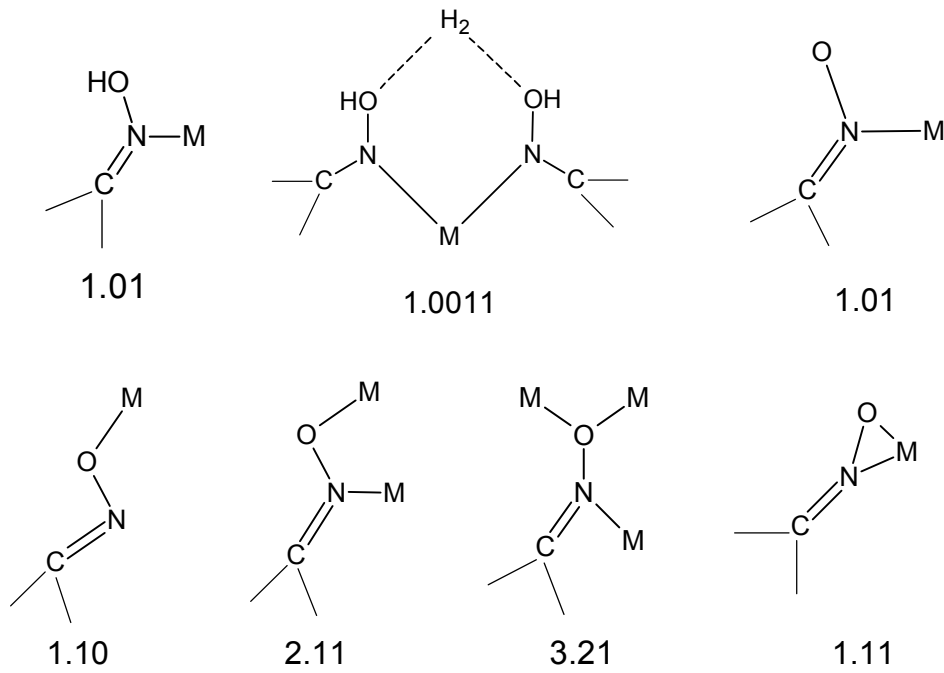


Şekil 1.21 Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi

Bu reaksiyonlar diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0°C'nin altında 1 N Na₂CO₃ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin -10 °C'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir.

1.1.2.11. Oksim ve oksimato gruplarının koordinasyon modelleri

Oksim ve oksimato grupları bir metal iyonu ile pek çok farklı modelde bağ oluşturabilir (Şekil 1.22). Her bir bağın altındaki modeller Harris numaralandırma sistemine göredir. Harris sistemi her bağ modelini X, Y₁, Y₂, Y₃...Y_n olarak tanımlar. X = ligandın tamamındaki baştanbaşa metal bağı numarası, Y = farklı donör atomlar tarafından saldırıya uğrayan metal ya da iyon. Y; Cahn-Ingold Prelog birinci kuralına göre sıralanmıştır, bundan dolayı O atomu N atomundan önce gelir. Şelat ligandlar birkaç alternatif haline ayrıldı, numaralar hangi metal iyonuna donörün saldırdığını içerir (Constantinos *et al.*, 2005).

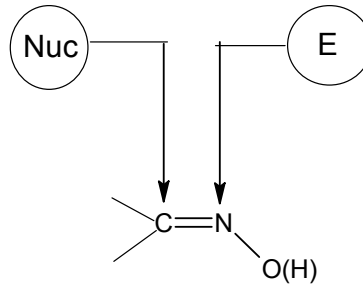


Şekil 1.22 Oksim ve oksimato gruplarının kristalografik koordinasyon oluşturma şekilleri

1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksim ve oksimato grupları metal türleri ile çok yönlü aktivite gösterirler. Bu grupların reaksiyonları (C=NO) grubunun özellikleri ve katılımları ile ilgilidir. Nükleofilik ayraçlar azometin grubu başına C atomu üzerinden katılabilir (reaksiyon özellikle N atomu vasıtasıyla oksimin koordinasyonunu artırır). Oysaki elektrofilik grup O- ya da N- grubu üzerinden saldırabilir (Constantinos *et al.*, 2005).

Kukushkin ve Pombeiro metal-iyon ve oksim arasındaki reaksiyonları, oksim ve oksimat içeren metal komplekslerin aktivitelerini tanımlamış ve sınıflandırmışlardır (Constantinos *et al.*, 2005).



Şekil 1.23 Oksim gruplarının genel reaksiyon mekanizması, Nuc = nükleofil, E = elektrofil

Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıkta bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir.

Oksimlerin en bilinen reaksiyonlarından biri Beckman çevrilmesidir. Burada ketoksimler asitler ile etkileştirilerek amide dönüşürler. Beckman çevrilmesinde en çok sülfürik asit, polifosforik asit ve fosfor pentaklorür gibi maddeler reaktif olarak kullanılırlar.

Oksimlerin diğer önemli reaksiyonları ketonlara hidroliz olabilmeleri, amin ve hidroksilamin türevlerine indirgenebilmeleri ile nitro bileşiklerine yükseltgenebilmeleridir. Oksimler çoğu kez heterosiklik bileşiklerin sentezi için başlangıç maddeleri olarak kullanılırlar ve burada oluşan reaksiyonlar doğrudan doğruya çift bağa katılma reaksiyonlarıdır. Oksimlerin diğer bir ilginç reaksiyonu da aminlerle kondenzasyona girerek hidroksilamin eliminasyonu ile bir Schiff bazı oluşturmalarıdır. Bu reaksiyon özellikle aynı molekül üzerinde bulunan bir oksim ve bir amin arasında meydana geldiğinde yeni halka yapıları ortaya çıkmaktadır. Kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve bunun sonucunda farklı geometrik izomerleşme gösterirler.

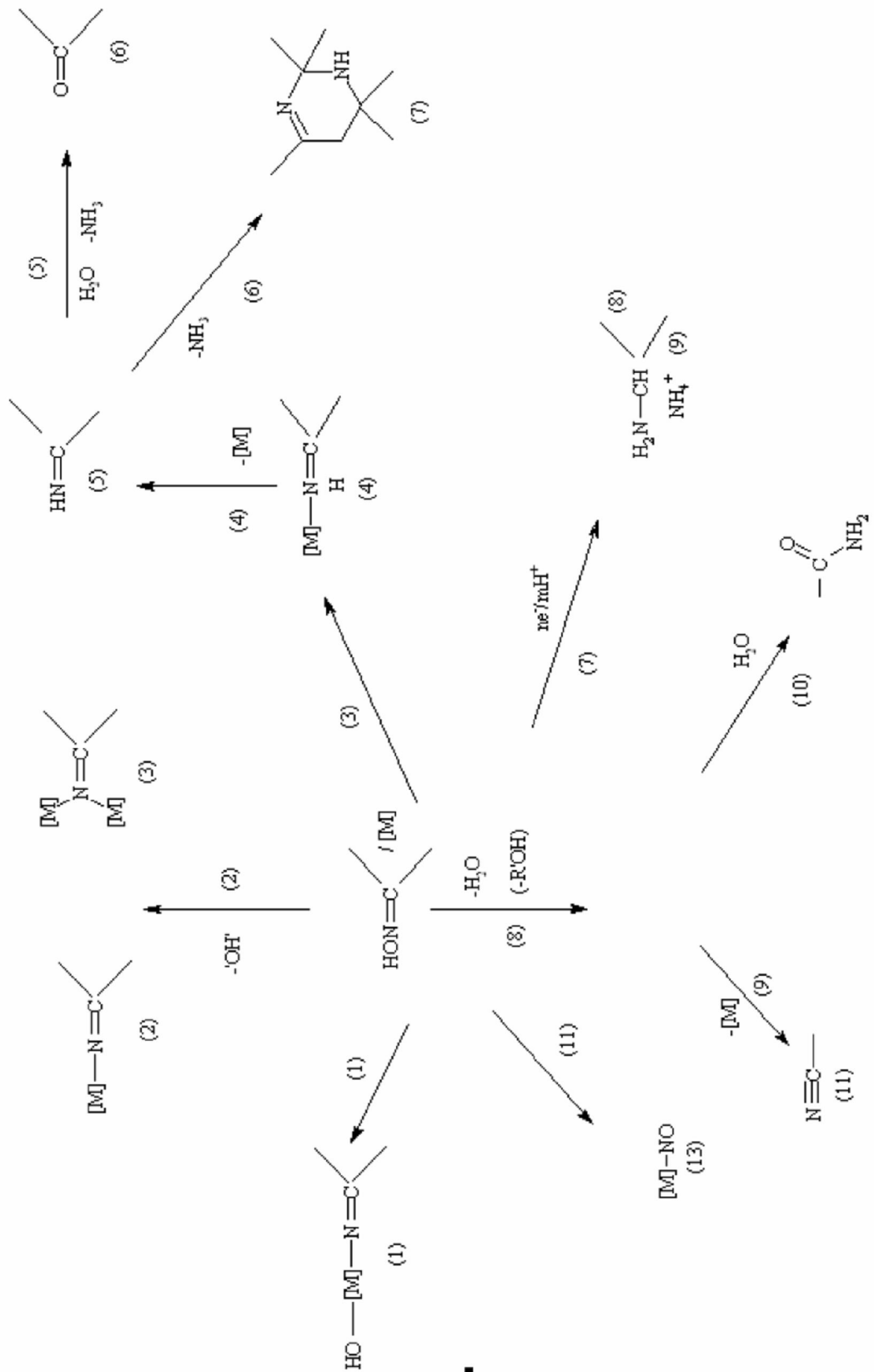
1.1.3.1. CNO grubunun korunması reaksiyonu

Bu reaksiyonlar CNO'daki her iki atom merkezinde oluşabilir, oksim (ya da oksimato) öncülüğünde, imin ya da diğer komplekslerin diğer tipi, ya da oksim

moleküllerinin diğer kısmında oluşabilir. Oksim, atomundaki O atomundan dolayı nükleofilik özellik gösterir ve bu atom vasıtasıyla organonitriller, anhidritler, ketonlar, isosiyanatlar, aldehitler, olefinler ve olefinik, α -doymamış oksimlere katılabilir. Azot atomu nükleofilik davranması vasıtasıyla, oksim çiftleri oluşturduğu bilinmektedir. Oksimdeki NCO grubundaki C atomunun elektrofilikliğinden dolayı iki elektron oksidasyonu hem NOH grubundan hidrajen kaybı hem de nitroso alkil türevlerinin C atomuna katılması ile oluşur (Constantinos *et al.*, 2005).

1.1.3.2. CNO grubunun kopması ile reaksiyonu

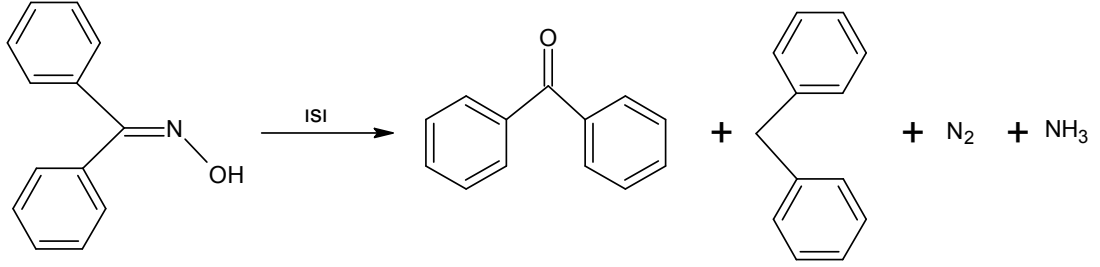
Pek çok N-O bağı kopması reaksiyonu bilinmektedir. Bu reaksiyonlar genellikle N metal bağı formasyonundan sağlanmaktadır. Bu reaksiyonlar merkezdeki elektronca zengin metalden oksime oksidatif katılma içerir (1), metal merkezli bir hidrit tarafından oksimin deoksijenasyonu (3–7), dehidratasyon ya da alkol çıkarma (8–9) ve aldoksimlerin Beckmann düzenleyicileri ile amidlere katılması (reaksiyon 8 ve reaksiyon 10). Reaksiyon N=C bağı bölünmesi olarak bilinen şekilde tamamlanır (9). Örneğin reaksiyon (3)-(5),(7) ve (11) gibi (Constantinos *et al.*, 2005).



Şekil 1.24 Oksimlerin N-O ve N=C bağı vasıtasıyla reaksiyonları

1.1.3.3. Isı ve ışık etkisiyle

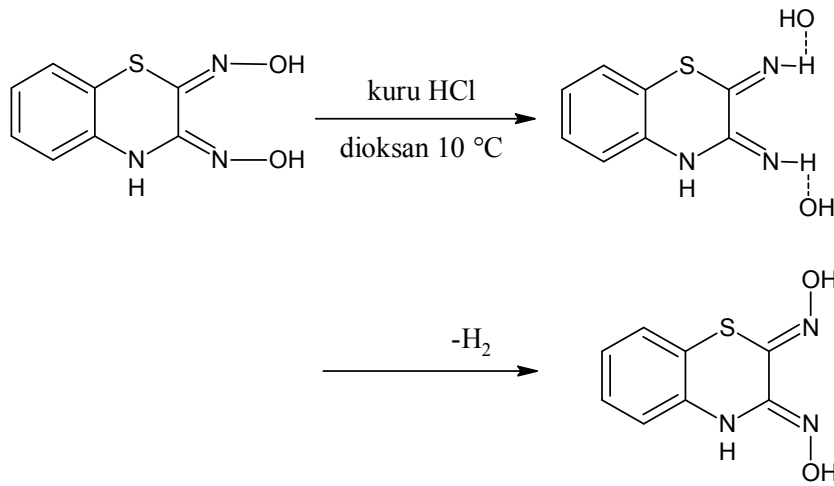
Oksimler oldukça kararlı bileşiklerdir, fakat uzun müddet ışık ve hava etkisine maruz kalırlarsa, karbonil ve azotlu organik maddeler oluşturarak bozunurlar. Kuvvetli ısıtmalar da bozunmalara neden olur. Bunun için verilebilecek en çarpıcı örnek benzofenonoksimin ısıtma sonucu benzofenon ve imine ayrışmasıdır (Macit, 1996).



Şekil 1.25 Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması

1.1.3.4. Asitlerle reaksiyonları

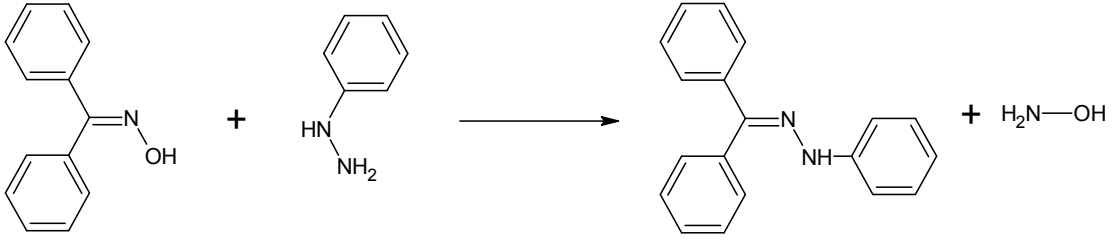
Oksimlerin tuzları, kuvvetli mineral asitlerle olan reaksiyonu sonucu meydana gelir. Bunlar kolaylıkla izole edilebilen tuzlardır. İzomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. amphi- İzomer HCl ile etkileştirildiğinde anti- izomerine dönüşür (Gök ve Serin, 1988).



Şekil 1.26 HCl etkisiyle amphi- izomerin anti- izomere dönüşüm reaksiyonu

1.1.3.5. Nükleofillerle reaksiyonları

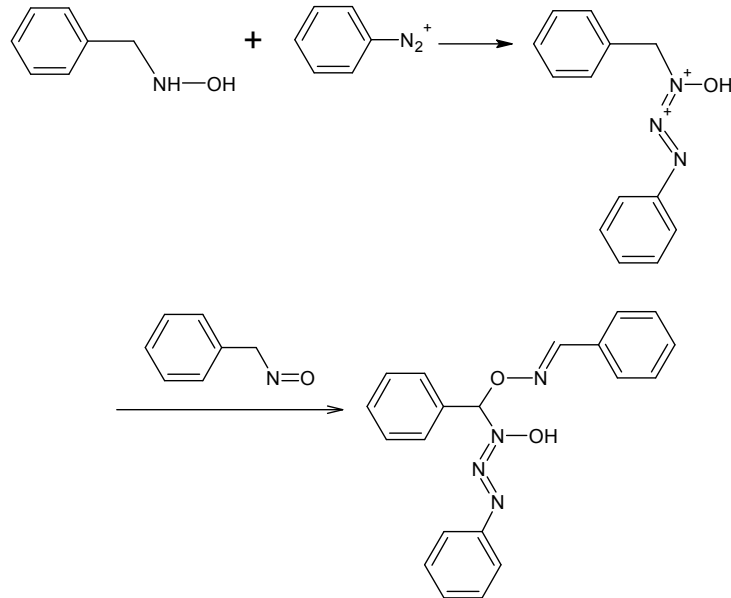
Nükleofilik özelliğe sahip birçok reaktif oksimlerle kolaylıkla reaksiyona girebilir. Fenilhidrazin nükleofili kullanıldığında reaksiyon denge halinde olsa bilereaktifin fazlası kullanılır ve denge bozulur. β -hidroksilaminonitril, oksimlerin siyanür asit ile reaksiyonu sonucu oluşur (Macit, 1996).



Şekil 1.27 Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları

1.1.3.6. Diazonyum kenetleme reaksiyonları

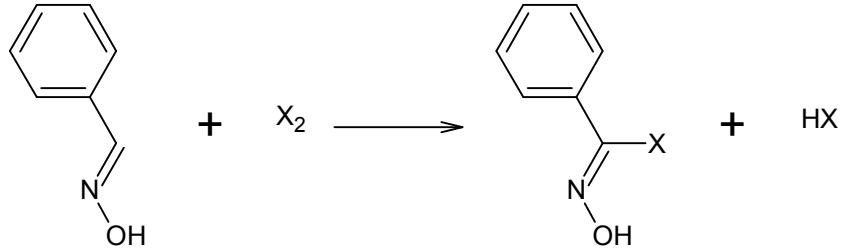
Bazık ortamda, diazonyum bileşikleri oksimlere karşı elektrofil olarak davranırlar. Reaksiyon ortamında bakır bileşikleri bulunduğu takdirde oksim hidrojeni diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirir ve serbest radikal oluşturarak reaksiyon yürür (Macit, 1996).



Şekil 1.28 Oksimlerin diazonyum kenetlenme reaksiyonu

1.1.3.7. Halojenlenme reaksiyonları

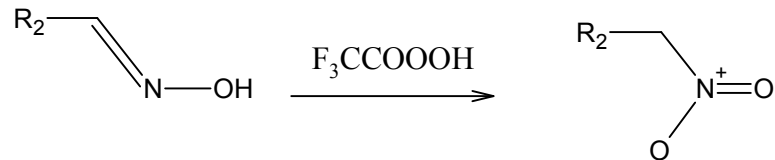
Halojenler, oksim gruplarının oksim karbonlarına etki ederler.



Şekil 1.29 Oksimlerin halojenlenme reaksiyonları

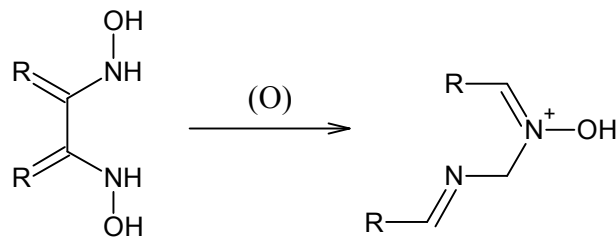
1.1.3.8. Oksidasyon reaksiyonları

Oksimler, peroksitri-floroasetik asit ve sülfomonoper asitle oksitlenerek nitro bileşiklerine dönüşürler (Migrdichian, 1957 ; March, 1977).



Şekil 1.30 Oksimlerin oksidasyon reaksiyonları

α -Dioksimlerin oksitlenmesi sonucu furoksanlar elde edilir. Şekil 1.31'de furoksan elde reaksiyonu verilmiştir.

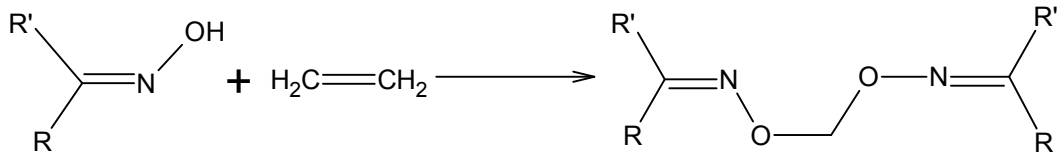


Şekil 1.31 α -Dioksimlerin oksidasyon reaksiyonu

Oksimlerden keton elde etmek için indirgenme ve hidroliz yöntemleri kullanılır. Kullanılan bir başka yol da oksidasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyonda potasyum permanganat, potasyum dikromat, ozon ve kurşun tetraasetat kullanılabilir (Freeman, 1973).

1.1.3.9. Diklorometanla kondenzasyon reaksiyonları

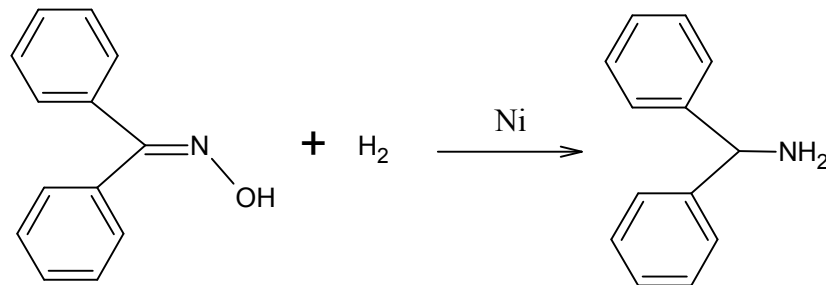
Ketoksimler, diklorometanla kondenzasyon reaksiyonları sonucu metilen dioksimleri verirler. Reaksiyonda, palladyum(II) ve potasyum süperoksit (KO_2) veya potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizör olarak kullanılır (Hosokawa *et al.*, 1980).

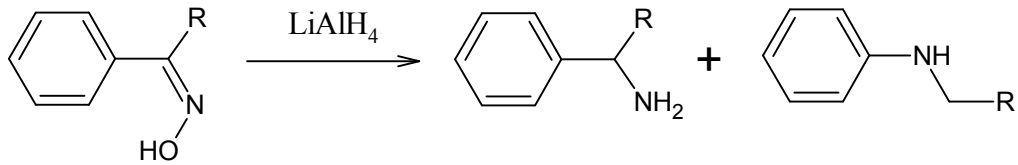


Şekil 1.32 Kondenzasyon reaksiyonu

1.1.3.10. İndirgenme reaksiyonları

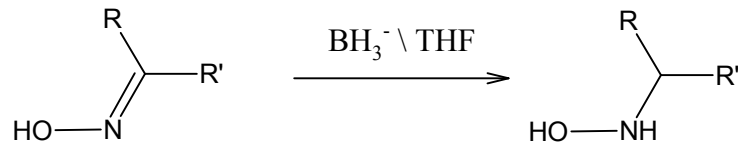
Oksimlerin indirgenmesiyle primer aminler meydana gelir. Oksimler $ZnCl_2$ ve kuru HCl ile ya da nikel veya palladyum katalizörlüğünde $LiAlH_4$ ile indirgenirler (Macit, 1996). Aromatik oksimlerin indirgenmesi sonucu primer aminlerin yanısıra sekonder aminler de oluşur (Hranisavljevic-Jacovljevic *et al.*, 1963).





Şekil 1.33 Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonu

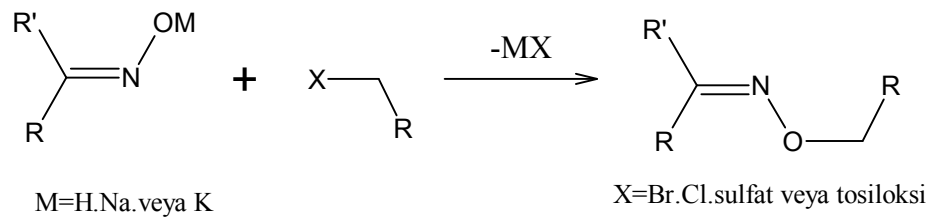
Genellikle oksimlerin indirgenmesi sonucu aminler oluşur. Bu indirgenme sonucu diğer bir ürün olan hidroksilaminler de oluşur (March, 1977).



Şekil 1.34 İndirgenme sonucu hidroksil amin oluşumu

1.1.3.11. Sübstitüsyon reaksiyonları

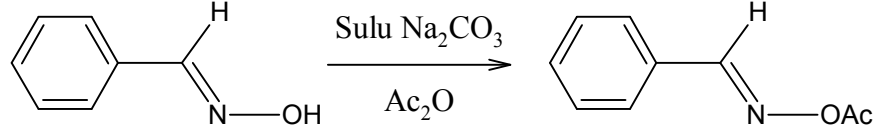
Oksimler polar ve alkali ortamlarda alkil halojenürler, alkil sülfatlar veya tosilatlarla reaksiyona girerek oksim eterleri meydana getirirler (Van Dijk ve Davies, 1974 ; Mixich *et al.*, 1975 ; March, 1977 ; Baji *et al.*, 1995).



Şekil 1.35 Oksimlerden oksim eterlerin oluşum reaksiyonu

Oksimler, açılme reaktifleri ile de reaksiyona girerek açıl türevlerini oluştururlar. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü o-açıl yapısındadır. Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açıl türevlerini verirler. *syn*- İzomerinin

açıl türevi, zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen, anti- izomerinin açıl türevi nitril oluşturur (Smith, 1966).

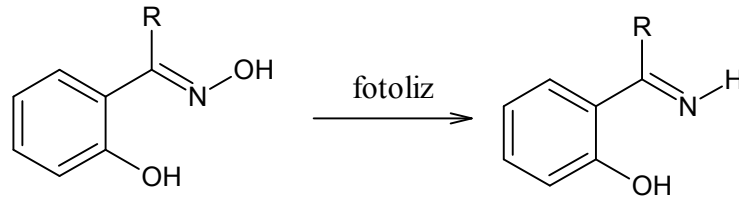


Ac: Açıl grubu

Şekil 1.36 Açıl türevlerinin oluşum reaksiyonu

1.1.3.12. Ketimin oluşumu

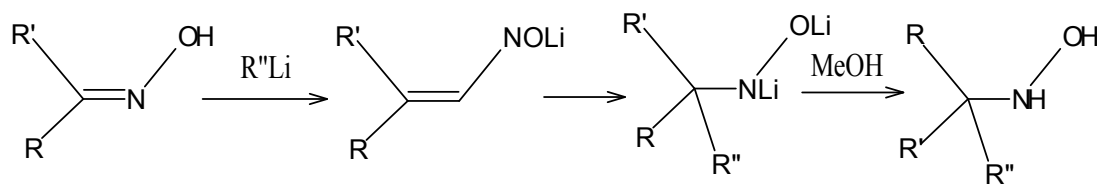
Aromatik ketoksimlerden fotokimyasal yolla ketimin oluşur; oksimlerin açıl türevleri de bu reaksiyonu verirken oksim eterler vermezler (Grellmann ve Tauer, 1974).



Şekil 1.37 Ketimin oluşum reaksiyonu

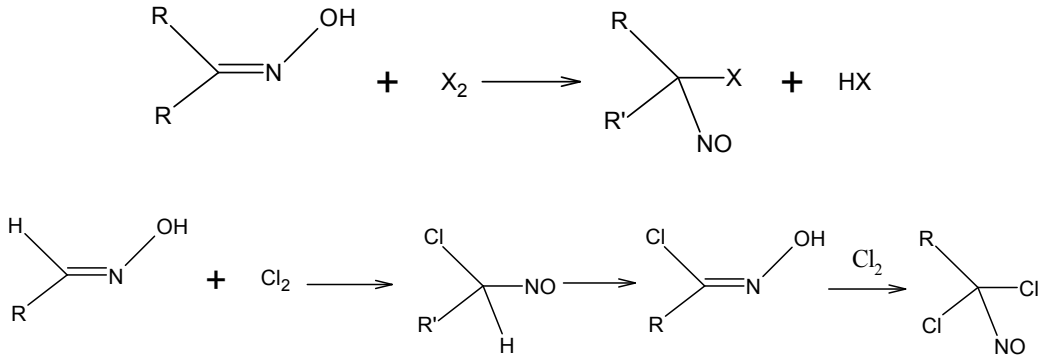
1.1.3.13. Oksimlerin katılım reaksiyonları

Oksimler alkillityum reaktifinin 2 molü ve takiben metanolle muamele edilmesi sonucu katılım ürünleri olan hidroksilaminleri verirler (Migrdichian, 1957; Richey *et al.*, 1976).



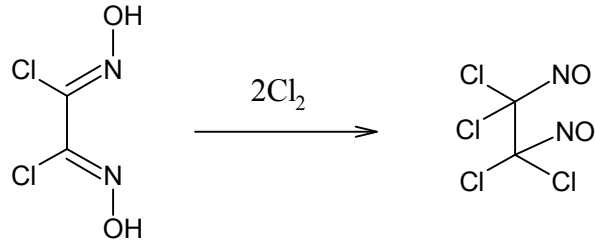
Şekil 1.38 Oksimlerin katılım reaksiyonu

Oksimlerle halojenlerin reaksiyonlarında, halojenler direkt olarak oksim karbonuna etki ederek ketoksimlerle halonitrozo, aldoksimlerle klornitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit klorürlerini verirler.



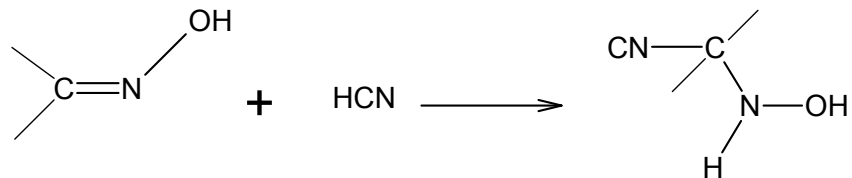
Şekil 1.39 Halojen katılımı

Reaksiyonda aşırı klor kullanılırsa, sararma ile kendini gösteren bir bozulma ortaya çıkar. Bu durumda α,β -tetraklor α,β -dinitrozoeten tipi maddeler oluşur (Steinkopf ve Jurgens, 1911).



Şekil 1.40 Aşırı halojen katılım reaksiyonu

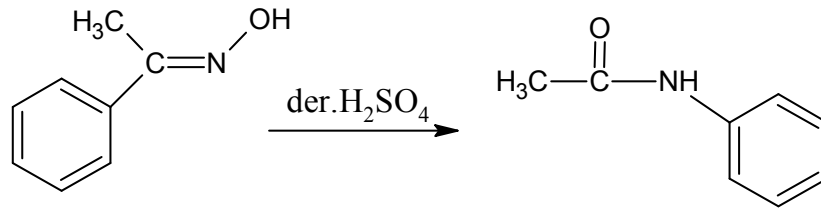
Hidrojen siyanür oksimlerdeki karbon-azot çifte bağına kolaylıkla katılabilir; reaksiyon sonunda α -hidroksiamino nitriller oluşur (Migrdichian, 1957; March, 1977).



Şekil 1.41 Hidrojen siyanür katılımı

1.1.3.14. Beckmann çevrilmesi

Beckmann çevrilmesi, oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitler varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N substitue amidler meydana gelir. Örneğin asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir.

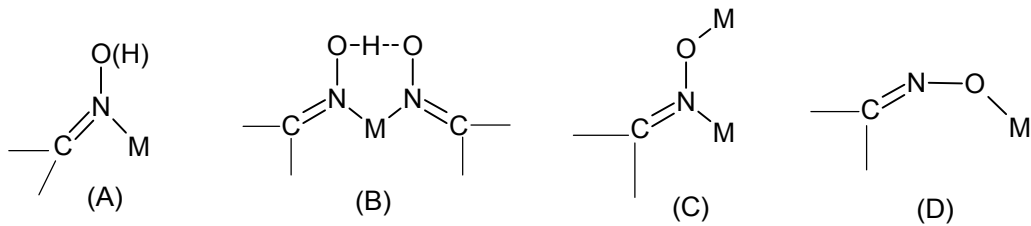


Şekil 1.42 Asetofenonoksim'in beckmann çevrilmesi ile aset anilid eldesi

1.1.4. Oksimlerin Kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve vic-Dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. vic-Dioksimler ve çeşitli metallere vermiş oldukları şelat bileşikleri üzerinde literatürlerde oldukça fazla çalışma görülür. 1905 yılında Tschugaeff tarafından nikel dimetil glioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir.

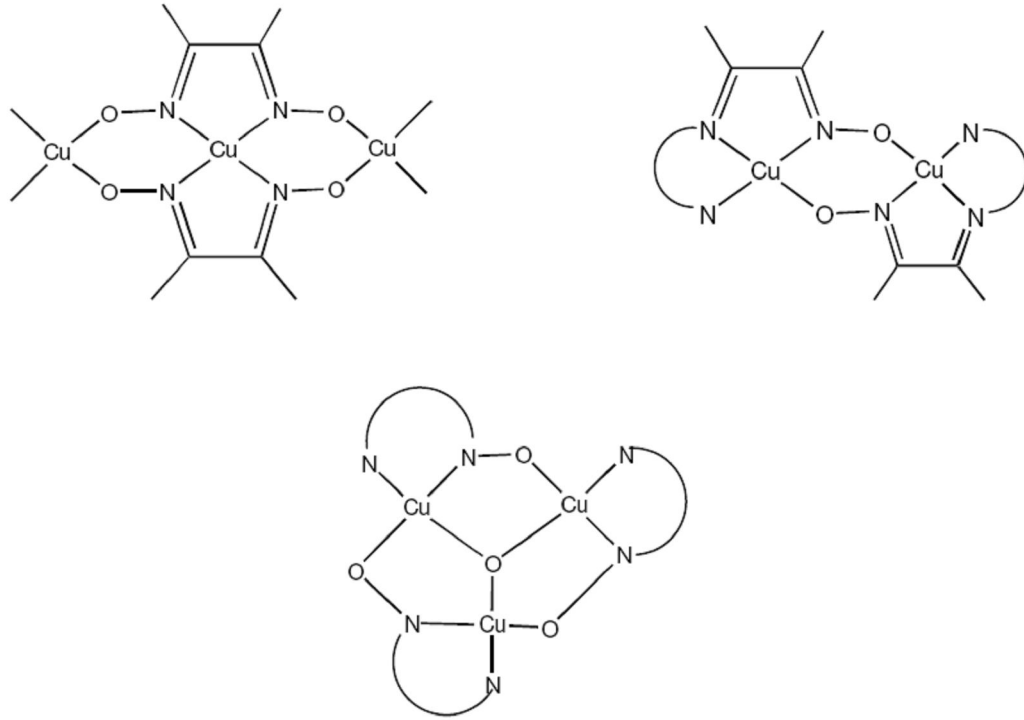
Mono oksimlerde, ligand olarak davranan oksim grubunun azot yada oksijen üzerinden veya her iki atom üzerinden bağ yapması sonucu değişik dört olasılıkla kompleks oluşturdıkları bilinmektedir (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.43 Oksim komplekslerinin bağlanma şekilleri

Oksimler metallerle veya geçiş metal iyonlarıyla ya oldukları gibi ya da konjuge bazları şeklinde reaksiyon verirler. Bu nedenle (A) formunda hidrojen atomu parantez içinde verilmiştir. Burada oksim konjuge baz olarak davranmıştır. (B) durumunda oksim grubu bir kendi formunda bir de konjuge bazı şeklindedir. Tek hidrojen atomunda O—H---O köprüsünde paylaşılmış durumdadır. (B) ve (C) formları en çok bilinen şekillerdir (D) durumunda oksimat anyonu oksijen üzerinden metale bağlanmıştır. Bu forma ait çok az örnek bilinmektedir (B) çeşitli polinükleer bileşiklerde görülür (Chakravorty, 1974).

Dioksimlerde ise oksimato grubu (=N-O-), iki metal iyonu arasında azot ve deprotonize oksijen üzerinde köprü oluşturarak bi- ve tri-nükleer kompleksler vermektedir (Şekil 1.44).



Şekil 1.44 Dioksimlerde bağ tipleri

Basit oksimler de bir oksim grubu ligandı olarak etki eder. Bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzlarıyla $M(\text{oksim})_nX_2$ (n: 2, 4, X: Cl) tipinde kompleksler verdiği bilinmektedir.

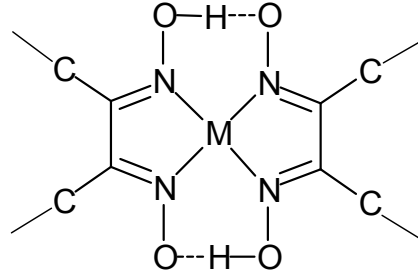
Birçok vic-Dioksim metal kompleksinin yapısı X-ışını yöntemi ile kesin olarak belirlenmiştir. Bunların pek çoğunda iki dioksim molekülündeki 4N atomu ile koordinasyon yapan metal iyonu aynı düzlemedir ve oluşan iki hidrojen köprüsü sayesinde kompleks daha kararlı hale gelmiştir. Bu yapının ideal olarak D_{2h} simetrisinde olması gerekirse de gerçekte moleküllerde hafif bozulmalar mevcuttur.



Şekil 1.45 Oksimlerin yapısı

Geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 1.45’da görüldüğü gibidir. sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir.

Geçiş metalleri bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumunu sağlar. Oksimlerin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkidir. Oksimin anti-, amphi-, ve syn-izomerlerinin kompleks bileşikleri, yapısal olarak birbirinden farklıdır. Anti-oksım kompleksleri, amphi- ve syn- oksim komplekslerine göre daha karardır. Özellikle anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri kırmızı renklidir. amphi- Oksim kompleksleri anti-’ye nazaran daha az kararlı ve Ni(II) kompleksleri ise sarımsı yeşil renklidir. Genellikle uygun koşullarda amphi- oksim kompleksleri kolaylıkla anti-oksım komplekslerine dönüşürler.



Şekil 1.46 vic-Dioksim metal komplekslerinin genel gösterimi

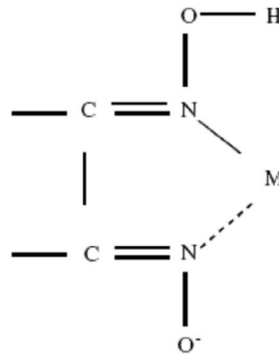
syn- Konfigürasyonundaki vic-Dioksimlerin geçiş metalleri ile kompleks bileşik vermediği sanılıyordu. Son yıllarda syn- konfigürasyonundaki vic-Dioksimlerin de kompleks bileşikleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır. Günümüzde birçok vic-Dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genellikle (Şekil 1.46) metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir. Oluşan moleküller arası polar hidrojen köprüleri, kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller. Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir (Godyckı ve Rundle, 1953).

Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık X-ışını difraksiyon analizi ile 2,44 Å olarak bulunmuştur. Bu tür komplekslerin yapısındaki C=N ve N-O bağ uzunlukları sırayla 1,30 Å ve 1,34 Å dolayında sabit olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluklarının kompleks oluşumu sonucunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise değişmediği gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesine, C=N bağına ait frekansın da önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. anti-dioksim komplekslerine hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle, ¹H-NMR spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar (Pedersen ve Larsen, 1973 ; Gül ve Bekaroğlu, 1983).

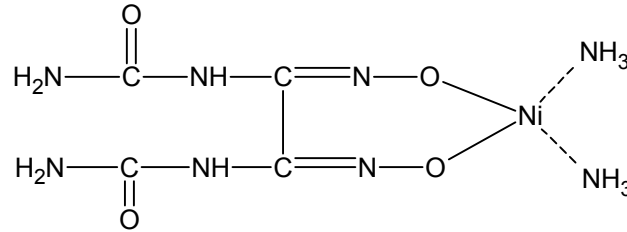
Kare düzlemsel vic-Dioksim komplekslerinde molekül içi hidrojen köprü bağının (O.....O) uzunluğu 2,4 Å –2,67 Å arasında değişmektedir. Bu uzaklık 2,5 Å'ın altında olduğunda hidrojen atomu, iki oksijen atomu arasında tam ortada bulunmaktadır.

Mesafe 2,5 Å'un üzerinde ise hidrojen, oksijen atomlarından birine daha yakın olacak şekilde bulunur. Hidrojen köprü bağının uzunluğu metalik atomik çapına göre değişmektedir. Örneğin; uzaklık Ni < Pd < Pt sırasına göre artmaktadır.

vic-Dioksimler geçiş metalleriyle N ve O atomları üzerinden koordinasyona girdiklerinde koordinasyona katılmayan -OH grubu serbest ligandlarınkine yakın bir kayma gösterir. Bu tür kompleksler genellikle amphi- dioksimlerde gözlenir (Gül ve Bekaroğlu, 1983).

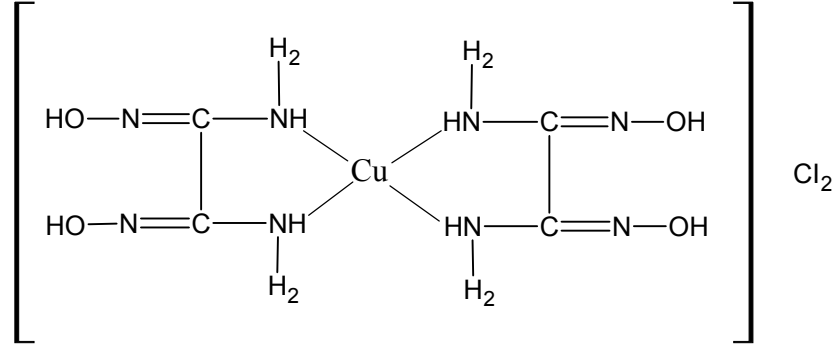


Şekil 1.47 vic-Dioksimlerin iç kompleks tuzları



Şekil 1.48 Oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel (II) kompleksi

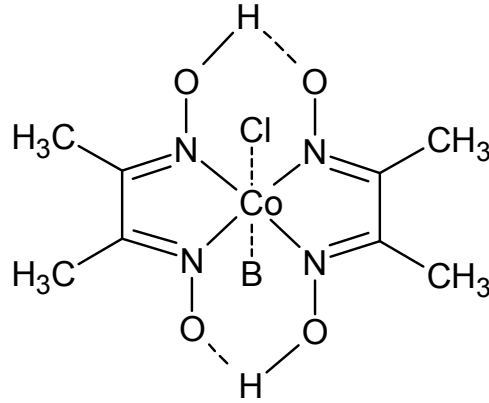
vic-Dioksimlerin metallerle iç kompleks tuzları oluşumu sırasında Şekil 1.47'de gösterildiği gibi oksim gruplarından biri asidik, diğeri bazik karakter gösterir. Ancak kompleks oluşumu sırasında N-M bağı yerine O-M bağının oluşması durumunda bu kural geçerli değildir. Örneğin; oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel komplekslerinin yapısı bu kurala uymaz (Şekil 1.48).



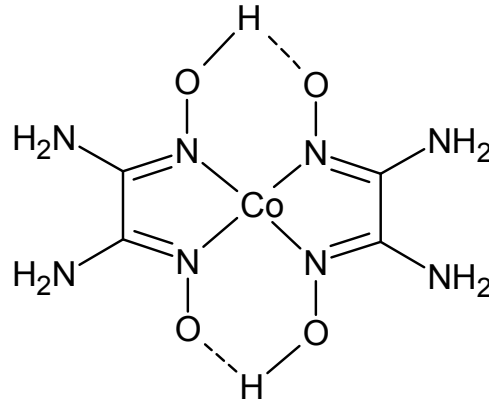
Şekil 1.49 Diaminogliksim Cu(II) kompleksi

Diaminogliksim ligandında oksim grubunun yanı sıra $-\text{NH}_2$ karakterli atom içermesi, bu bileşiğin bakırla oksim azotu üzerinden değil, amino azotu üzerinden koordinasyona girmesine sebep olur. Şekil 1.49'de gösterildiği gibi bir tetraamin bakır tuzu olması, bu bileşiğin çok kararlı olmasını sağlar.

1905 yılında L.Tschugaeff dimetilgliksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek; oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda önemli bir keşif yapmıştır. Yine 1907 yılında dimetilgliksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksler Tschugaeff tarafından izole edilmesi (Tschugaeff, 1907) biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur. Dimetilgliksim ve diaminogliksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verir. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla açıklamak mümkün değildir. Dimetilgliksim ile havada CoCl_2 kullanmak suretiyle oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil 1.50) diaminogliksim ile; ya üç diaminogliksim ile üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminogliksim ile kare düzlem bir kompleks meydana gelir (Şekil 1.51).

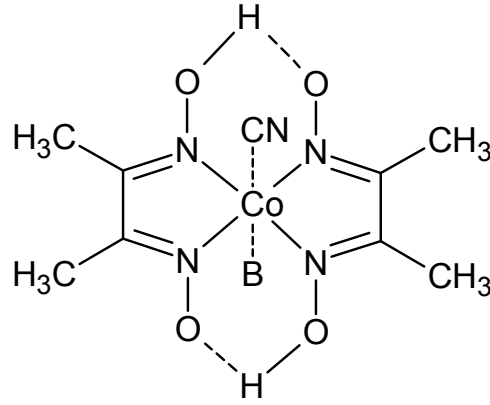


Şekil 1.50 Oktahedral dimetilglioksim'in kobalt (II) kompleksi



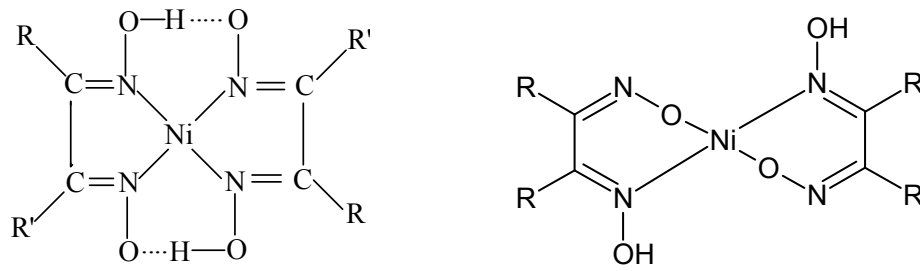
Şekil 1.51 Kare düzlem diaminoglioksime'in kobalt (II) kompleksi

Bu iki tip şelat bileşiği arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil, stabilite bakımından da ileri gelmektedir. Dimetilglioksime kobalt kompleksi (kobaloksime)'in kobalt-azot bağı teşkil etme kabiliyeti biyokimyasal reaksiyon mekanizmaları bakımından büyük önem taşımaktadır (Bekaroğlu, 1974). Bu komplekslerin formülleri Tschugaeff (1905) tarafından genel olarak $CoX(D_2H_2)B$ şeklinde verilmiştir. Burada X: bir asit anyonunu (Cl^- , Br^- v.b.) B: bir organik bazı (pridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde Co-X bağının reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalar sonucunda kobalt atomunun, aynen B_{12} vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir (Şekil 1.52).



Şekil 1.52 Beş azot atomu ligandından oluşan Co(III) kompleksi

Bu özelliğin fark edilmesinden sonra biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması açısından bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanarak geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Şekil 1.52’de görülen kompleksin stabilitesi o kadar yüksektir ki kompleks bozunmadan kobalt atomu (1+) değerliğine kadar indirgenebilmektedir. Böylece indirgenmiş kobalt ihtiva eden komplekse B₁₂ vitaminine uygun olarak “kobaloksim” denmektedir. Bu madde azot gazı altında çözeltide mevcut olup indirgenmiş B₁₂ vitaminine “vitamin B₁₂S” benzer reaksiyonlar verdiği bulunmuştur. Örneğin; stabil Co-C α-bağı mümkün olabildiğince değişik grupları bağlamak suretiyle bir seri kompleks elde edilmiş ve bu komplekslerle yer değiştirme reaksiyonları yapılarak B₁₂ vitamini ve koenzimlerin biyolojik mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır. vic-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, yirminci yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)’nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin sebebi olmuştur. Genellikle, vic-Dioksimlerin anti- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Gök ve Demirbaş, 1989; Chakravorty, 1974) (Şekil 1.53), amphi- formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluşturur (Gök ve Bekaroğlu, 1983 ; Ertaş ve ark., 1987) ancak bu iki formun birbirlerine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti- formuna dönüşüm genellikle hakim ise de, bunun istisnaları da vardır (Serin, 1983 ; Ertaş ve ark. 1987).



Şekil 1.53 vic-Dioksimlerin anti-formlarının Ni(II) kompleksi

vic-Dioksimler Zn(II) ve Cd(II) gibi d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip metallerle, çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler oluştururlar (Gök ve Özcan, 1991 ; İrez ve Bekaroğlu, 1983 ; Karadeniz ve Bekaroğlu, 1983). Bununla birlikte 1,2-bis (tiyoglioksim)etan'ın Zn(II) ile metal ligand oranı 2:1, Cd(II) ile ise, metal-ligand oranı 4:1 olan kompleksler oluşturduğu bulunmuştur (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

Son zamanlarda metal içeren oksim kompleksleri tıpta kullanılmasıyla birlikte, Teknesyum(V) ve Bakır(II)'nin oksimlerle oluşturduğu kompleksler yaygın olarak beyinsel ve iç kalp zarını görüntüleyen madde olarak da kullanılır (Green, 1993 ; John *et al.*, 1994).

Metalik türlerin uzaklaştırılması, ayrılması ve konsantrasyonu için kullanılan çok yönlü yöntemlerin en önemlilerinden biri çözücü ekstraksiyon sürecidir. Bu amaç için birçok oksim türevleri sentezlenmekte ve onların ekstraksiyon özellikleri çözücü ekstraksiyonu ile incelenmektedir.

Paping ve arkadaşları (1983) ; kafurkinon, nopinonkinon dioksimler (Paping et al., 1983-a), halkalı trioksimler, 2,1,3-benzo okzadiazol oksimler (Paping et al., 1983-b), uzun zincirli alifatik dioksimler (Paping et al., 1984) kullanarak sulu çözeltiden Nikel(II) ve Bakır(II)'nin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Bu bilim adamları, alifatik dioksimler yerine kafurkinon ve nopinonkinon dioksimler kullandıkları zaman daha yüksek ekstraksiyon hızlarından dolayı, ekstraksiyon için daha uygun olduğunu bulmuşlardır fakat nikelin bakır üzerindeki seçiciliği kaybolmuştur. Ayrıca, Paping ve arkadaşları Nikel(II) ve Bakır(II)'nin ekstraksiyonu için trioksimlerin kullanımı,

dioksimlerle kıyaslandığında herhangi bir ilerleme göstermemiş olduğunu ifade etmişlerdir.

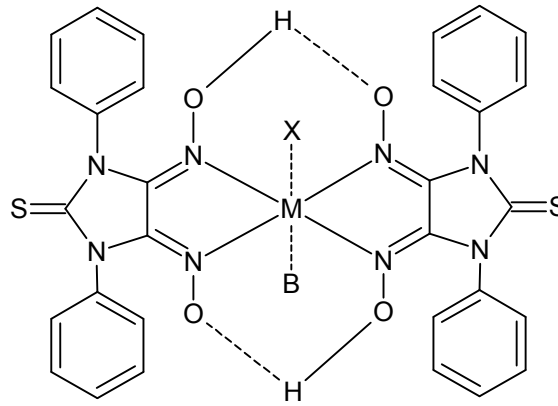
d^8 -geçiş metal kompleksleri ile dioksimlerin meydana getirdiği kompleksler kare düzlem konfigürasyonuna sahiptir ve düz zincirlerin oluşumu sırasında komşu moleküller arasında güçlü bir metal-metal etkileşimi olur (Thomas ve Underhill, 1972 ; Endres *et al.*, 1977). Bunların bir boyutlu delokalize elektron davranışına sahip olması metal-zincir yapısı tarafından güçlü bir şekilde idare edildiği için zincir bileşeninin değişikliği ürünün eşsiz elektronik özelliklerine büyük katkı yapar (Kamata *et al.*, 1995).

Kobalt oksimler üzerinde kapsamlı çalışmalar 1960'lı yıllarda $\text{Co}(\text{DMGH})_2$ 'nin corrin halka sisteminin doğal olarak oluşumu için sübstituent olarak kullanılmasıyla başlar. $\text{Fe}(\text{DMGH})_2$ komplekslerinin birkaç çalışması nispeten 1960'lı yıllarda yapıldı (Pratt, 1972 ; Schrauzer, 1976). Schrauzer, BF_3 ile $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ 'nin reaksiyonunda köprü oksimlerin borlanması sonucu $\text{Ni}(\text{DMGBF}_2)_2$ meydana geldiğini belirtmiştir (Schrauzer, 1962). $\text{Co}(\text{II})$ ve $\text{Co}(\text{III})$ 'nin diaminoglioksim ile oluşturduğu maddelerin tek kristal yapı analizleri, bazı yeni ve alışılmamış özellikler göstermişlerdir (Sevindir, 2000) veya diarilglioksimler ve ditiyoglioksimlerin $\text{Co}(\text{II})$ kompleksleri, oktahedral $\text{Co}(\text{III})$ bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilebilir. Fakat bu kompleksler diaminoglioksim türevleri ile meydana gelmişse, bu indirgenme esnasında bozulurlar (Sevindir, 2001).

Oksimler ve onların metal kompleksleri potansiyel uygulamalarda, reaktivlik örneklerinde ve onların zengin fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, tıpta (Blower, 1998 ; Jurisson ve Lydon, 1999) biyoorganik sistemlerde (Wolkert ve Hoffman, 1999), katalizde (Mitchell, 1979 ; Malmstrom, 1993), elektrokimyasal ve algılayıcı (Bakır, 1999) alanında meydana gelen önemli kimyasal işlemlerde büyük ilgiye sahiptir. vic-Dioksim ligandları ile oluşturulan komplekslerin kararlılığından dolayı, B_{12} vitamini için model bulmak ve iz metal analizleri gibi değişik amaçlar için kullanılır. Ayrıca bu tür komplekslerin redoks özelliklerinin de incelenmesi değişik teknolojik uygulamalar için de büyük ilgi çekmektedir.

Oksimlerin başlangıç maddesi olarak bir makrosiklik grupta birlikte Polimerik amidoksimler $UO_2(VI)$, $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ ve $Zn(II)$ gibi metal iyonlara karşı yüksek kompleksleşme ilgisi göstermektedirler. MN_4 yapısında olan vic-Dioksim bileşiklerinin sentetik kimyası öncelikle incelenmektedir. Bu ligandların bir çoğu esas olarak vic-Dioksim grupları yoluyla koordine olurlar.

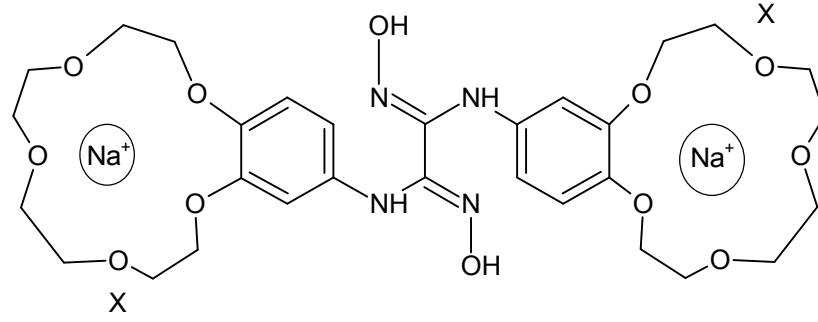
Disiyan-di-N-oksit katılma reaksiyonuyla difeniltiyo-üreden 1,3-difenil-2-tiokso-4,5-bis(hidroksiimino)imidazolin ligandı elde edilmiştir. Bu bileşiğin anti- ve amphi-formları izole edildikten sonra çeşitli metal tuzları ile koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir.



- | | |
|-------------------|---|
| I M = Ni^{+2} | IV, M = Co^{+2} ; B = C_5H_5N |
| II M = Cu^{+2} | V, M = Co^{+3} ; B = $(C_5H_5)_3P$, X = Cl |
| III M = Co^{+2} | VI, M = Co^{+3} ; B = C_5H_5N , X = Cl |

Şekil 1.54 anti-DTIH₂ kompleksleri

1967 yılından beri yoğun araştırmalara konu olan ve son yıllarda geçiş metal kompleksleri üzerinde de çalışılan makrosiklik bileşiklerin (özellikle taç eterler) vic-Dioksimlerle birleştirilmesinin, komplekslerin çözünürlüğünü artırarak gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesinin daha kolay olacağı düşünülmüş, bu amaçla N,Nbis(benzo[15-crown-5])diaminoglioksim sentezi yapılmıştır. Bu yeni vic-Dioksim $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Co(III)$, $Pt(II)$, $Pd(II)$ ile metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler izole edilmiştir (Şekil 1.55) (Gök ve ark., 2002).



Şekil 1.55 $H_2L.2NaX$ ($X = Cl^-$ ya da ClO_4^-) yapısı

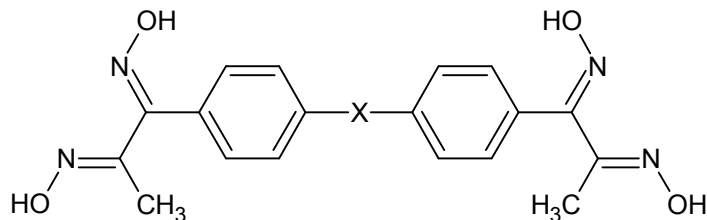
Makrosiklik halkada vic-Dioksim grubu taşıyan ligandların sentezlerini gerçekleştirmek ve komplekslerini incelemek amacıyla 1,4-polietilenglikol zinciri uçlarında o-aminobenzen ihtiva eden diaminlerin anti-dikloroglyoksim ile etanol içindeki reaksiyonundan dört yeni makrosiklik vic-Dioksim ligandı sentezlenerek çeşitli metal kompleksleri izole edilmiştir (Karadeniz ve Bekaroğlu, 1983).

anti-Diklorgiloksim ve 4'-aminobenzo[15-crown-5]'den N, N'-bis(4'-benzo[15-crown-5])diaminoglyoksim (H_2L) ligandını sentezlemişlerdir. Daha sonra $H_2L.2NaCl$ Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişler. $H_2L.2NaCl$ komplekslerinin metal ligand oranı 1:2 ve ligand koordinasyonunun iki N atomu üzerinden olduğu bulunmuştur. $[Pt(HL)_2.4NaClO_4]$ ve $[Pd(HL)_2.4NaClO_4]$ komplekslerinin altı üyeli şelat halkalı ve ligand koordinasyonu N ve O atomu üzerinden olduğu bulunmuştur.

Gök (1989) ; dört azo veya diazo-ditiyo gruplarını içeren bazı liganlar sentezlemiş ve bunların üç çekirdekli komplekslerinin formunu göstermiştir. Gök ve diğer bilim adamları ayrıca dioksim gruplarına bağlı azo bileşiklerine daha az benzeyen bileşikler sentezlemişlerdir. vic-Dioksimlerle geçiş metallere meydana getirdiği komplekslerin olağanüstü kararlılıkları ve eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yapının düzlemsel olmasına katkı sağlar ve bu da hidrojen bağları tarafından kararlı kılınmıştır (Brown, 1973).

vic-Dioksimler ve kompleksleri üzerinde oldukça yoğun çalışmalar yapılmış olmasına karşılık, tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılan ligand sayısı çok azdır.

Bir tetraoksim bileşiği olarak verilen Şekil 1.56'daki ligandların Ni(II) ile verdiği polimer yapıdaki kompleksleri incelenmiştir (Dağdelen, 2003).



X = O veya (CH₂)_n

Şekil 1.56 Tetraoksim ligandları

Basit oksimler [Pt(oksim)₄]Cl₂, [Pt(NH₃)₂(oksim)₂]Cl₂ şeklinde platin kompleksleriyle [Pd(asetat)(oksim)₃] yapısında trimerik Pd(II) kompleksleri de yaparlar.

1.1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

X-ışınları ile oksimlerin kristal yapısı incelenerek boyutları belirlenen bazı oksimlerin, bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Bazı Oksimlere Ait Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları

Madde	C=N(⁰ A)	N-O(⁰ A)	C-N-O (derece)
Asetoksim	1.290	1.36	111
Glioksim	1.284	1.39	111
Dimetilglioksim	1.27	1.38	114
Formamidoksim	1.288	1.42	110
Sikloheksan-1,4-diondioksim	1.276	1.41	112
Diaminoglioksim	1.276	1.41	110.25

X-ışını difraksiyon çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapısını aydınlatmak için IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları geniş ölçüde yardımcı olurlar. Aldoksimler ve ketoksimler için karakteristik bandlar $3300\text{--}3130\text{ cm}^{-1}$ 'deki $\nu(\text{OH})$, $1660\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 'deki $\nu(\text{C=N})$ ve $1000\text{--}930\text{ cm}^{-1}$ 'deki $\nu(\text{NO})$ titreşimleridir (Avram ve Mateescu, 1972). Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksim (OH) grubuna ait gerilme titreşimi $3600\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ çıkar, bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasıdır. vic-Dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. (O-H) gruplarının birbirine zıt doğrultuda yönlendiği anti-dioksimlerde ve (OH) gerilme titreşimleri, amphi- formundakilere nazaran daha yüksek frekansda ortaya çıktığı literatürde belirtilmektedir (Avram ve Mateescu, 1972).

Doymuş konjuge olmayan oksimler de $\nu(\text{C=N})$ bandı $1685\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ de görülürse de vic-Dioksimler de söz konusu bant 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. anti-Glioksimler de $\nu(\text{C=N})$ titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir bant olarak gözlenmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. anti-Kloroglioksim de s-cis yapısını doğrulayacak şekilde orta şiddette bir dublet (1626 ve 1592 cm^{-1}) halindedir.

vic-Dioksimlerde (N-O) bandı $970\text{--}925\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir (Brown, 1955). N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimlerde 952 cm^{-1} , anti-klorglioksimlerde 978 cm^{-1} , anti-diklorglioksimlerde 1000 cm^{-1} dir (Avram ve Mateescu, 1972).

Aldoksimler de syn- ve anti- olarak adlandırılan iki farklı yapının bulunduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna (C-H) ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden $0,6\text{ ppm}$ uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır (Patai, 1970). İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi syn- ve anti- izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir. Oksijen atomunun yakın olması syn- formundaki aldehit protonunda paramagnetik bir kaymaya sebep olacağından, daha zayıf alandaki multipletin syn-yapısına ait olması gerektiği kanaatine varılmıştır. Her iki kimyasal kaymanın

integral eğrileri karşılaştırılarak, izomerlerin denge konsantrasyonlarını belirlemek mümkün olmuştur (Patai, 1970 ; Serin ve Bekaroğlu 1983).

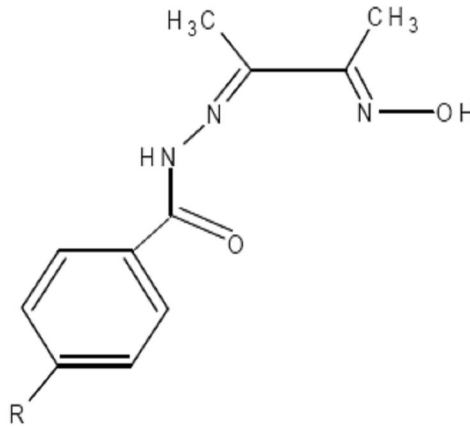
Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların detaylı bir şekilde incelenmesi, Kleinspehn ve arkadaşları (1967) tarafından yapılmıştır. 60 oksim bileşiğinin DMSO-d₆ çözeltisinde alınan ¹H NMR spektrumlarındaki (OH) rezonansı, oksim grubuna bağlı süstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tesbit edilen (OH) kimyasal kaymaları 11,00-10,00 ppm arasındadır. vic-Dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında ¹H-NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. anti-dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amphi-dioksimlerde (O-H...N) hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf bir alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece (O-H) protonları için iki tane singlet görülmektedir (Pedersen ve Larsen, 1973). Amidoksimlerde oksim grubuna komşu N veya NH grubu mevcuttur. Amit karakterindeki NH protonu diaminoglioksimde 5,93 ppm de (Ungnade ve Kissinger, 1963), N fenilaminoglioksimde 7,7 ppm de (İrez ve Bekaroğlu 1983), N-N'-bis(4-benzo-[15-crown-5]) diaminoglioksim de 8,2 ppm de ortaya çıkmıştır (Gül ve Bekaroğlu 1983). Sterik olarak süstitüe olmamış vic-Dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülür. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi monosüstitüe glioksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu, süstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar çıkmaktadır.

Glioksimler alkol, su gibi çözücülerde 230 nm civarında tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH'ına bağlıdır. Eğer pH=7 den büyükse 230 nm'deki molar absorptivite azalır ve 280 nm'de yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır. Ayrıca amphi-kloroglioksim asitle muamele edilirse anti-formuna dönüşmektedir (Boyer *et al.*, 1957).

Oksimlerin s-cis- formları genellikle aynı dalga boyunda s-trans formuna göre daha az intensite gösterirler (Ungnade ve Kissinger, 1963). Yalnızca metil glioksimler, glioksimlere nazaran daha düşük dalga boylarında absorpsiyon yaparlar.

Alkil sübtitüe glioksimler 0,1 N NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında dayanıklıdır, fakat bu durum zamana bağlı olarak değişir. anti-kloroglioksim durumunda bu değişiklik küçük bir değişiklikle kendini gösterir. Fakat amphi- izomer halinde tüm spektrum hemen hemen bütünüyle değişir. 2,5 saat sonunda anti-kloroglioksim spektrumuyla aynı hale gelir. 0,1 N NaOH çözeltisindeki anti-kloroglioksim zamana bağlı olarak yavaşça azalan bir spektrum verir (Steinkopf ve Jurgens, 1911).

Oksimlerin ^{13}C NMR spektrumlarına bakıldığında, $-\text{C}=\text{O}$ pikinin 150–200 ppm, aromatik halkaya ait karbon pikleri 110–150 ppm, $\text{R}-\text{C}=\text{NOH}$ karakteristik oksim pikinin ise 145–170 ppm ve $\text{C}=\text{N}-\text{NH}-$ piki ise çevresindeki hidrojen atomlarına bağlı olarak 130 ppm civarı çıkar (Erdik, 1993). Nahed ve Laila, hidrazonoksimlerden sentezledikleri ligand ve komplekslerin ^{13}C NMR spektrumlarını aldıklarında H_2LH ligandına ait ($\text{C}=\text{O}$) 154.71, ($\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) 153.29, ($\text{C}=\text{N}-\text{NH}$) 141.47, 130.97, 128.66, 128.01 ve aromatik karbon piklerini ise 127.04 ppm de görüldüğünü rapor etmişlerdir.



Şekil 1.57 H_2LH ligandının yapısı

Yine bu liganda ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarını aldıklarında ise şu sonuçları bulmuşlardır, 11.60 (1H, oksim OH), 10.63 (1H, CONH), 7.77 (2H, d, aromatik), 7.27 (2H, d, aromatik), 2.36 (3H, s, CH_3 -aromatik), 2.14 (3H, s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NN}$), 2.00 (3H, s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NO}$).

Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde -OH 'a ait kimyasal kayma değerlerinin 12.50–11.00 ppm arasında görüldüğünü bildirilmiştir (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990).

Güp ve Kırkan (2005), hidrazon türevlerinden sentezledikleri komplekslerin IR spektrum ölçümleri sonucu hidrazon bileşiklerinin karakteristik amid I bandı 1667–1641 cm^{-1} de C=N grubuna ait gerilme titreşim piklerinin ise 1633–1604 cm^{-1} de görüldüğünü rapor etmişlerdir. Ayrıca hidrazon türevlerinden sentezledikleri antranolhidrazonun karakteristik IR pikleri NH_2 grubunun simetrik ve asimetric durumuna göre 3472–3463 cm^{-1} ve 3356–3346 cm^{-1} de ortaya çıktığı görülmüştür (Güp ve Kırkan, 2005).

Literatürde çok az sayıda bulunan tiooksim bileşiklerinde, kükürt atomuna bağlı C=N bağı konjuge olmayan çeşitli bileşikler için incelenmiş ve tiooksimlerde C=N absorpsiyonunun oksimlere nazaran daha küçük frekansta gerçekleştiği tesbit edilmiştir (Avram ve Mateescu 1972 ; Gök ve Bekaroğlu 1981). Konjuge C=N grubu olan bileşiklerde C=N bandı daha düşük frekanslara kayar ve komşu bir S atomunun bulunması bu kaymayı arttırır. Bazı yazarlara göre kükürt atomunun C=N bağına ait π elektronları ile etkileşimi, oksijen ve azot atomlarından daha fazladır. vic-Dioksim komplekslerinin IR spektrumlarında, hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle (OH) gerilme ve eğilme titreşimleri 2350 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} civarına kaymaktadır. Dimetilglioksim komplekslerinde C=N bağı kompleks halkasının bir bölümünü oluşturur. Kompleks teşekkülünden sonra C=N bağına ait titreşimde görülen kayma, “back-donation” etkisinin mertebesini gösterir. Metal iyonunun iyonizasyon potansiyelindeki azalma, metalden liganda doğru elektron akışını kolaylaştırır. Bundan dolayı back-donation'ın artışıyla, merkez atomuna ait bağ yapmamış d elektronlarının şelat halkasında daha fazla konjugasyona girmesini temin eder. Bu da C=N gerilme titreşiminde azalmaya sebep olur (Burger 1973).

anti-dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda hidroksil protonu çok zayıf alana kayar (yaklaşık 16-17 ppm) (Gül ve Bekaroğlu 1983). vic-Dioksimin azot ve oksijen grupları üzerinde koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona iştirak etmeyen -OH grubu serbest ligandınkine yakın bir kimyasal kayma gösterir.

1.2. HİDRAZONLAR

Benzofenonhidrazon ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$) ve Pentanon-3-asetilmetilhidrazon ($\text{Et}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$) örneklerinde olduğu gibi, hidrazonlar aldehit veya keton türevi olarak düşünülür ve türetildikleri aldehit veya ketonun sonuna hidrazon kelimesi getirilerek adlandırılır. Karbamilhidrazonlar, özel bir durumdur ve genel olarak semikarbazonlar olarak adlandırılırlar. α -Diketonların bis- hidrazonları genel olarak osazon olarak bilinir.

Hidrazinin iki mol karbonil bileşiği ile reaksiyonundan elde edilen hidrazonlar, azinler (aldazinler ve ketazinler) olarak bilinirler. Bu tip bileşikler karbonil bileşiğinin sonuna azin kelimesi getirilerek; asetonazin [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] asetaldehitazin ($\text{phCH}=\text{N}-\text{N}=\text{CHph}$) gibi aldazin ve ketazin son eklerini kullanılarak adlandırılabilir.

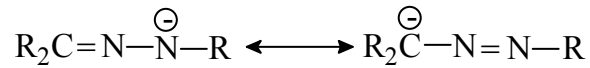
1.2.1. Hidrazonların Özellikleri

Basit alkil hidrazon türevleri genellikle sıvıdır ve eğer karbon zinciri küçük ise, suda çözünür. Örneğin, formaldehit dimetilhidrazon 103°C de erir ve 730 mmHg basıçta 72°C de kaynar. Fenilhidrazonlar genellikle katıdır fakat alifatik olanların birçoğu oldukça düşük erime noktasına sahiptir. Azinler ise, genellikle katıdır.

Hidrazon oluşumu çifte bağ oluşumunda rol oynayan azot atomunun bazikliğini azaltır. Aynı yolla, imin oluşumu aminlerin bazlık kuvvetini azaltır. Bu yüzden, fenilhidrazonlar ve semikarbazonlar, kendilerini meydana getiren hidrazinlerden ve semikarbazitlerden önemli derecede zayıf bazdır. Semikarbazonlar semikarbazitlerden 5^{10} kat daha zayıftırlar.

Yapısındaki iki azotun çift bağ ile bağlandığı azinler genellikle sulu asitlerde çözünmezler. Bununla beraber aseton azinin pKb'sinin 9 olduğu rapor edilmiştir (Smith 1966).

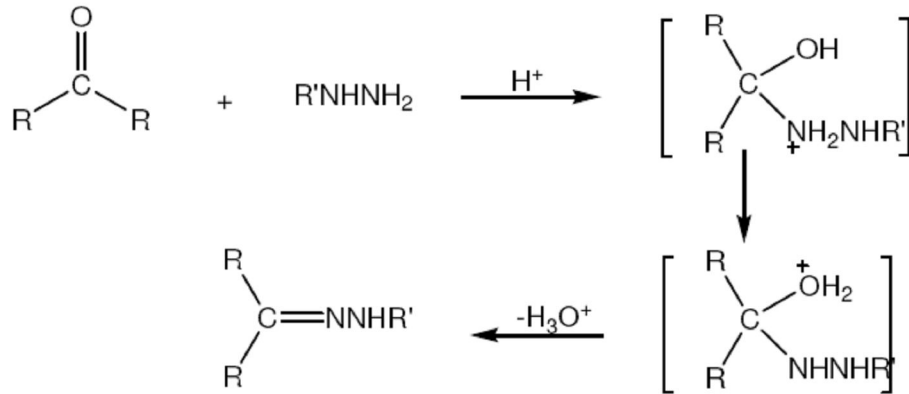
p-Nitrofenilhidrozanlar ve 2,4-dinitrofenilhidrazonlar NaOH çözeltisinde çözünecek kadar asidiktirler. Öte yandan hidrazon anyonlarının tautomerik azo bileşiklerinin anyonları ile dengede olabileceğine dikkat edilmelidir (1.58).



Şekil 1.58 Hidrazon anyonları ile tautomerik azo bileşikleri anyonlarının dengesi

1.2.2. Hidrazon Türevlerinin Sentezi ve Özellikleri

En az bir primer amin fonksiyonu içeren hidrazin türevleri aldehit ve ketonların karbonil grubuna katılır. Uç azot atomu üzerindeki serbest elektron çifti polarize edilmiş karbonil grubu üzerine saldırıyı başlatır. Bunu suyun ayrılması basamağı takip eder (Overberger *et al.*, 1966).



Şekil 1.59 Aldehit ve ketonlardan hidrazon eldesi

Asit kataliz ketonun konjuge asidini oluşturmak suretiyle reaksiyonun ilk basamağını kolaylaştırır. Bu reaksiyon birçok sıvı aldehit ve ketonu katı hidrazonlara dönüştürülmesinde oldukça faydalı bulunmuştur (Overberger *et al.*, 1966).

Fenilhidrazinler aldehit ve ketonlarla düzenli yoğunlaşarak fenilhidrazonları verir ve bunlar, genellikle keskin erime noktasına sahip kristal yapılu bileşiklerdir. Dolayısıyla hidrazonların elde edilmesi aldehit ve ketonların açıklanmasında kullanılabilir. Bu amaç için oksimler de kullanılmakla birlikte yüksek molekül ağırlıkları düşük çözünürlükleri olması ve çözüldükten kolay izole edilip kristallendirilmeleri nedeniyle hidrazonlar tercih edilirler. Düşük alifatik aldehit ve ketonların fenilhidrazonları çoğunlukla düşük erime noktasına sahiptirler ve bazı ayırteci amaçların tanımı için uygun değildirler. Bu zorlukların üstesinden gelmek için p-nitrofenilhidrazin ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$), 2-4-dinitrofenilhidrazin ve pbromfenilhidrazin gibi yan grup (substitute) bağlı fenilhidrazinler kullanılır. Yan grup bağlı fenilhidrazonlar genellikle iyi kristallenirler ve düşük çözünürlük ve yüksek erime noktasına sahiptirler.

Bir keton ve aldehitin bir hidrazin (H_2NNH_2) ile KOH ortamında muameleye tutularak imin oluşma reaksiyonu ilk olarak 1911 yılında birbirinden bağımsız olarak Ludwig Wolff ve N.M Kishner tarafından keşfedildi. Bu bir keton ve aldehiti bir alkana çevirmek için geçerli bir metottur.

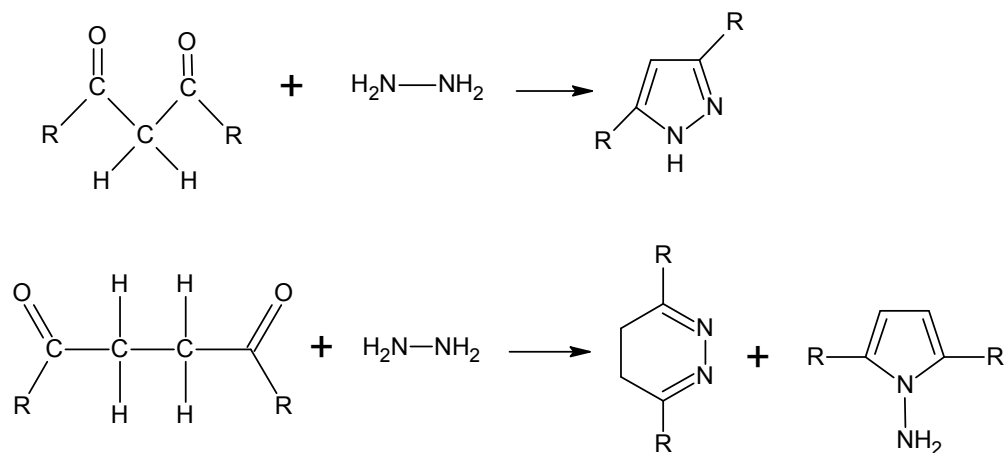
$\text{R}_2\text{C} = \text{O} \rightarrow \text{R}_2\text{CH}_2$ Wolff-Kishner reaksiyonunun orijinali 240°C gibi yüksek sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Çözücü olarak dimetilsülfoksit kullanılmasıyla oda sıcaklığı civarında da reaksiyon gerçekleşebilir.

Wolff-Kishner reaksiyonu bir hidrazon ara formuna neden olmaktadır ($\text{R}_2\text{C}=\text{NNH}_2$). Baz katalizlenmesiyle çift bağ göçü oluşur ve alkan ürünü elde edildiğinde N_2 gazı reaksiyondan ayrılır. Baz, bir hidrazon anyonu oluştururken zayıf asidik NH protonlarından birini ortadan kaldırdığından çift bağ göçü oluşur.

Hidrazon anyonu birleşik bir rezonans yapıya sahip olduğundan azot ve karbondaki negatif yükler arasında çift bağ oluşur. Sonraki adım azot kaybı ve bir alkil anyon formudur ki, bu olay N_2 molekülünün büyük termodinamik düzenliliği ile yürütülür.

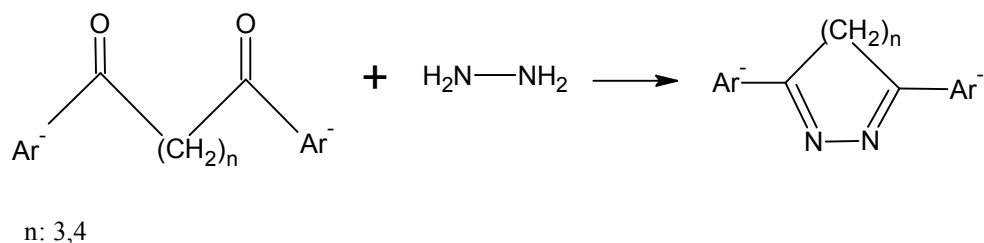
Hidrazinlerle reaksiyona sokulmuş diketonlar halkalı azinler veya onların izomerik eşdeğerlerini oluşturur; 1,3 ve 1,4 diketonlar pirazoller, dihidropridazinleri ve

pirolleri hazırlamak için kullanılmıştır (Şekil 1.60) (Clayden *et al.*, 2001 ; Overberger *et al.*, 1966).



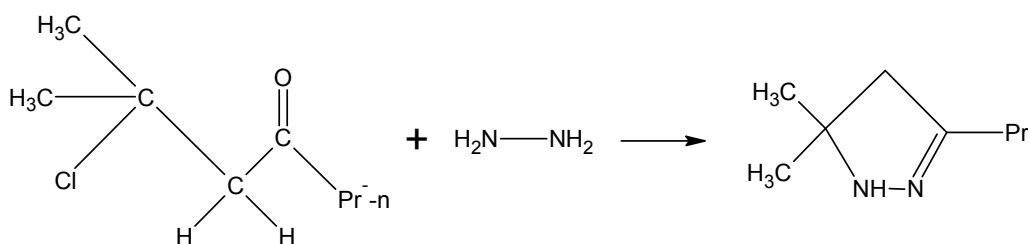
Şekil 1.60 1,3 ve 1,4 diketonlardan pirazoller, dihidropiridazinler ve pirollerin eldesi

Bununla birlikte geniş halkalı sistemler α -, ω -diaroilalkenlerin hidrazin ile kondesasyonu yoluyla hazırlanmıştır (Şekil 1.61) (Overberger *et al.*, 1966).



Şekil 1.61 α -, ω -diaroilalkenlerin hidrazin ile kondesasyonu yoluyla geniş halkalı hidrazonların eldesi

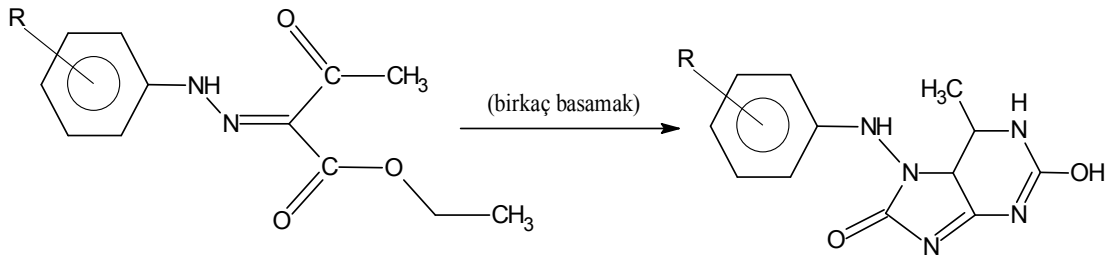
β -Haloketonlar hidrazin ile beş üyeli halkalı hidrazonları verirler. (Overberger *et al.*, 1966).



Şekil 1.62 β -Haloketonların hidrazin ile reaksiyonundan beş üyeli halkalı hidrazonların eldesi

Protein fonksiyonu ve sinyal sağlamada önemli rol oynayan kofaktörler ve nükleik asitlerde yer alan pürinlerin geniş biyolojik aktivitelerinin olduğu bildirilmiştir. Pürin ve onun türevlerinin özellikleri antitümör, antimikrobiyal araştırmalara konu olmuştur.

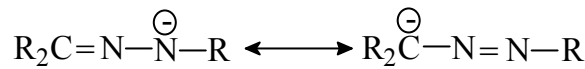
Aşağıda antibiyotik yapımında kullanılan pürin türevinin hidrazon bileşiğinden elde edildiği bildirilmiştir (Sharma *et al.*, 2004).



Şekil 1.63 Pürin türevinin hidrazon bileşiğinden eldesi

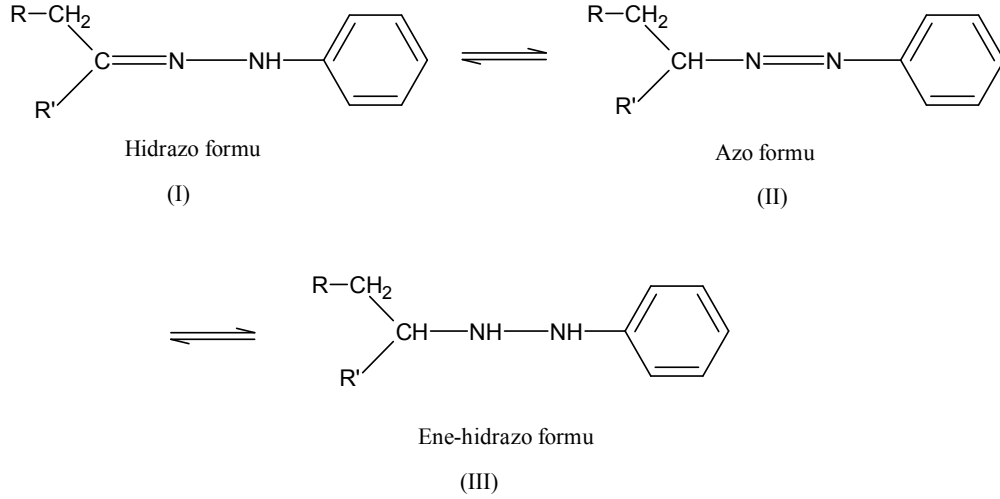
1.2.2.1. Hidrazon türevlerinde tautomerizm ve geometrik izomeri

Hidrozonlarda tautomerizm olasılığı çok uzun zamandan beri tartışılmaktadır. Fakat çok yakın zamanda bu olasılığı ispatlayabilecek fiziksel metotlar ortaya çıkmıştır. En az bir α -hidrojenine sahip monosubstitüe hidrazonlar azo bileşiklerine veya vinil hidrazinlere tautomer olabilir (Şekil 1.64), genellikle hidrazonların rastlandığı birçok formun bir veya diğerinin azo tautomeri olduğu sık sık ifade edilmektedir.



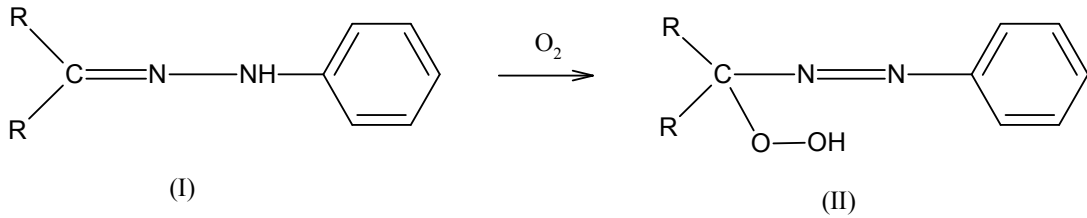
Şekil 1.64 Monosubstitüe hidrazonların azo bileşiklerine veya vinil hidrazinlere tautomerliği

Hidrazon (I) azo (II) ve ene-hidrazin (III) yapılarını içeren fenilhidrazonlarının izomerizasyonu birçok araştırmanın konusu olmuştur (March, 1972 ; Patai, 1968).



Şekil 1.65 Fenilhidrazonlarının izomerizasyonu

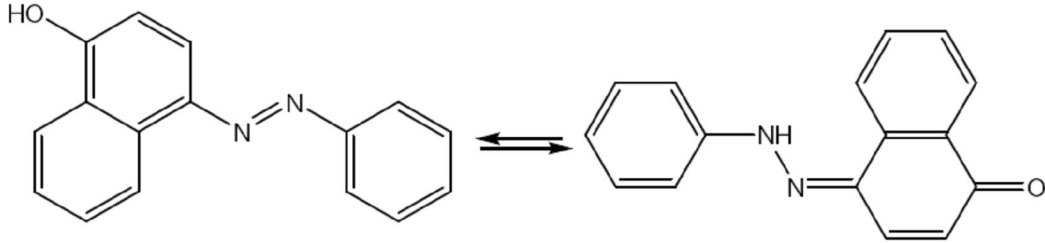
Spektroskopik veriler temelinde, fenil hidrazonların ilgili fenilazoalkenlere nötr çözücü içerisinde kolaylıkla tautomerize oldukları bildirilmiştir. Ayrıca araştırmalarda tautomerizmden kaynaklanmayan fakat fenilhidrazonların 1-hidroperoksi-1-fenilazoalkenlere oksitlenmesinden kaynaklanan spektroskopik değişimler de gözlenmiştir (Patai, 1968).



Şekil 1.66 Fenilhidrazonların 1-hidroperoksi-1-fenilazoalkenlere oksitlenmesi

Spektroskopik veriler yapı II'yi doğrular. Yakın IR ve NMR çalışmaları, bileşiklerin infrared spektrumlarında karbon-karbon çift bağı var iken polar olmayan çözücüler veya metanol gibi saf sıvılarda fenil hidrazonların hidrazo formda var oldukları bildirilmiştir. Bu farklılık polar çözücü içerisinde ene-hidrazin yapısı için tautomerik yön değişimine işaret eder. Metanol içerisinde yirmi dört fenil ve metil fenilhidrazonun polarografik eğrileri üç tautomerik formun hepsinin varlığını gösterir (Patai, 1968).

Bazı fenilhidrazonlar hidrazo-azo tautomerileri gösterir. Mesela 4-arilazo-naftoller (I) hidrazo-azo tautomerisinin yanı sıra keto-enol tautomerisi gösterebilirler. Dengenin pozisyonu polar çözücüler içerisinde hidrazo (II) tautomer lehinedir. Çözücü polaritesi aynı yönde benzer keto-enol dengesini de etkiler.



Şekil 1.67 4-arilazo-naftollerin keto-enol tautomerisi

Meta ve para pozisyonlarındaki elektron çekici süstitüentler de, bağıl elektron çekici azo gruplaşması elektron verici süstitüentlerce kararlı kılındığında, dengeyi hidrazona doğru yönlendirir. Orto süstitüe olmuş $-OCH_3$, $-Cl$ ve $-NO_2$ türevleri tamamen hidrazo yapıda var olur. Bu molekül içi hidrojen bağı oluşumu yoluyla hidrazon türevinin kararlı kılınmasındandır.

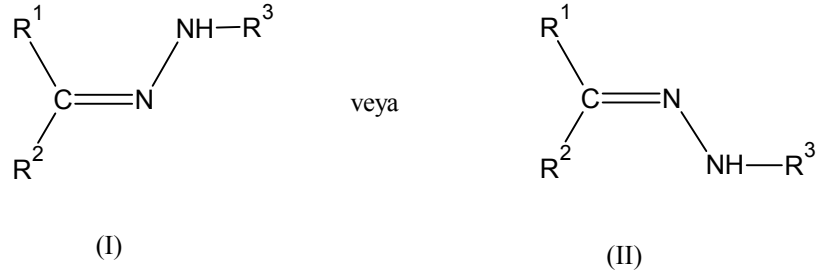
Rezonans yapıları dikkate alındığında ve sadece bağı enerjileri düşünüldüğünde hidrazo formun azo formdan 9 kcal/mol daha kararlı olduğu hesaplanmıştır (March, 1972).

Hidrazon yapısı, $C=N$ çift bağından dolayı, geometrik izomere sahip olmalıdır. Bu olay sadece aldehitlerin ve simetrik olmayan keton hidrazonlarında gözlenebilir. Sınırlı örnekler için, hidrazonların farklı formlarını ortaya koymak mümkündür.

Geometrik izomerinin ilk örneği, sikloheksanon-4-karboksilik asidin fenilbenzoilhidrazonudur. Bu durumda geometrik izomerler birbirinin ayna görüntüsüdür ve 1914'de Mills ve Bain bu bileşiği optik izomerlerini ayırmayı başarmıştır. Ayrıca, yapısal olarak, tautomeriye uygun olmayan benzofenondifenilhidrazonlarının izomerleri elde edilmiştir. Ayrıca, benzil ve benzoin'in izomerik karboetoksihidrazonları ayrıştırılmıştır. p-

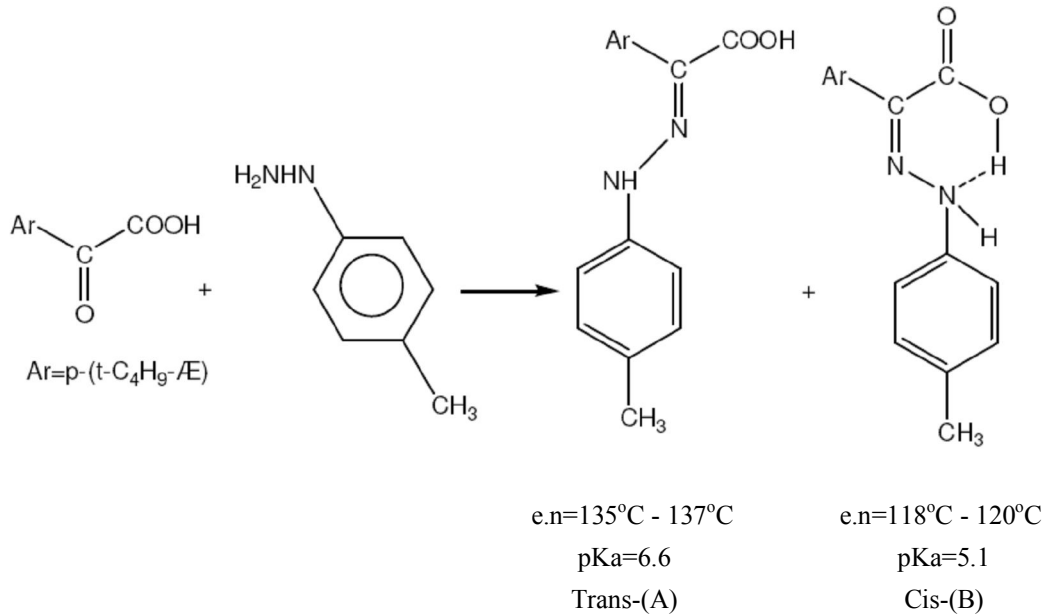
Nitroasetofenonazın'ın mümkün olan üç izomeri (syn-syn, syn-anti ve anti-anti) izole edilmektedir.

Karbon-azot çift bağı etrafında dönmenin engellenmesiyle cis-trans izomerisi ortaya çıkar (Overberger *et al.*, 1966).



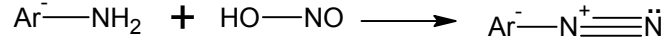
Şekil 1.68 Hidrazonlarda cis- trans- izomerisi

Muhtemel iki diastereoizomerik bileşiğin başarılı ayrılmasının örnekleri literatürde yer almıştır. Mesela p-butilfenilglioksilik asit ile p-tolulhidrazin farklı erime noktaları, ultraviyole spektrumları ve asitlik sabitlerine sahip iki ürün verir (Overberger *et al.*, 1966).



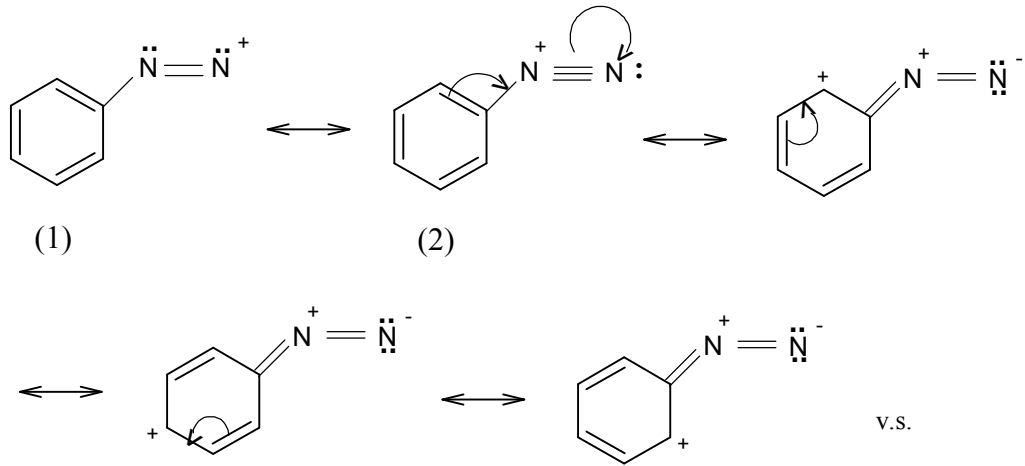
Şekil 1.69 Diastereoizomerik bileşiklerin ayrılması

1.2.2.2. 1,3-Dikarbonil bileşiklerinden azo kenetlemesi yoluyla hidrazon türevlerinin sentezi



Şekil 1.70 Primer aromatik aminlerden diazonyum tuzlarının oluşumu

Primer aromatik aminler nitroz asiti ile muamele edildiklerinde diazonyum tuzları oluşur. Reaksiyon alifatik primer aminlerle de meydana gelir, fakat alifatik diazonyum iyonları çözültide bile oldukça kararsızdır. Aromatik diazonyum iyonları azot atomları ve halka arasındaki rezonans etkileşmelerinden dolayı daha karardır (March, 1972).



Şekil 1.71 Aromatik diazonyum iyonlarının rezonans etkileşmeleri

Ayrıca, (2) yapısının bağ uzunlukları ölçümlerinden gözlemlendiği gibi hibrite (1)'den daha fazla katkı bulunur. Benzendiazonium klorür de C-N bağ uzunluğu yaklaşık 1,42 Å ve N-N bağ uzunluğu yaklaşık 1,08 Å'dur, ki bu değerler bir tekli ve bir üçlü bağla, örtüşmektedir (March, 1972).

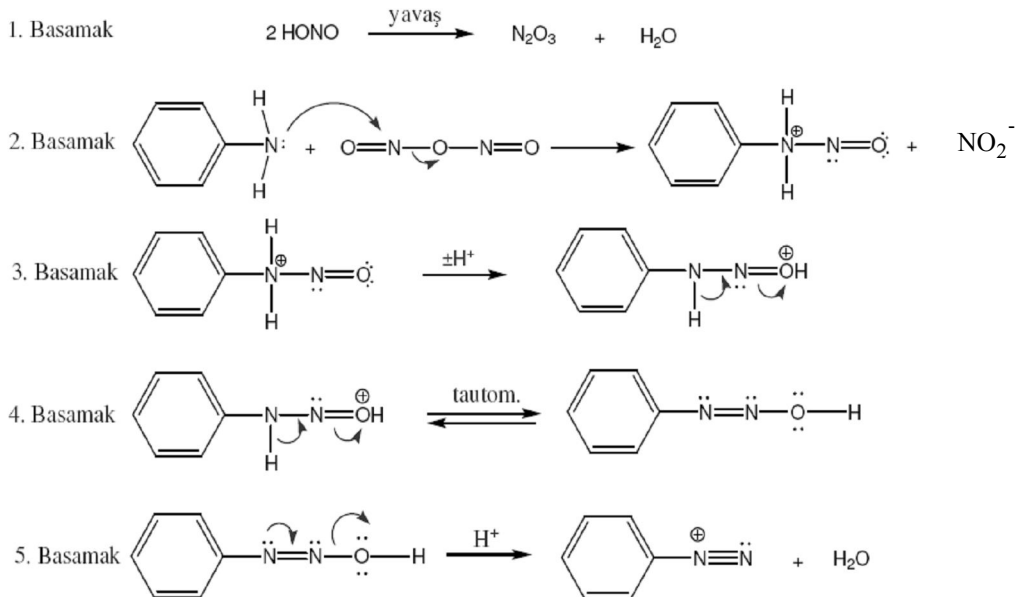
Aromatik diazonyum tuzları, düşük sıcaklıklarda genellikle 5 °C'nin altında karardır. Diazonyum tuzları, arzu edildiği takdirde katı diazonyum tuzları şeklinde, hazırlanmaları mümkün olduğu halde, genellikle sulu çözültide hazırlanır

ve izole edilmeksizin kullanılır. Aril diazonyum tuzlarının kararlılığı crown eter kompleksi oluşumuyla artırılabilir (March, 1972).

Aromatik aminler için reaksiyon oldukça geneldir. Halojen nitro, alkil, aldehit, sülfonik asit vs. gibi grupların reaksiyona etkisi hiç yok gibidir. Alifatik aminler nitroz asiti ile pH yaklaşık 3'ün altında reaksiyona girmediğinden, aynı molekülde alifatik amino grubunu bozmaksızın bir aromatik amini pH yaklaşık 1'de çalışarak diazolatmak bile mümkündür (March, 1972).

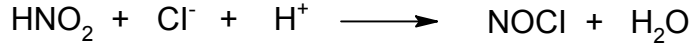
Diazolama asidik çözeltide gerçekleşmesine rağmen asit türlerinin saldırısı amin tuzuna değil, küçük miktarlardaki amin varlığıdır. Sulu asitte asıl saldıran tür NO^+ taşıyıcısı gibi etki eden N_2O_3 'tür. Nitroz asiti oda sıcaklığında kolayca bozduğundan gerek duyulduğunda sodyum nitritin 0-5 °C'de kuvvetli asitle reaksiyonu sonucu oluşturulur. Nitroz asitinde ve yeterince düşük asitliklerde reaksiyonun ikinci derece olduğunun delili, aminin hız ifadesinde yer almamasıdır (March, 1972).

Bu koşullar altında mekanizma;



Şekil 1.72 Aromatik diazonyum tuzlarının oluşum mekanizması

Diğer etkin türler NOCl, HONO⁺² ve yüksek asitlikte de NO⁺ olabilir. Nükleofiller (Cl⁻, SCN⁻, tiyüüre gibi), HONO asitini iyi bir nükleofile dönüştürmek yoluyla reaksiyonu katalizleyebilir.



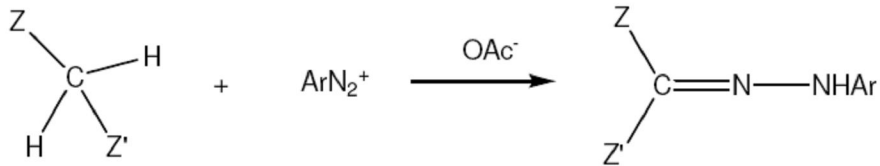
Şekil 1.73 Nükleofillerin HONO asitini katalizleme reaksiyonu

Diazonyum tuzlarının aktive edilmiş aromatik bileşiklerle yüksek renkliliğe sahip boyar maddeler vermek üzere gerçekleştirdikleri kenetlenme reaksiyonları son derece önemlidir. Kenetlenme, diazonyum kenetlenmesinde ve Japp Klingeman reaksiyonunda olduğu gibi aktive edilmiş metilen grupları ile de gerçekleştirilebilir (Overberger *et al.*, 1966).

1.2.2.3. Alifatik diazonyum kenetlenmesi

Aktive edilmiş bir metil grubu içeren alifatik bileşikler aromatik diazonyum tuzları ile aril hidrazonları vermek üzere kenetlenirler.

Reaksiyon bir hidrazona kendiliğinden dönüşen kararsız bir azo bileşiğini oluşturmak üzere, metilen bileşiğinden elde edilen karbanyonun diazonyum iyonu üzerine nükleofilik saldırısı olarak kabul edilir (March, 1972 ; Patai, 1968).



Şekil 1.74 Alifatik bileşiklerin kenetlenmesi ile aril hidrazonların eldesi

Eğer C-H bağı yeterince asidik ise, o bileşik mesela sodyum asetat gibi bir bazın varlığında, diazonyum tuzu ile kenetlenir. Reaksiyon yaygın bir şekilde Z-CH₂-Z' yapısındaki bileşiklerin varlığında gerçekleştirilir. Z ve Z', , -COOR', -CHO, -COR', -

-CNOR₂', COO-, -CN, -NO₂, -SOR'₁, -SO₂R, -SO₂OR'₁, -SO₂OR'₂ veya benzer gruplar olabilir.

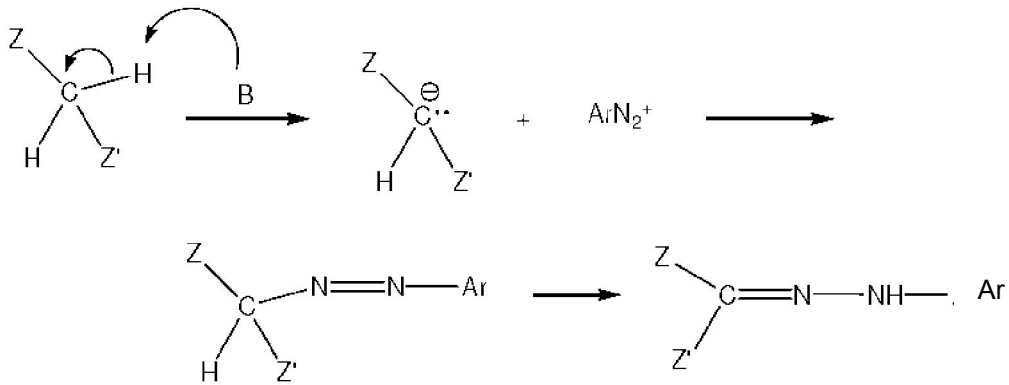
β-ketoesterler, β-diketonlar, β-ketoamidler, malonik ester örnek bileşiklerdir (March,1972).

Reaksiyon genellikle sodyum asetat ile tamponlanmış soğuk sulu çözelti içerisinde gerçekleştirilir, fakat reaksiyon ortamının pH'sı kuvvetli aktive edilmiş metil grupları için düşürülebilir. Sübstitüentlerin (Z ve Z') kenetlenme de aktive edici etkileri azalan sırayla Hünig ve Boes'a göre düzenlenebilir (Patai,1968).

-NO₂ > -CHO > -COCH₃ > -CN > -CO₂Et > -CONH₂ > -COOH > -SO₂CH₃ > -SOCH₃ > -C₆H₅

Değişik β-dikarbonil bileşiklerinin diazonyum bileşiklerine karşı bağıl reaktiviteleri aşağıdaki gibi bulunmuştur:

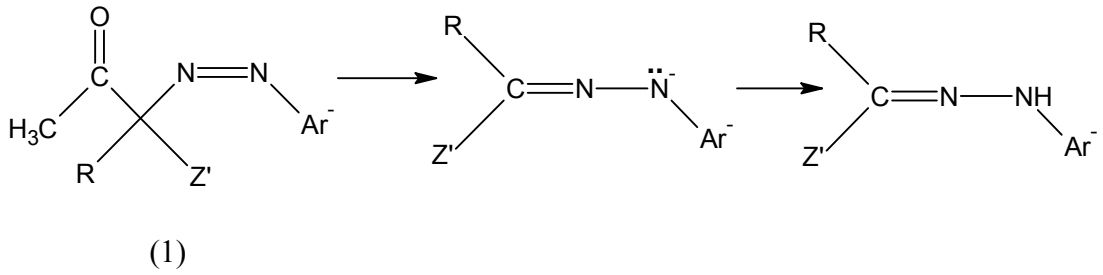
CH₃COCH₂COCH₃ > CH₃COCH₂CO₂Et = CH₃COCH₂CONHPh > CH₂(CO₂Et)₂
Mekanizma muhtemelen basit S_E¹ tipidir.



Şekil 1.75 Alifatik azo bileşiklerinin izomerik hidrazonlara tautomerileri

Azo grubunun bağlı olduğu karbondaki bir hidrojen atomu içeren alifatik azo bileşikler kararsızdır ve bundan dolayı reaksiyonun ürünleri olan izomerik hidrazonlara tautomerize olurlar (March, 1972).

Reaksiyon $Z-CHR-Z'$ yapısında bir bileşik varlığında gerçekleştirildiğinde azo bileşiği, tautomerize olabilecek bir hidrojeni olmadığından, eğer en az bir Z alkil veya karbonil ise, bu grup genellikle ayrılacaktır (March, 1972).

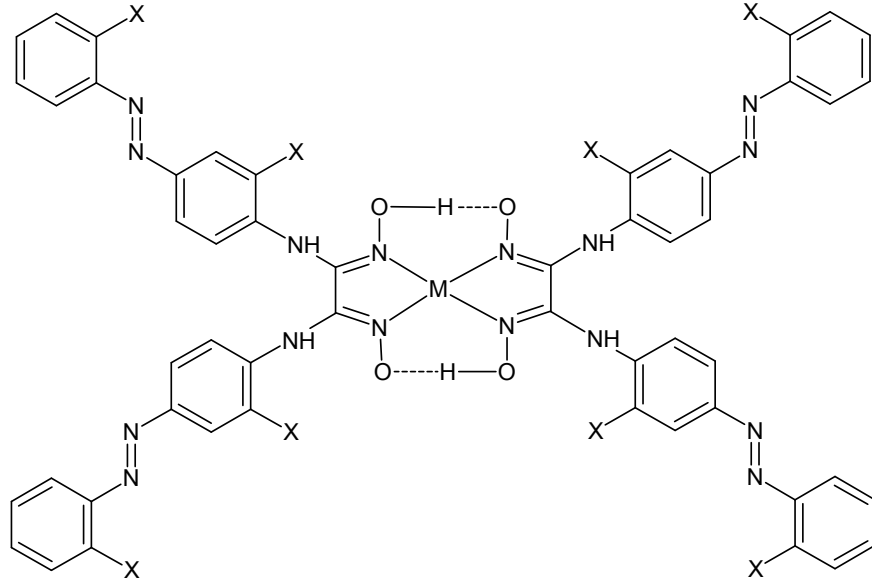


Şekil 1.76 $Z-CHR-Z'$ yapısında bir bileşik varlığında azo bileşiği ayrıcılığı

Ürün bu sebepten de azo bileşiği değil, hidrazondur. Gerçekte (I) benzeri bileşikler, reaksiyonda nadiren izole edilebilirler (March, 1972). Bu durumda baştan sona bütün süreç, Japp-Klingemann reaksiyonu olarak adlandırılır ve bir keton veya karboksilik asitin bir hidrazona dönüşümünü içerir. Alkil veya karboksil grubu var olmadığından alifatik azo bileşiği kararludur (March, 1972).

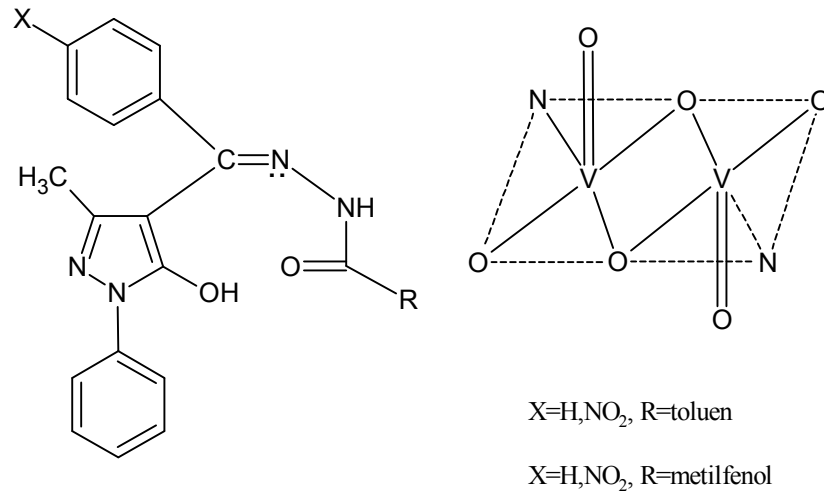
2. KAYNAK ÖZETLERİ

Büyüктаş ve Serin (1994), 4-aminoazobenzen ve 2',3-dimetil-4-aminoazobenzen'i anti-diklorglioksim ile etkileştirerek elde ettikleri iki yeni vic-Dioksim bileşimini izole ettikten sonra Ni(II) ve Cu(II) ile komplekslerini sentezlemişlerdir. vic-Dioksim ligandlarının ve komplekslerinin yapılarının tayininde magnetik susseptibilite, ¹H-NMR, IR, UV-Visible ve atomik absorpsiyon spektroskopisinden yararlanılmıştır.



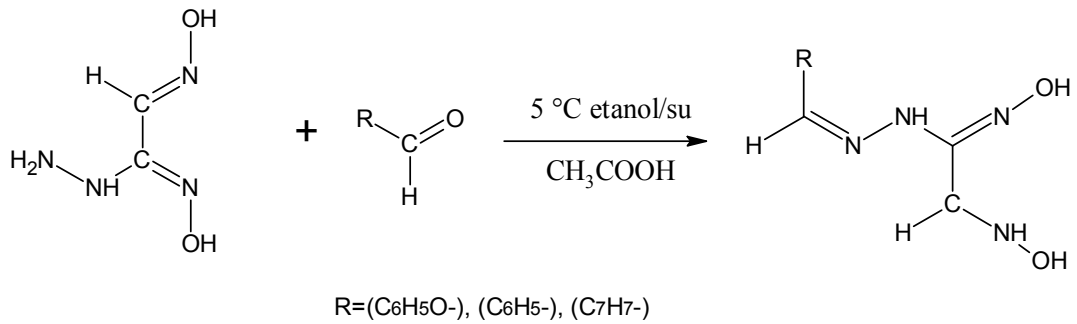
Şekil 2.1 Büyüктаş ve Serin tarafından sentezlenen komplekslerin genel yapısı

Rao ve arkadaşları (1999), normalin altında magnetik momente sahip olan aril hidrazon türevlerinden oksovanadyum binükleer (IV) schiff baz kompleksini sentezlemişlerdir. Sentezlenen kompleks IR, UV-visible, ¹H-NMR spektrumu, magnetik ölçüm ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır.

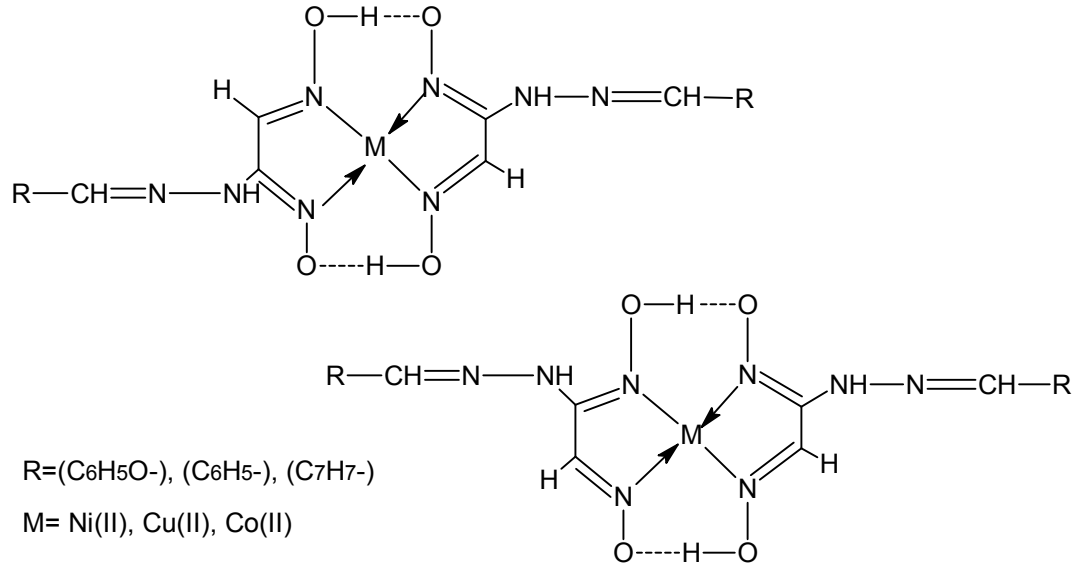


Şekil 2.2 Rao ve arkadaşları tarafından sentezlenen aril hidrazon türevlerinden oksovanadyum binükleer (IV) schiff baz kompleksi

Sarıkavaklı ve arkadaşları (1999), anti-gliksim hidrazinin salisilaldehit, benzaldehit ve 4-metilbenzaldehit ile reaksiyonundan oluşan ligandları sentezlemişler, Ni (II), Cu (II), Co(II) metalleri ile komplekslerini izole etmişlerdir. Bu kompleks bileşiklerin, IR, UV-visible, ¹H-NMR spektrumu, magnetik ölçüm ile yapıları aydınlatılmıştır.

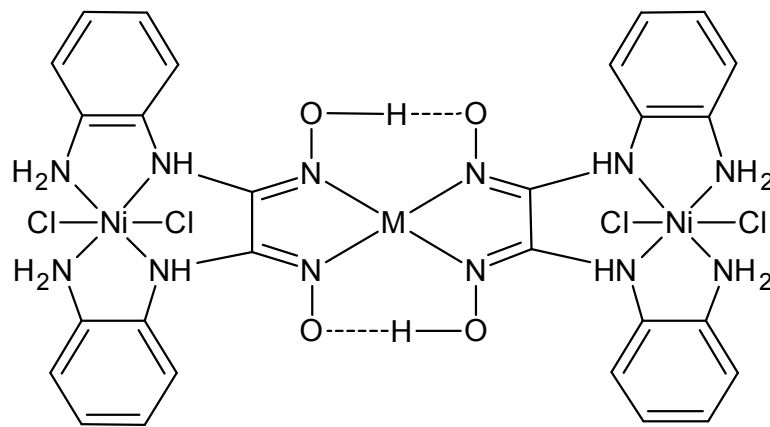


Şekil 2.3 Sarıkavaklı ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandın genel yapısı



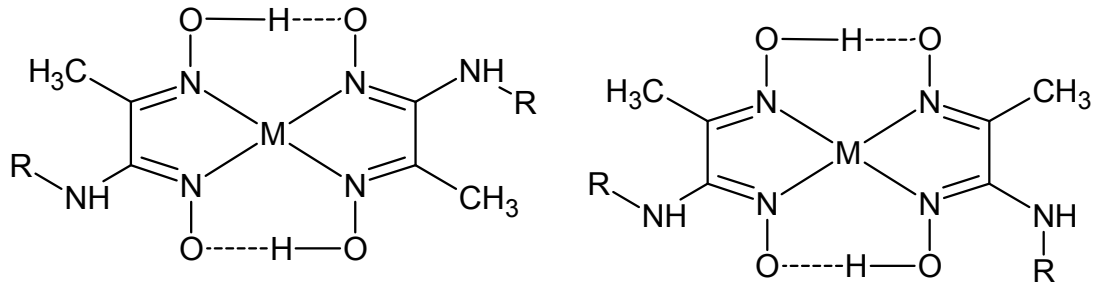
Şekil 2.4 Sarıkavaklı ve arkadaşları tarafından sentezlenen Ni (II), Cu (II), Co(II) komplekslerinin genel yapısı

Kurtoğlu ve Serin (2001), dikloro-[N,N'-bis-(1,2-diaminobenzen)]-nikel(II) ile anti-diklorogliksimin reaksiyonundan di- ve tetraoksim grupları taşıyan dikloro-[N,N-bis(2-aminofenil)diaminogliksim]nikel(II), [Ni(LH₂)Cl₂] ve {dikloro-[5, 6:11, 12-dibenzo- 2, 3, 8, 9 tetra-(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraazasiklododekan]}-nikel(II) bileşiklerini sentezlemişlerdir. [(LH₂)Cl₂] ligandının trinükleer Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini ve [(LH₄)Cl₂] ligandının Ni(II) polinükleer komplekslerini hazırlamışlardır. Oksim bileşiklerinin yapıları elementel analiz, IR, UV-Visible spektral ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır.



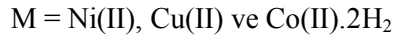
Şekil 2.5 Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen trinükleer komplekslerin genel yapısı

Batı ve arkadaşları (2001), çalışmada klorometilgliksim ve sübstitüe aminlerden üç yeni simetrik olmayan vic-Dioksim ligandı, [N-(4-metoksi-fenil)aminometilgliksim (L_1H_2), N-(5-kloro-2-metoksifenil)amino-metilgliksim (L_2H_2), N-(3-kloro-4-metoksifenil)amino metilgliksim (L_3H_2)] sentezlemiştir. Bu ligandların, Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile mono nükleer komplekslerini izole etmişlerdir. Bu yeni ligandların ve metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, 1H -NMR, IR spektrumu ve magnetik ölçümlere dayanılarak önerilmiştir.



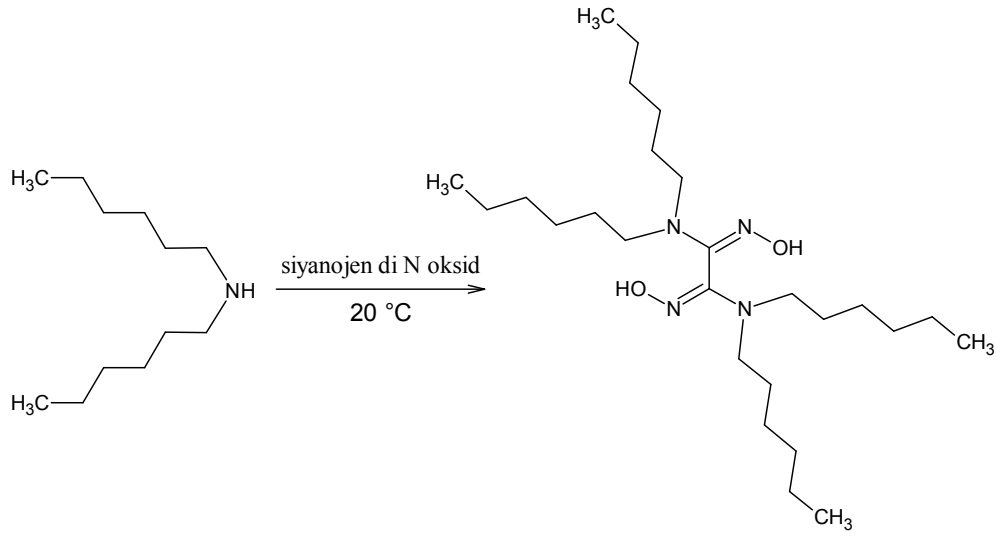
A: trans form

B: cis form

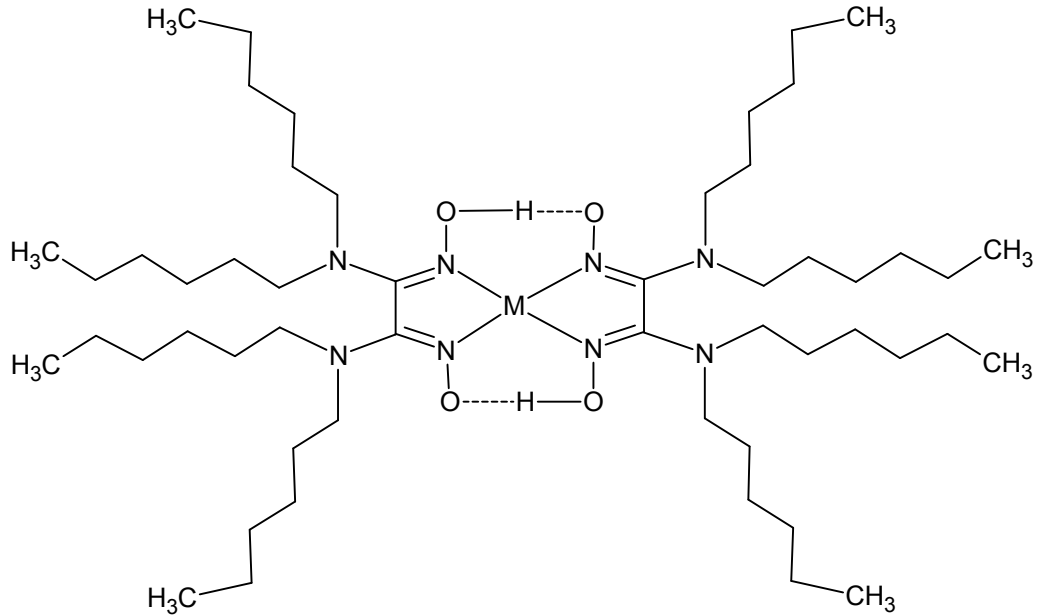


Şekil 2.6 Batı ve arkadaşlarının oluşturdukları Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapısı

Gümüş ve Ahsen (2001), diheksilamin ve siyanojen-di-N-oksit'den 8,9-bis(hidroksiimino)-7,10-diazotetrakosen (H_2L) sentezlemiştir. H_2L 'nin Ni(II) ve Pd(II) ile metal ligand oranı 1:2 şeklinde komplekslerini elde etmişlerdir. Ligand ve metal komplekslerinin yapısı elementel analiz, 1H ve ^{13}C -NMR, IR, MS ve UV-visible spektrumu ile aydınlatılmıştır.



Şekil 2.7 Gümüş ve Ahsen tarafından sentezlenen 8,9-bis(hidroksiimino)-7,10-diazotetradekosen (H_2L) ligandının yapısı

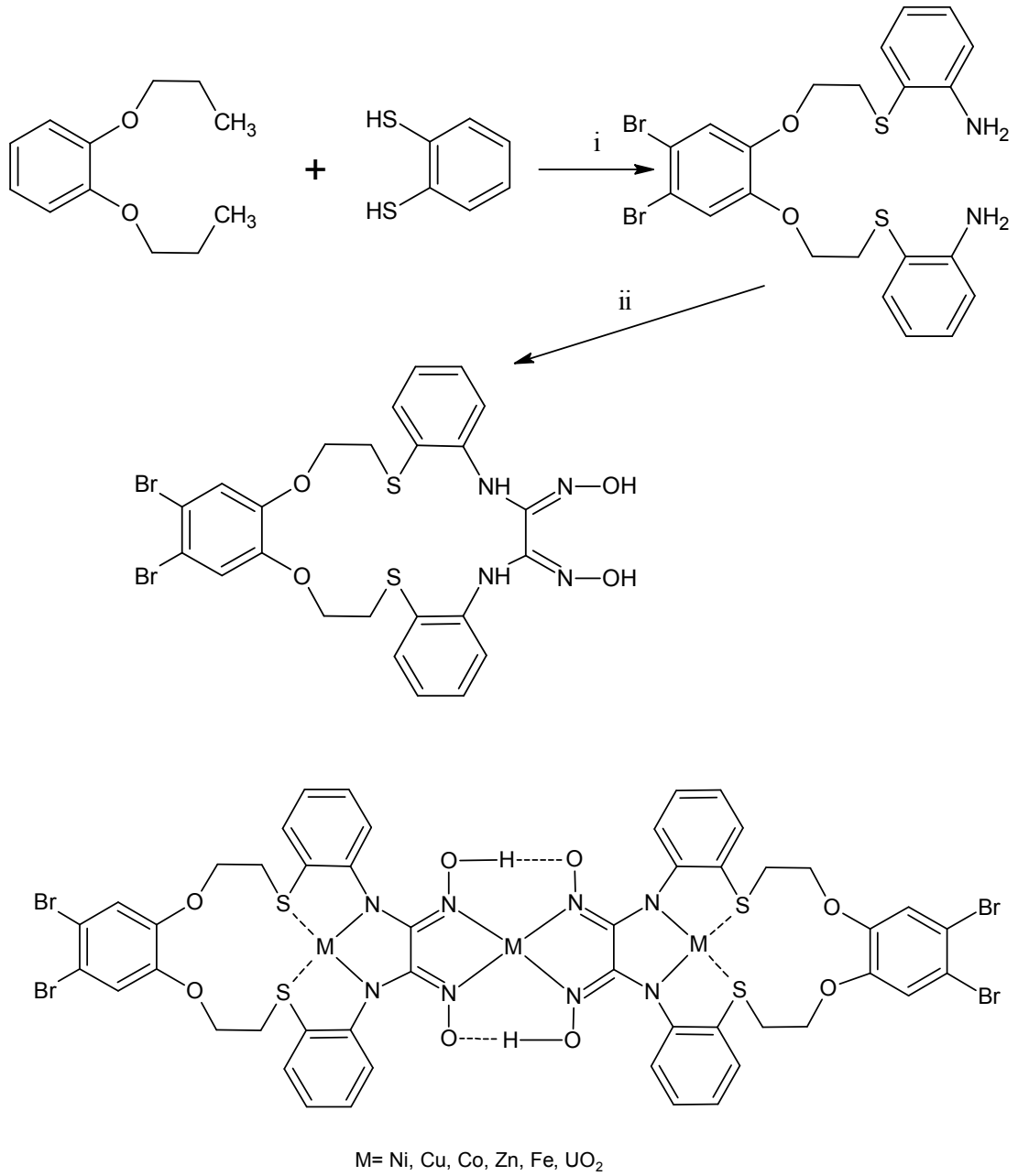


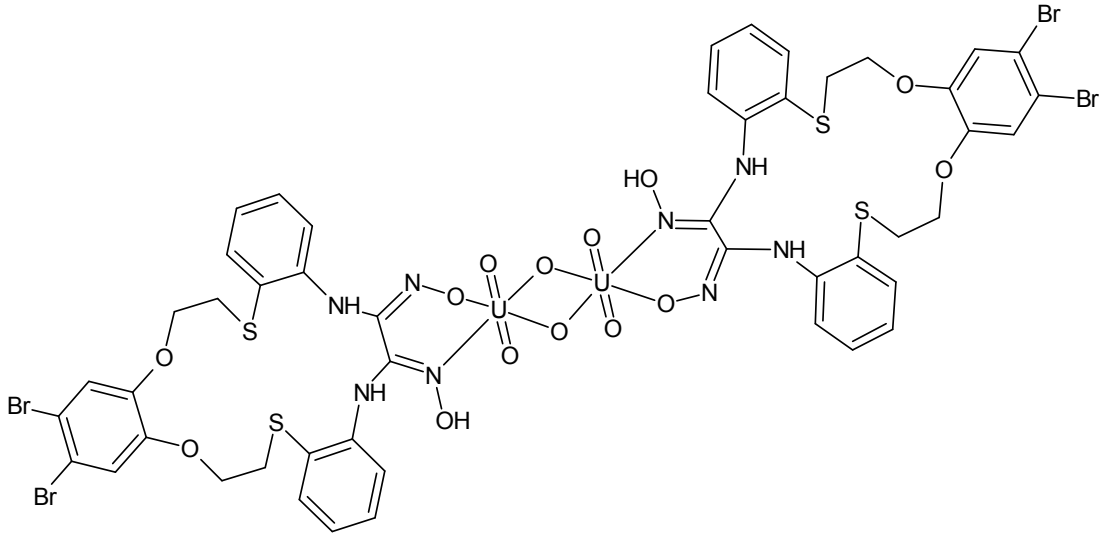
$\text{M}(\text{HL})_2$, $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Pd}(\text{II})$

Şekil 2.8 Gümüş ve Ahsen tarafından sentezlenen (H_2L) ligandının, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Pd}(\text{II})$ komplekslerinin yapısı

Kandaz ve arkadaşları (2001), yeni (E,E) vic-Dioksim ve onun 18 üyeli $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-S}_2$ hetero atom ligandı içeren mono-, di- ve tri- nükleer komplekslerinin

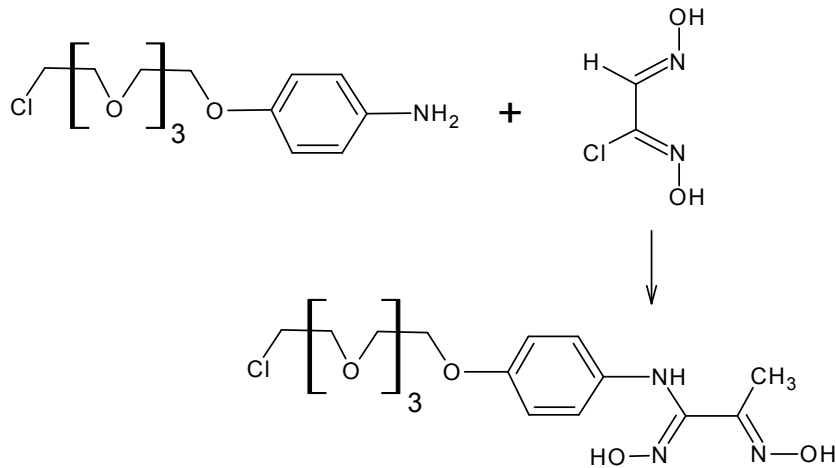
sentezini yapmışlardır. Sentezlenen 18 üyeli ligand LH₄, 1,2-bis(2-aminofenilsülfanylethoksi)-4-5-dibrombenzen ve siyanojen di-N-oksid'in reaksiyonundan sentezlenmiştir. Mononükleer (LH₃)₂M (M=Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Fe(II)), binükleer (LH)₂(UO₂)₂(OH)₂, trinükleer (LH)₂M₃ (M= Cu(II), Co(II)) komplekslerde metal : ligand oranı sırasıyla 1:2, 2:2, 3:2'dir. Sentezlenen bileşikler IR, UV-visible, ¹H-NMR spektrumu ile aydınlatılmıştır.



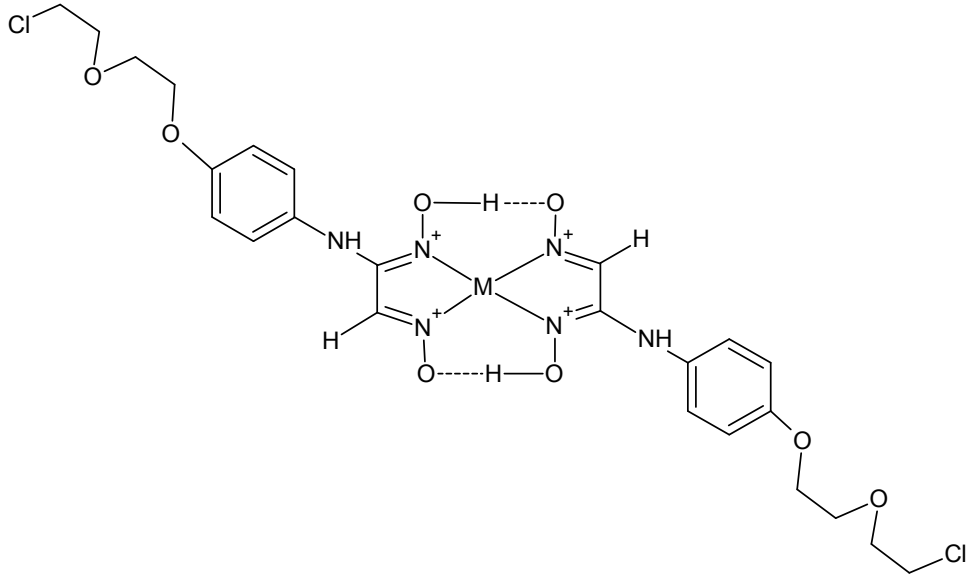


Şekil 2.9 Kandaz ve arkadaşları tarafından sentezlenen LH₄ ligandı, mononükleer (LH₃)₂M, binükleer (LH)₂(UO₂)₂(OH)₂, trinükleer (LH)₂M₃ kompleksleri

Kurtoğlu ve Serin (2002), 1-amino-4-(11-kloro-3,6,9-trioksaendesikloksi)benzen ve monoklor anti-gliksimden etilenoksi grubu içeren yeni bir vic-Dioksim ligandı 4-(11- kloro-3,6,9-trioksaundesikloksi)fenilamino gliksim (LH₂) ve bu ligandın Ni(LH)₂, Cu(LH)₂ ve Co(LH)₂ şeklinde komplekslerini sentezlemiştir. Analitik verilerden yararlanarak kompleksdeki metal ligand oranının 1:2 şeklinde olduğunu bulmuşlardır. Oksim ligandı (LH₂) ve komplekslerinin yapıları, ¹H-NMR, IR, UV-vis ve elementel analiz sonuçları ile açıklanmıştır.



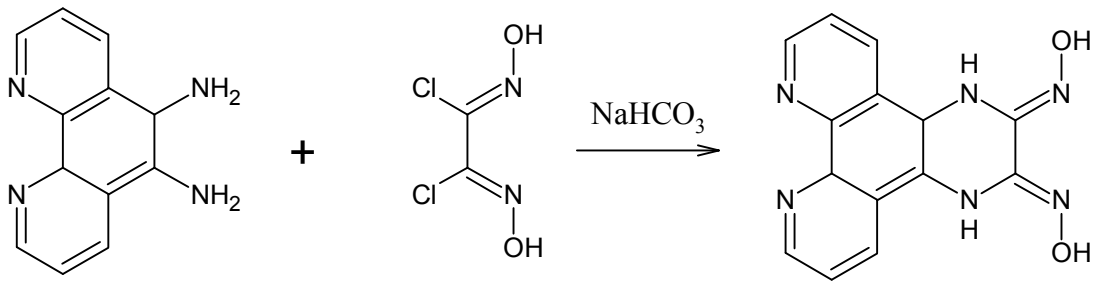
Şekil 2.10 Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen 4-(11-kloro-3.6.9- trioksaundesikloksi) fenilaminoglikosim (LH₂) ligandının yapısı



M = Ni(II), Co(II) ve Cu(II)

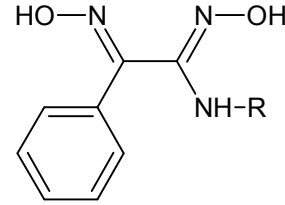
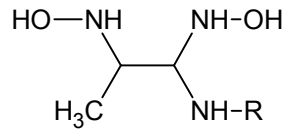
Şekil 2.11 Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen metal komplekslerinin yapısı

Demirhan ve arkadaşları (2002), 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ile anti-diklorgliksim'in reaksiyonundan bir dioksim ligandı olan 1,10-fenantrolin-(5,6-b)-2,3-dihidroksiimino-1,4-diazin sentezlemiştir. Bu ligandın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ile polimerik komplekslerini hazırlamışlardır. Bileşiklerin yapısı IR, ¹H-NMR, elementel analiz ve magnetik ölçümle aydınlatılmıştır. Ligand ve Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri potansiyometrik olarak çalışılmıştır. Metal ligand oranı Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde 1:1 olarak bulunmuştur.



Şekil 2.12 Demirhan ve arkadaşları tarafından sentezlenen 1,10-fenantrolin-(5,6-b)-2,3-dihidroksiimino-1,4-diazin ligandının yapısı

Zülfikaroğlu ve arkadaşları (2003), klorometilgliksim ve klorofenil gliksim'in süstitüe aromatik aminlerden altı yeni vic-Dioksim, N-(3,4-Dimetilfenil) aminometilgliksim (L_1H_2), N-(3-kloro-4-metilfenil)aminometilgliksim (L_2H_2), N-(2,6-Dimetilfenil)aminometilgliksim (L_3H_2), N-(3,4-Dimetilfenil)aminofenilgliksim (L_4H_2), N-(3-kloro-4-metilfenil)aminofenilgliksim (L_5H_2), N-(2,6-Dimetilfenil)aminofenilgliksim (L_6H_2), ligandlarını sentezlemişler ve bu liganların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Bu yeni ligandların ve metal komplekslerinin yapısı IR, UV-visible, 1H -NMR spektrumu, magnetik ölçüm ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır.



L_1H_2 , L_2H_2 , L_3H_2 , L_4H_2 , L_5H_2 , L_6H_2

L_1H_2 = N-(3,4-Dimetilfenil)aminometilgliksim, R = 3,4-Dimetilfenil

L_2H_2 = N-(3-kloro-4-metilfenil)aminometilgliksim, R = 3-Kloro-4-metilfenil

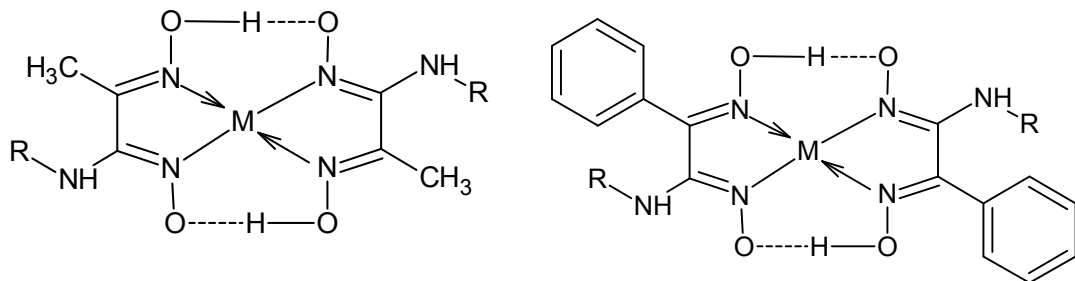
L_3H_2 = N-(2,6-Dimetilfenil)aminometilgliksim, R = 2,6-Dimetilfenil

L_4H_2 = N-(3,4-Dimetilfenil)aminofenilgliksim, R = 3,4-Dimetilfenil

L_5H_2 = N-(3-kloro-4-metilfenil)aminofenilgliksim, R = 3-Kloro-4-metilfenil

L_6H_2 = N-(2,6-Dimetilfenil)aminofenilgliksim, R = 2,6-Dimetilfenil

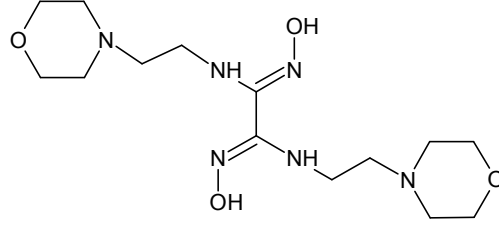
Şekil 2.13 Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların yapısı



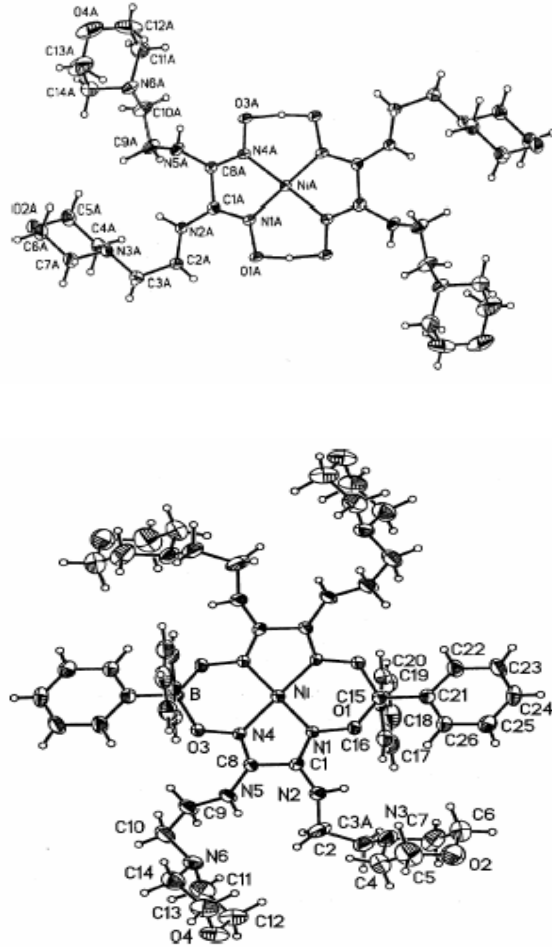
M = Ni(II), Cu(II) ve Co(II),

Şekil 2.14 Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı

Durmuş ve arkadaşları (2003), morfolinle substitüe olmuş yeni vic-Dioksim ligandı N,N'-bis(4-(2-(aminoetil)morfolino)) ve iki Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Kompleksin kristal yapısını X-ışını difraksiyonu ile tanımladılar. Ni(II) komplekslerinde metal-ligand oranı 1:2 ve ligand metalle iki nitrojen atomundan koordinasyona girmiştir. Sentezlenen kompleksler IR, UV-visible, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır.

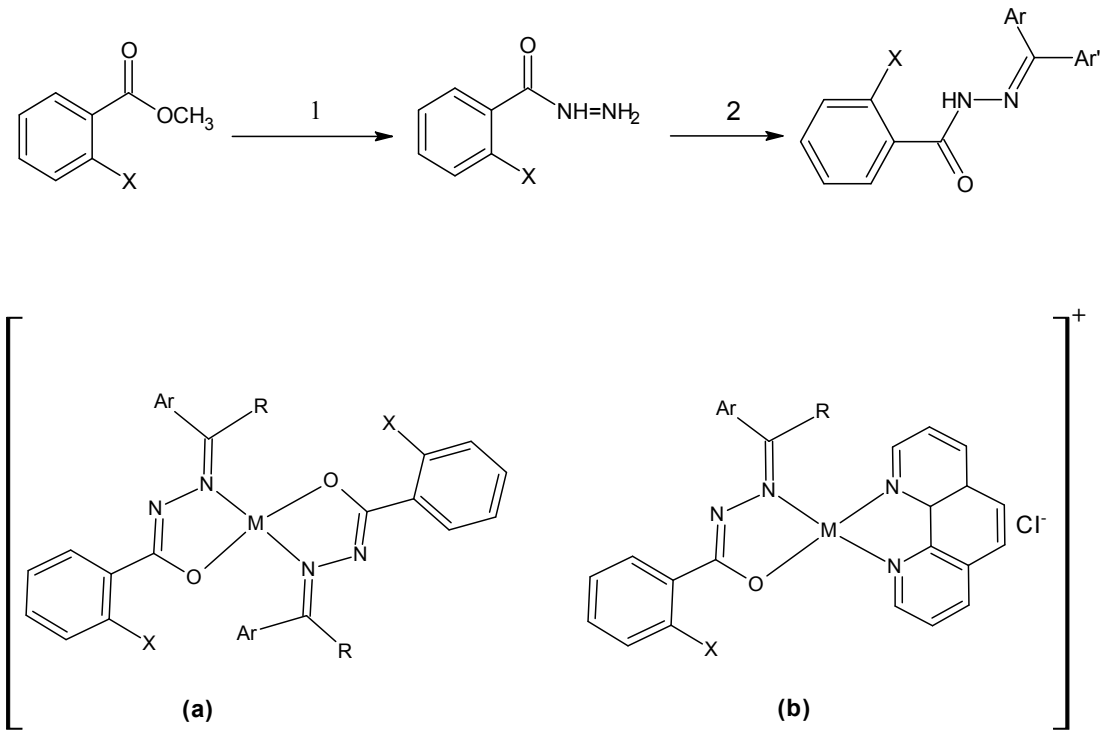


Şekil 2.15 Durmuş ve arkadaşları tarafından sentezlenen vic-Dioksim ligandı



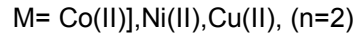
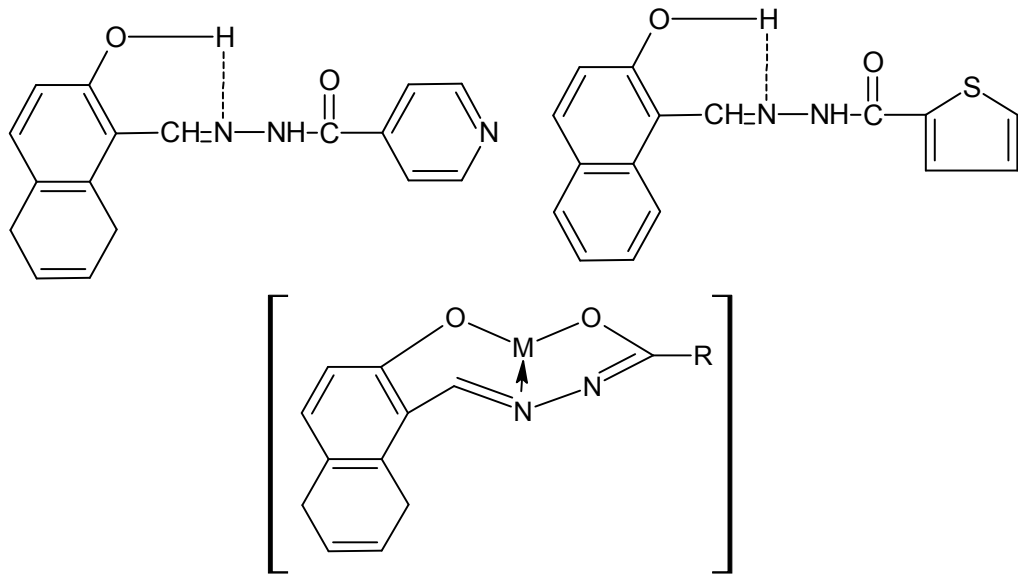
Şekil 2.16 Durmuş ve arkadaşları tarafından sentezlenen Ni(II) kompleksleri

Güp ve Kırkan (2005), iki tip dinükleer bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri iki dişli N_2O_2 donör ligand 1,4-bis(1-antranoil hidrazon etil) benzen (L_1), 1,4-bis(1-salisilolil hidrazon etil) benzen (L_2) ve N,N' iki dişli heterosiklik baz (1,10-fenantrolin) sentezlenmiştir. Metal (II) asetatların ligand ve metanoldaki 1,10-fenantrolin ile reaksiyonundan karışık-ligand dinükleer metal (II) kompleksleri sentezlenmiştir. Koordinasyona enol tautomerik formunda girdiği görülmüştür. Sentezlenen kompleksler, IR, UV-visible, 1H -NMR spektrumu, magnetik ölçüm ile aydınlatılmıştır.



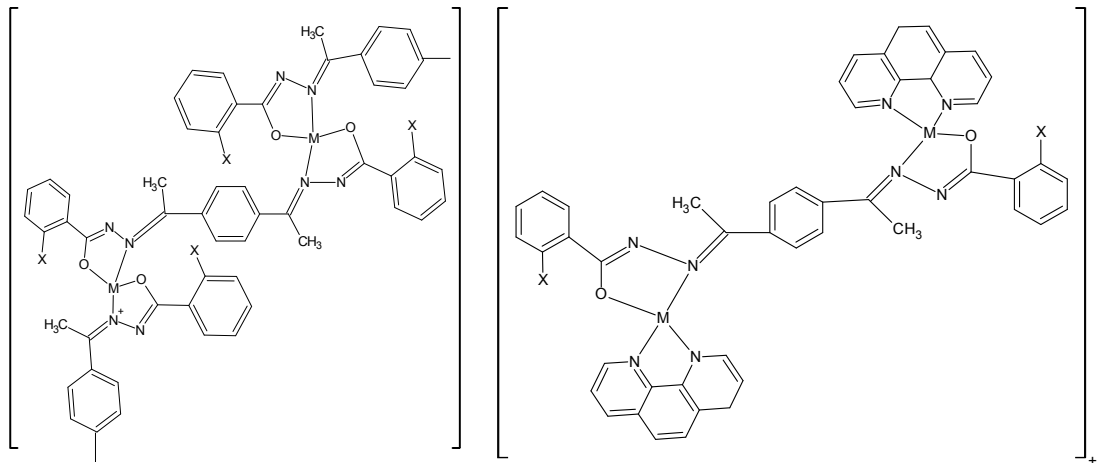
Şekil 2.17 Güp ve Kırkan tarafından sentezlenen ligand ve dinükleer kompleksler

Singh ve Kumar (2005), iki yeni arilhidrazonun nikel(II), kobalt(II) ve bakır(II) ile kompleks bileşikleri sentezlemiş ve IR, UV-visible, 1H -NMR spektrumu, magnetik ölçüm ile yapıları aydınlatılmıştır. Kobalt(II) ve nikel(II) komplekslerinin oktahedral, bakır (II) komplekslerinin kare düzlem geometride olduğu görülmüştür.



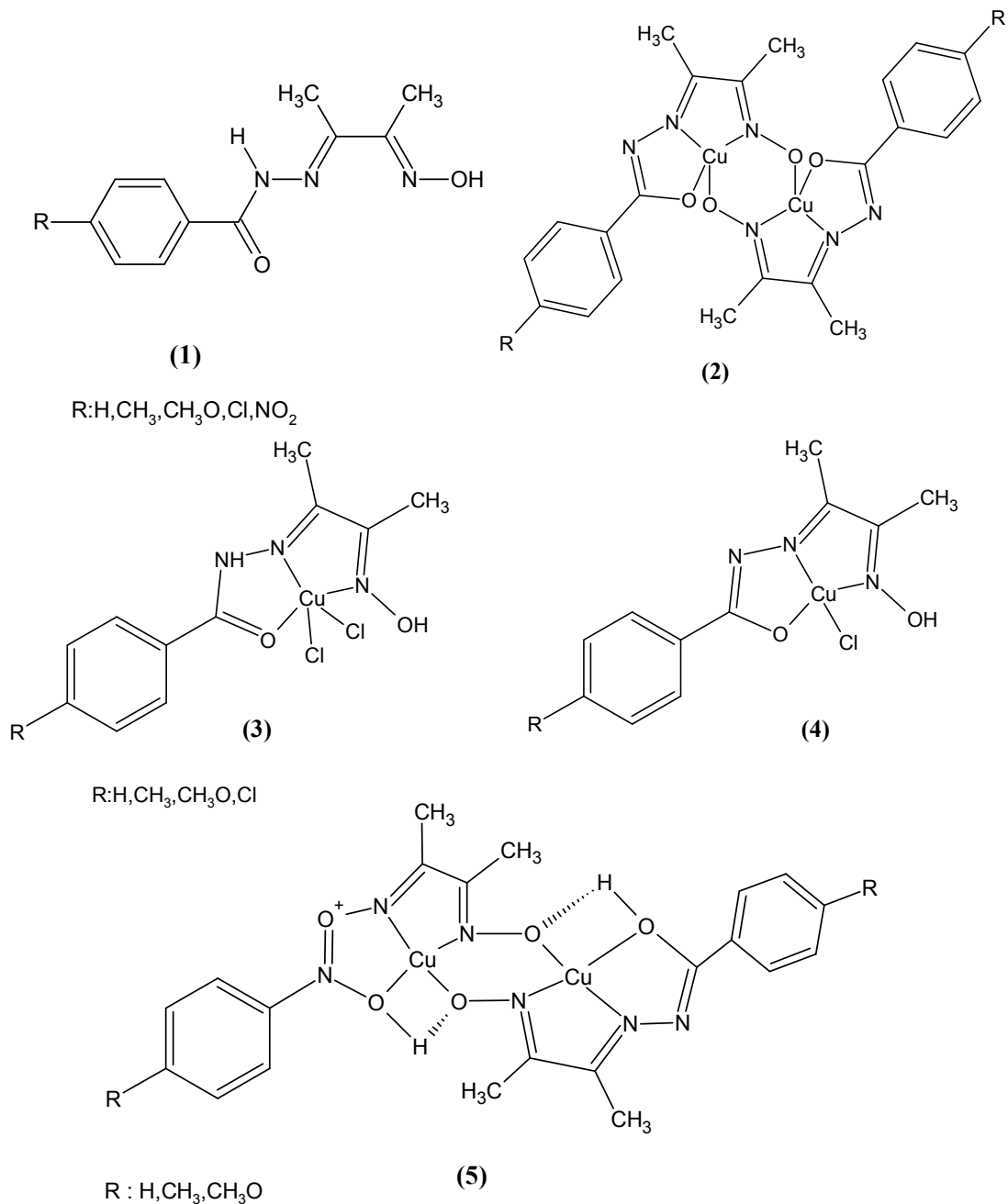
Şekil 2.18 Singh ve Kumar tarafından sentezlenen iki yeni arilhidrazonun nikel(II), kobalt(II) ve bakır(II) ile kompleks bileşikleri

Güp ve Kırkan (2005), hidrazonik ligand ve heterosiklik koligand içeren bakır(II) ve nikel(II) komplekslerini sentezlemiş ve spektroskopik çalışmalarda bulunmuşlardır. IR spektrum verilerine göre, ligandların monobazik iki dişli ligand olarak hareket ettiklerini ve koordinasyonda enol tautomerik formda bulduklarını gözlemlemişlerdir.



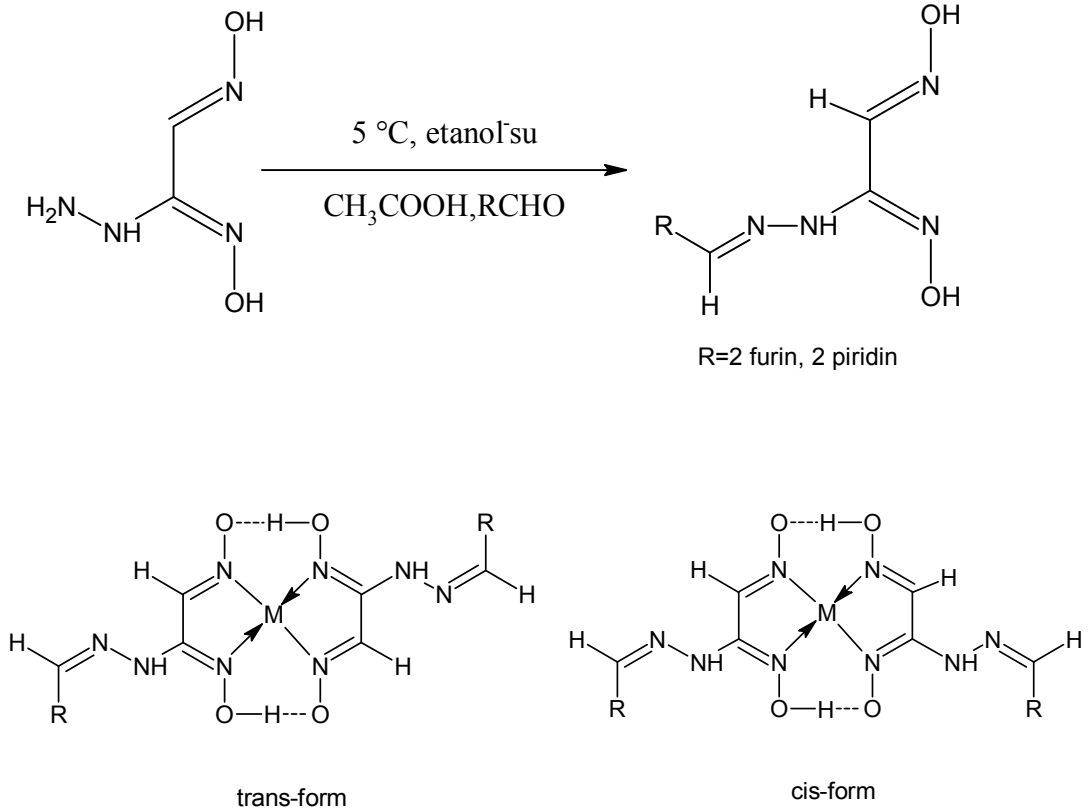
Şekil 2.19 Güp ve Kırkan tarafından sentezlenen hidrazonik ligand ve heterosiklik koligand içeren bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri

Named ve arkadaşları (2005), hidrazonoksim ligandlarından türetilen metal komplekslerinin sentez çalışmalarında bulunmuşlardır. Aril hidrazonoksimlerden, mono ve binükleer bakır (II) kompleksleri sentezlenmiştir. Aril hidrazonoksim ligandları nötral, monoanyonik ve dianyonik O, N, N üç dişli ligandlardır. Bileşiklerinin yapıları elementel analiz, IR, UV-visible spektral ile aydınlatılmıştır.



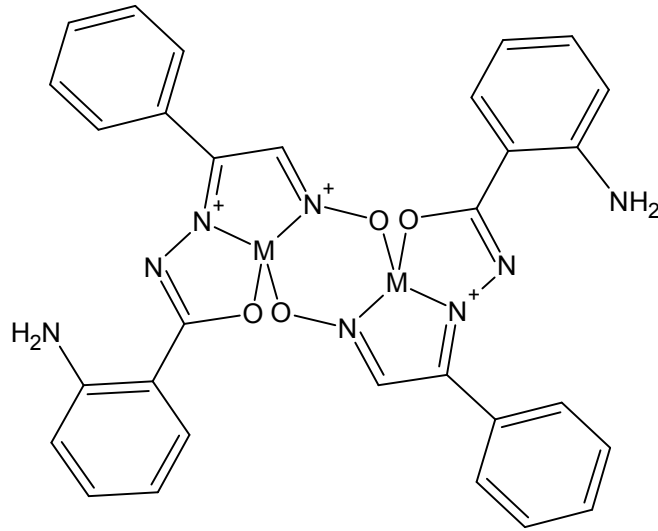
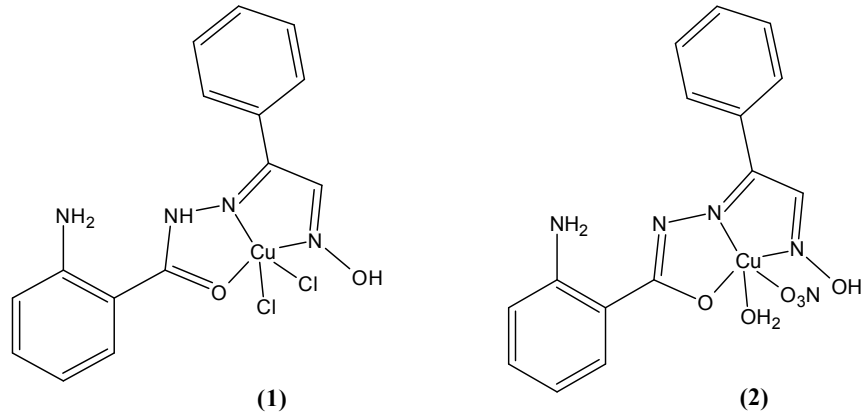
Şekil 2.20 Named ve arkadaşları tarafından sentezlenen hidrazonoksim ligandlarından türetilen metal kompleksleri

Sarıkavaklı ve İrez (2005), üç yeni (anti-gliksim hidrazin, anti-2-pridinaldehitgliksim hidrazon ve anti-2-furankarboksialdehitgliksim hidrazon) vic-Dioksim ligandı ve onların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Mononükleer komplekslerde metal-ligand oranı 1:2'dir. Bileşiklerinin yapıları elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-Visible spektral ile aydınlatılmıştır.



Şekil 2.21 Sarıkavaklı ve İrez tarafından sentezlenen üç yeni vic-Dioksim ligandı ve metal kompleksleri

Güp ve Giziroğlu (2006), izonitrozo asetofenon-2-aminobenzoilhidrazonun metal kompleksleri ve çözücü ekstraksiyon özellikleri incelemiştir. Bu kompleks bileşiklerin, IR, UV-visible, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, magnetik ölçüm ile yapıları aydınlatılmıştır. IR spektrum verilerine göre ligandların koordinasyonda nötral, monoanyonik ve dianyonik davrandığı görülmüştür.

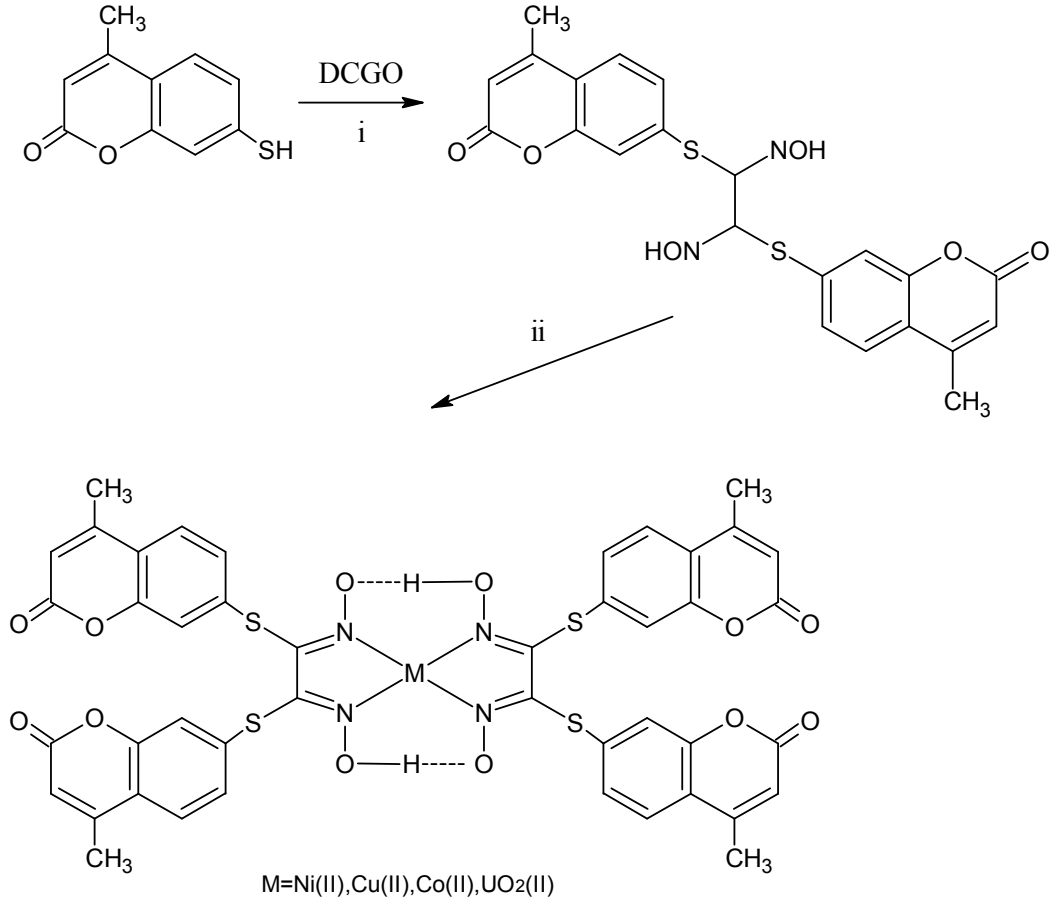


(3) M: Cu^{II}; (4) M: Ni^{II}

Şekil 2.22 Güp ve Giziroğlu tarafından sentezlenen metal kompleksleri

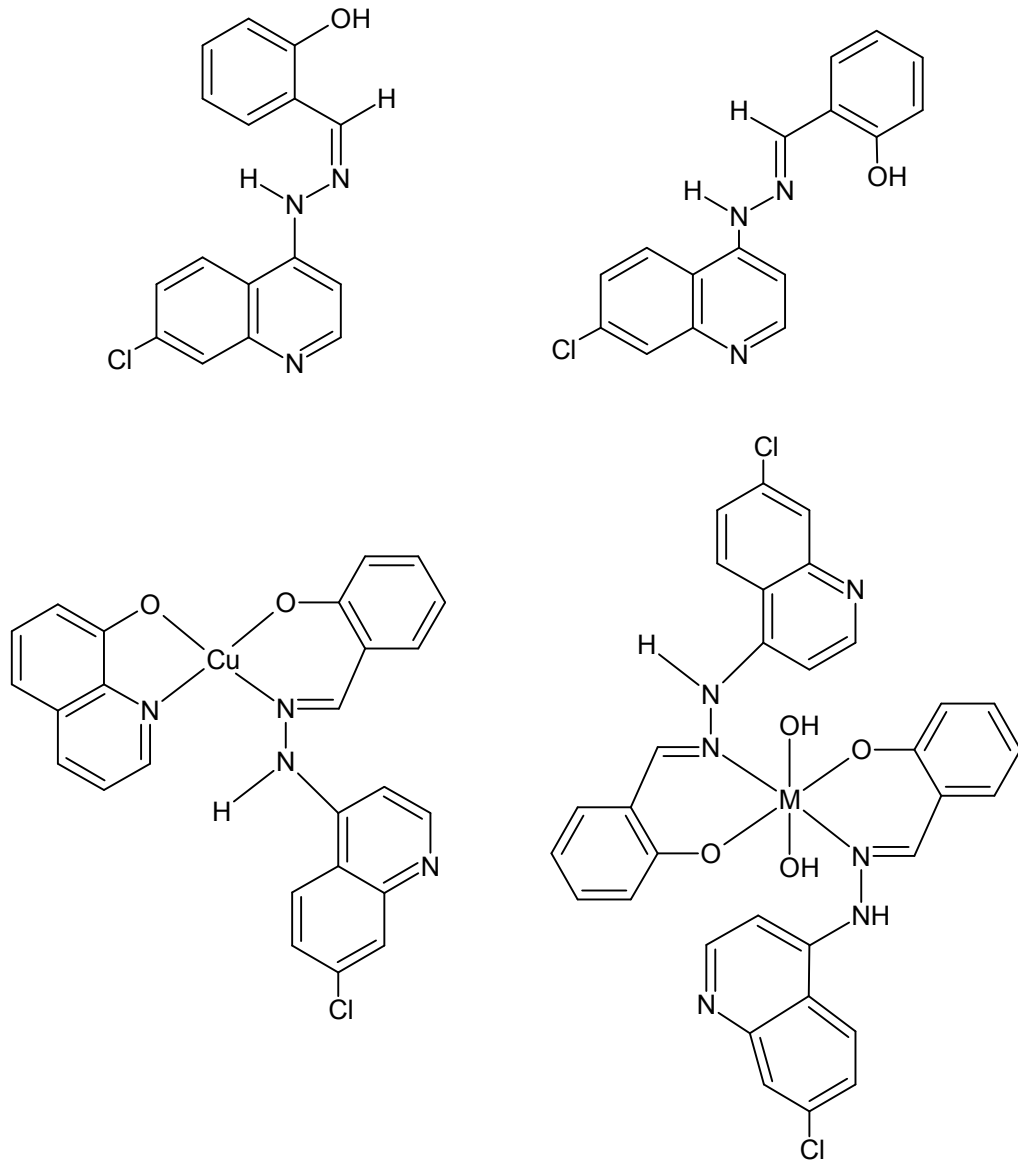
Özer ve arkadaşları (2006), fonksiyonel grubu kumarin olan, S-S-bis(4-metilkumarin)-ditiyogliksim (LH₂) ligandı ve onun çözünebilir mono ve dinükleer kompleksleri rapor edilmiştir.(M; Ni(II), Co(II), Cu(II), UO₂(II)) Kompleksin floresans özelliğinin hem yüksek polariteye hem de protik karakterli çözücü kullanımına bağlıdır. Mononükleer (LH₂)M (M=Ni, Cu ve Co) ve homonükleer (LH₂)(UO₂)₂(OH)₂ kompleksleri sırasıyla 1:2 ve 2:2 metal: ligand oranıyla elde

edilmiş, sentezlenen bileşikler IR, UV-visible, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, magnetik ölçüm ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır.



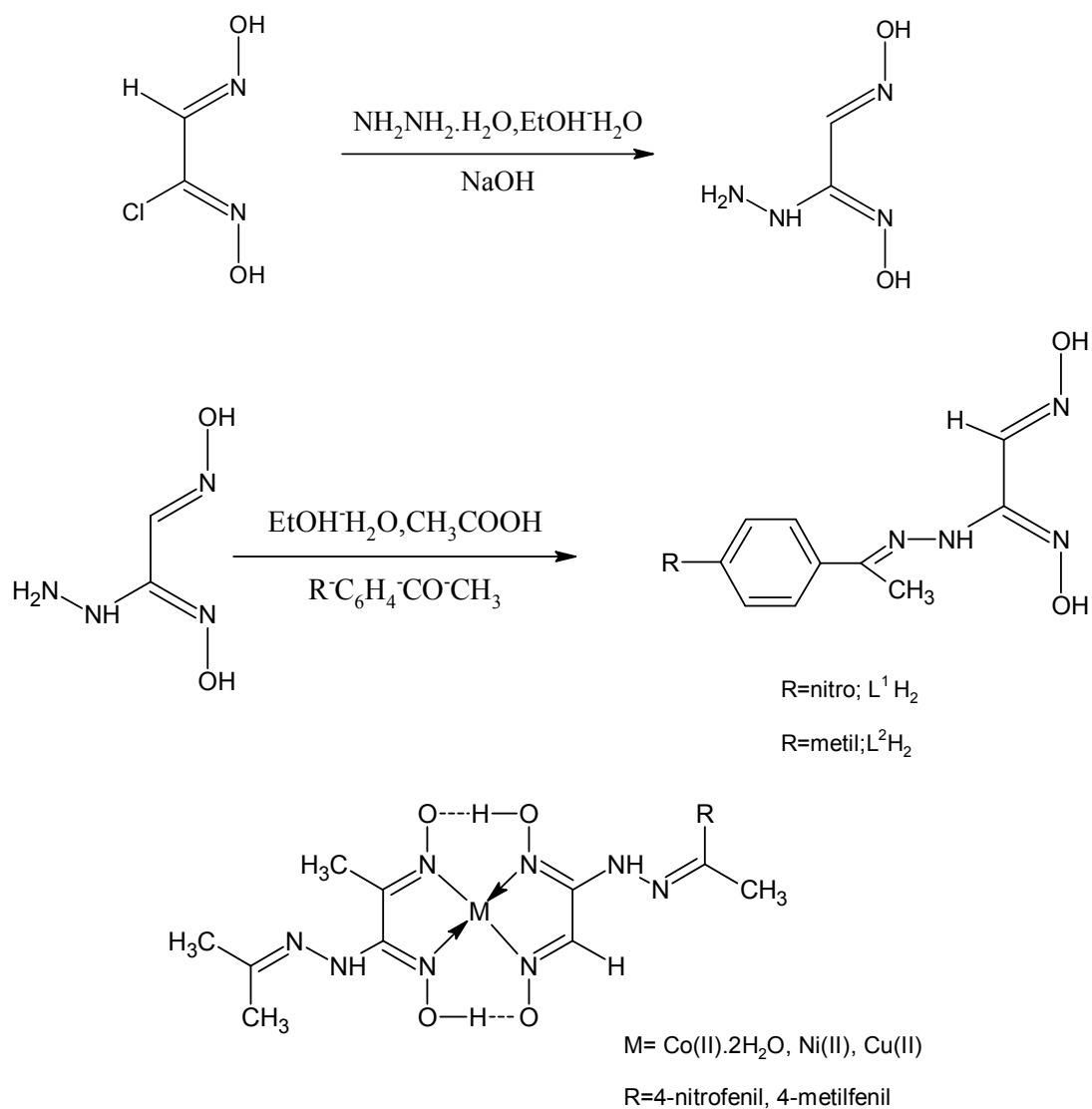
Şekil 2.23 Özer ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand, mono- ve di- nükleer kompleksleri

El-behery ve El-Twigry (2007), 7-kloro-4-hidrozinonolin'den türetilen hidrazon yeni schiff bazı ligandı ile bunun mononükleer UO₂ (II), Fe (II), Co (II), Ni (II) ve Cu (II) ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligandın monoprotik iki dişli ligand olarak davrandığını görmüşlerdir. Spektroskopik yöntemlerle bu komplekslerin yapıları aydınlatılmış ve bütün komplekslerin oktahedral yapıda olduğu ayrıca Cu (II)'nin kare düzlem, Ni (II)'nin tetrahedral ve UO₂(II) komplekslerinin ise pentagonal bi piramidal geometride bulunabileceklerini görmüşlerdir.



Şekil 2.24 El-behery ve El-Twigry tarafından sentezlenen hidrazon yeni schiff bazı ligandı ve kompleksleri

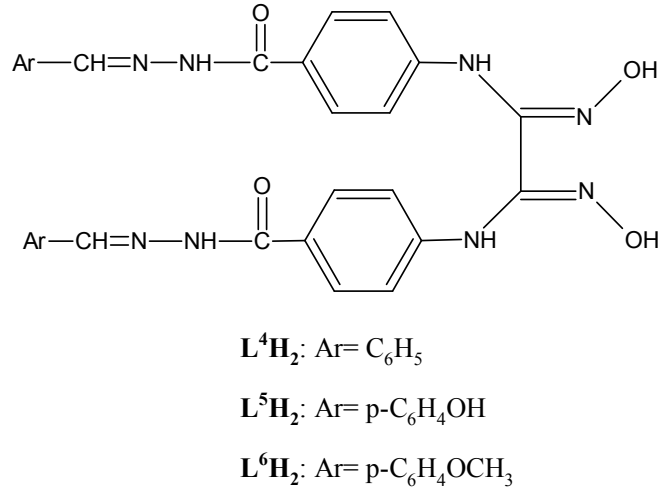
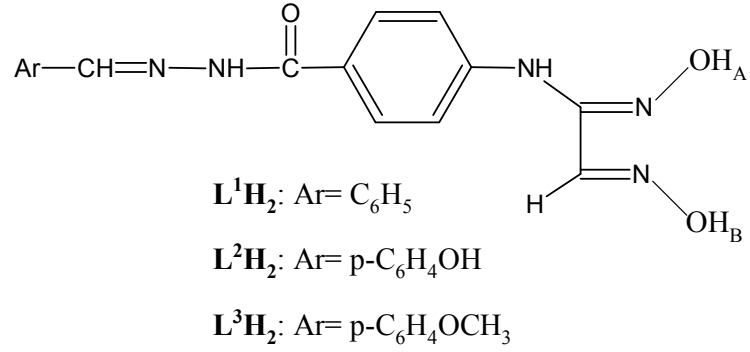
Babahan ve arkadaşları (2006), tarafından sentezlenen hidrazon gruplu iki yeni vic-Dioksim Cu(II) kompleksler için karedüzlem, Zn(II) kompleksi için ise tetrahedral yapıda olduğu düşünülür. Bu kompleks bileşiklerin, IR, UV-visible, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, magnetik ölçüm ile yapıları aydınlatılmıştır ve onların geçiş metalleri (Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II)) sentezlenmiştir. Mononükleer kompleksler için ((LH)₂M)) metal-ligand oranı 1:2, ((LH)M) formu için ise metal-ligand oranı 1:1'dir. Ligandın Co(II) kompleksi için oktahedral, Ni(II) ve Cu(II) kompleksler için karedüzlem, Zn(II) kompleksi için ise tetrahedral yapıda olduğu düşünülür.



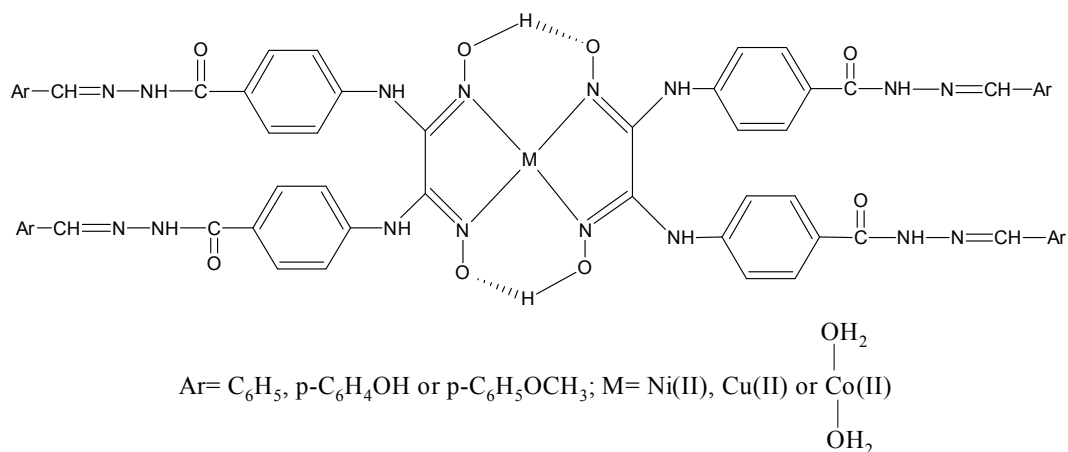
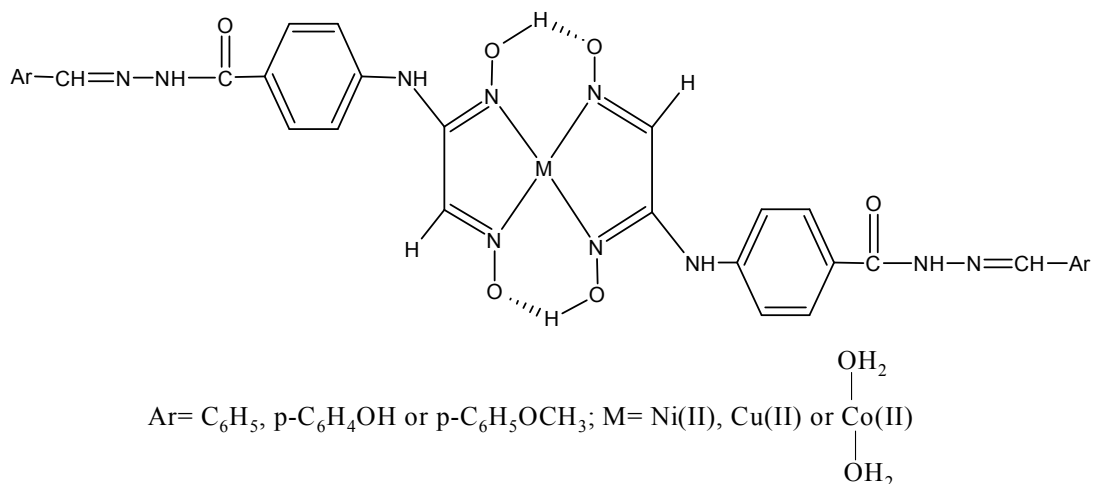
Şekil 2.25 Babahan ve arkadaşları tarafından sentezlenen hidrazon gruplu iki yeni vic-Dioksim ve metal kompleksleri

Güp ve arkadaşları (2006), vic-Dioksim p-aminobenzoik hidrazit ile altı farklı arilhidrazon türevleri ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile kompleksleri

sentezlemişlerdir. Komplekslerde metal-ligand oranı 1.2'dir. Ligand ve komplekslerin, IR, UV-visible, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, katı-sıvı ekstraksiyonu ile yapıları aydınlatılmıştır.

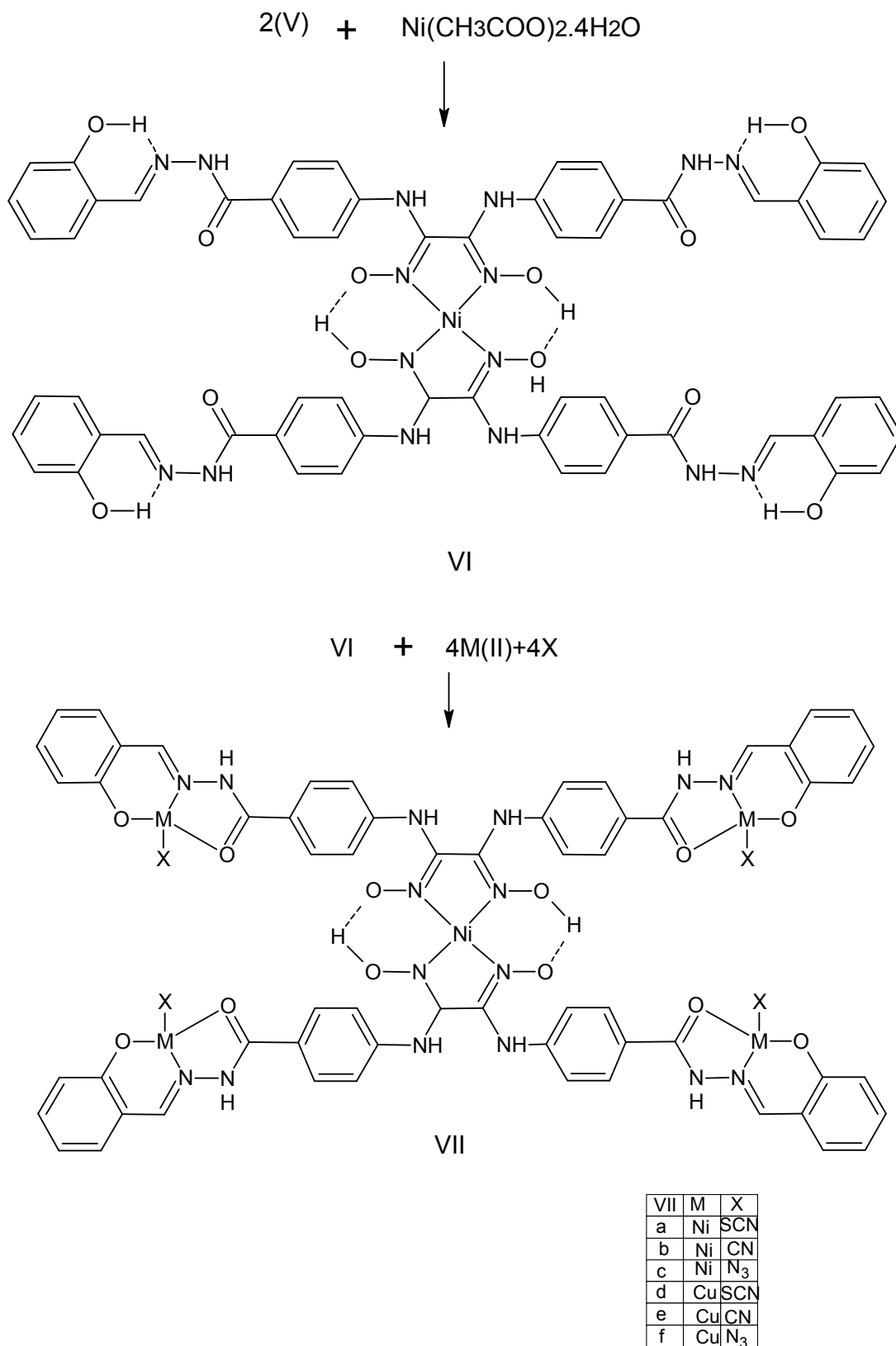


Şekil 2.26 Güp ve arkadaşları tarafından sentezlenen arilhidrazon türevleri



Şekil 2.27 Güp ve arkadaşları tarafından sentezlenen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri

Güp ve arkadaşları (2007), yeni simetrikal vic-Dioksim ligandını, anti-dikloroglioksim, salisilaldehit, 4-aminobenzalhidrazon ile reaksiyonundan elde etmişlerdir. Ligand Ni(II) tuzu ile mono- ve homo- pentanükleer kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu kompleks bileşiklerin, IR, UV-visible, ¹H-NMR spektrumu, magnetik ölçüm ile yapıları aydınlatılmıştır.



Şekil 2.28 Güp ve arkadaşları tarafından sentezlenen vic-Dioksim ligandı, mono- ve homopentanonükleer kompleksleri

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak kullanılan amphi- ve anti- klorogliksim (Raper 1985 ; Hüseyinzade, 1990 ; Karadeniz ve Bekaroğlu 1983) literatürlerde belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Riedel firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler de laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrofometresi: IR Spectra (Varian 900), ADÜ-Adnan Menderes Üniversitesi Merkez Laboratuvarı, AYDIN.

¹H NMR Spektroskopisi: 400-Mhz spektrometer, TÜBİTAK-Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı, ANKARA.

Elemental Analiz: TÜBİTAK- Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı, ANKARA.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi SMP-20, ADÜ-Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, AYDIN

Magnetik Susseptibilite Cihazı: TÜBİTAK- Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı, ANKARA.

3.2. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Hidrazinler, hidrazonlar ve mono- ve di- oksimler üzerine çalışmalar oldukça fazladır. Ancak, hidrazinlerin vic-Dioksimlerle türevlerinin literatürde çok az sayıda yer aldığı görülmüştür.

Bilindiği gibi gerek glioksimhidrazon türevleri gerekse hidrazin ve hidrazon türevleri günümüzde birçok hastalığın tedavisinde, aktif olarak kullanılmaktadır. Amacımız antibiyotiklerin bakterilere karşı hassaslıklarını kaybettikleri bir devrede, bakterilere karşı hassas olan maddeleri üretmek, bu konuda yapılan çalışmalara katkıda bulunmaktır.

Bu çalışmada anti-kloroglioksimin, -5 °C'de bazik ortamda hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu anti-glioksimhidrazin [(1Z,2E)-2-(hidroksimino) etanhidroksihidrazid] (GH₂) (Sarıkavaklı ve İrez, 2005) sentezlendi ve bu maddenin (GH₂) bazı aldehit ve ketonlarla vic-Dioksimli hidrazonlar elde edildi.

Literatürde rastlanmayan bu hidrazonlar, [alkol-su sisteminde, 0-5 °C ve 1:1 oranında] aldehit ve ketonlarla reaksiyonu sonucunda sentezlendi. Sentezlenen bu hidrazonlar aşağıda verilmiştir.

anti-Glioksimhidrazin [(1Z,2E)-2-(hidroksimino) etan hidroksi hidrazid] (GH₂) (Sarıkavaklı ve İrez, 2005)

(1E,2E)-2-(hidroksiimino) -N'- [(1E)-2-okso-2-feniletilen] etanhidroksihidrazid (FMGH₂)

(1E,2E)-2-(hidroksiimino) -N'- [(E)-(4-hidroksifenil)metilen] etanhidroksihidrazid (HAGH₂)

(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)- N'- [(1Z)-2-(4-metilfenil)etilen] etanhidroksihidrazid (MAGH₂)

Sentezlenen ligandların yapılarının aydınlatılmasında, $^1\text{H-NMR}$, IR, magnetik susseptibilite ölçümleri ve elementel analiz tekniklerinden faydalanılmıştır.

3.3. DENEL BÖLÜM

Bu çalışmada, sentezlenen ligandların bazı fiziksel özellikleri, karakteristik IR spektrumları, magnetik susseptibilite ölçümleri, elementel analizleri ve ligandların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları "5.4 İlgili Çizelgeler" kısmında verilmiştir.

3.3.1. Ligandların Sentezi

3.3.1.1. anti-Glioksimhidrazin[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)etan hidroksi hidrazid] (GH₂)

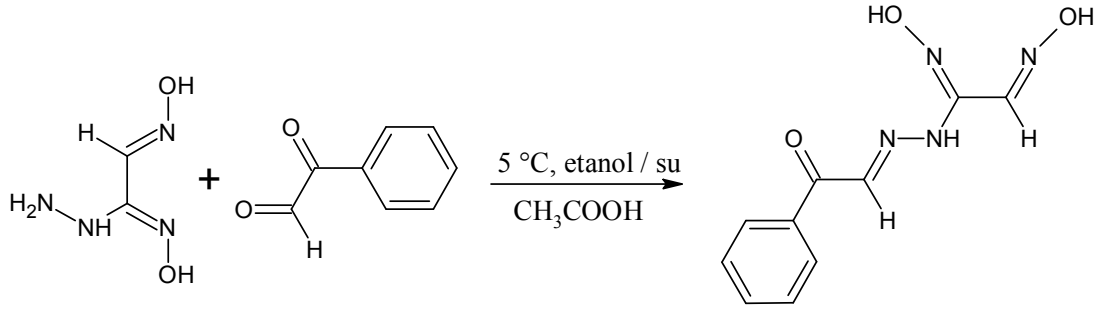
[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)etanhidroksihidrazid] (GH₂) literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. (Sarıkavaklı ve İrez, 2005)

3.3.1.2. (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-[(1E)-2-okso-2-feniletilen]etanhidroksi hidrazid (FMGH₂)

1×10^{-2} mol (1.55 g) (GH₂) 5 mL suda çözüldükten sonra bu çözelti üzerine 3-5 damla asetik asit ilave edilerek, GH₂'nin tamamen çözünmesi sağlanır. Bu çözelti 5 $^{\circ}\text{C}$ 'a kadar soğutulur. Bu soğuk çözelti üzerine yine 5 $^{\circ}\text{C}$ 'a kadar soğutulmuş olan 1×10^{-2} mol (1.76 g) fenilglioksal-monohidrat'ın 5 mL etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ve çeker ocakta damla damla sürekli karıştırılarak ilave edilir. Çözeltinin tamamı ilave edildikten sonra oda şartlarında 30 dakika daha karıştırılır. Daha sonra çöken sarı renkli madde süzülür, su ile yıkanır ve vakumda kurutulur.

Erime noktası; 127 $^{\circ}\text{C}$, verim; %77 (1.55 g)

Sentezlenen bu madde; etanol, DMF, DMSO'de çözünmektedir.



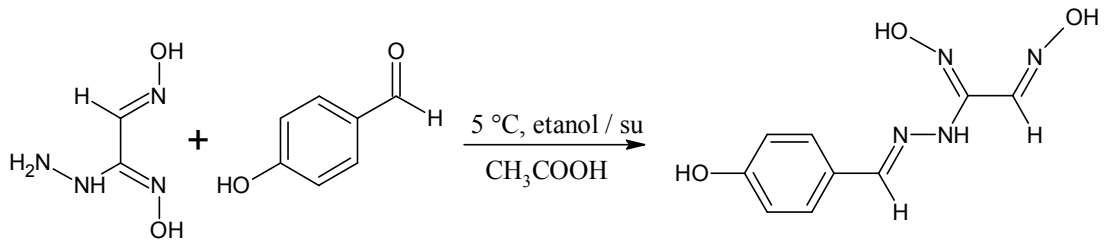
Şekil 3.1 (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-[(1E)-2-okso-2-feniletilen]etan hidroksihidrazid (FMGH₂) sentez

3.3.1.3. (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-[(E)-(4-hidroksifenil)metilen]etanhidroksi hidrazid (HAGH₂)

8×10^{-3} mol (1.00 g) (GH₂) 5 mL suda çözüldükten sonra bu çözelti üzerine 3-5 damla asetik asit ilave edilerek, GH₂'nin tamamen çözünmesi sağlanır. Bu çözelti üzerine, 8×10^{-3} mol (1.04 g) taze destillenmiş 4-hidroksibenzaldehit'in 5 mL etanoldeki çözeltisi 5 °C'da damla damla ve sürekli karıştırılarak ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra oda şartlarında 30 dakika daha karıştırılır, çöken sarı renkli madde süzülür, su ile yıkanır ve vakumda kurutulur.

Erime noktası 116 °C, verim; %56 (1.00 g)

Sentezlenen bu madde; etanol, aseton, DMF ve DMSO'de çok çözünmektedir.



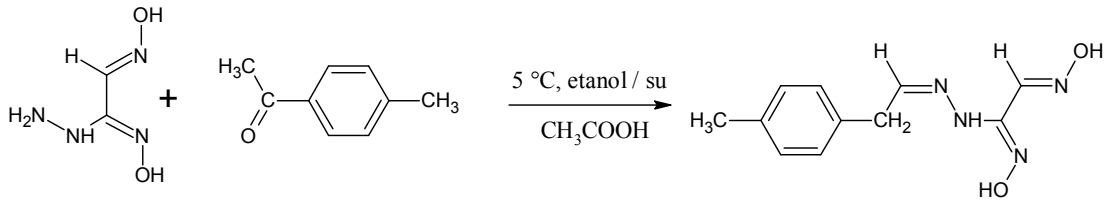
Şekil 3.2 (1E,2E)-2-(hidroksiimino)- N'-[(E)-(4-hidroksifenil)metilen]etanhidroksi hidrazid (HAGH₂) sentezi

3.3.1.4. (1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-[(1Z)-2-(4-metilfenil)etilen]etanhidroksi hidrazid (MAGH₂)

8×10^{-3} mol (1.00 g) (GH₂) 5 mL suda çözüldükten sonra bu çözelti üzerine 3-5 damla asetik asit ilave edilerek, GH₂'nin tamamen çözünmesi sağlanır. Bu çözelti üzerine, 8×10^{-3} mol (1.00 g) taze destillenmiş 4-metilasetofenon'un 5 mL etanoldeki çözeltisi 5 °C'da damla damla ve sürekli karıştırılarak ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra oda şartlarında 30 dakika daha karıştırılır, çöken krem renkli madde süzülür, su ile yıkanır ve vakumda kurutulur.

Erime noktası 106 °C, verim; %63 (1.00 g).

Sentezlenen bu madde; etanol, aseton, DMF ve DMSO'de çok çözünmektedir.



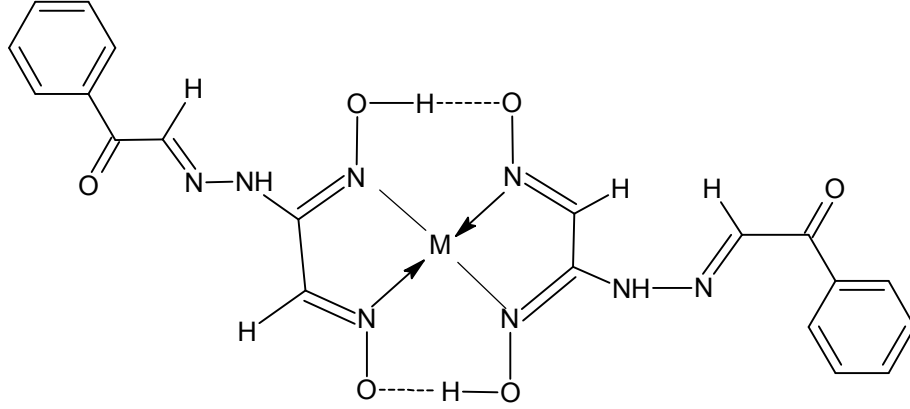
Şekil 3.3 (1Z,2E)-2-(hidroksiimino)- N'- [(1Z)-2-(4-metilfenil)etilen] etanhidroksi hidrazid (MAGH₂) sentezi

3.3.2. Komplekslerin Sentezi

3.3.2.1. (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-[(1E)-2-okso-2-feniletilen]etanhidroksi hidrazid (FMGH₂) ligandının kompleksleri

100ml'lik üç behere 3.81×10^{-4} mol (0.1g) (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-[(1E)-2-okso-2-feniletilen]etanhidroksi hidrazid (FMGH₂) ligandı alınır, sıcak alkolde çözülür. 100ml'lik üç ayrı behere sırasıyla 1.91×10^{-4} mol (0.045 g) NiCl₂·6H₂O, 1.91×10^{-4} mol (0.033 g) CuCl₂·2H₂O, 1.91×10^{-4} mol (0.045g) CoCl₂·6H₂O alınır ve 10 ml saf suda çözünür. Alkolde çözülen FMGH₂ ligandı damla damla Ni(II), Cu(II) ve Co(II) tuzlarına eklenir. Seyreltik 0.1N NaOH çözeltisi hazırlanır. Çözeltilerin

pH'ı 6 olana kadar NaOH çözeltisi damla damla eklenir. Bu çözeltiler 2 saat manyetik karıştırıcı üzerinde 80 °C de karıştırılır. 4-5 saat su banyosunda 40 °C de bekletilir. Sıcak çözeltiler süzülür ve suyla yıkanır. Çökelekler oda koşullarında kurutulur.

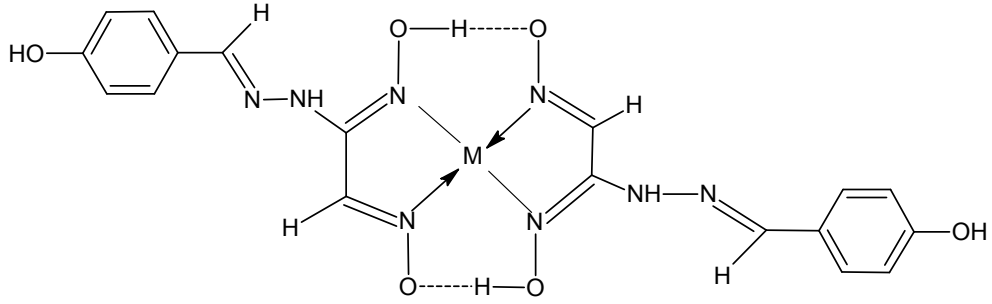


M: Ni(II), Cu(II), Co(II)

Şekil 3.4 (1E,2E)-2- (hidroksiimino)- N'-[(1E)-2-okso-2-feniletilen] etanhidroksi hidrazid (FMGH₂) ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapısı

3.3.2.2. (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-[(E)-(4-hidroksifenil)metilen]etanhidroksi hidrazid (HAGH₂) ligandının kompleksleri

100ml'lik üç behere 3.99×10^{-4} mol (0.1g) (1E,2E)-2-(hidroksiimino)- N'-[(E)-(4-hidroksifenil)metilen]etanhidroksi hidrazid (HAGH₂) ligandı alınır, sıcak alkolde çözülür. 100ml'lik üç ayrı behere sırasıyla 1.99×10^{-4} mol (0.047 g) NiCl₂.6H₂O, 1.99×10^{-4} mol (0.068 g) CuCl₂.2H₂O, 1.99×10^{-4} mol (0.047 g) CoCl₂.6H₂O alınır ve 10ml saf suda çözünür. Alkolde çözülen HAGH₂ ligandı damla damla Ni(II), Cu(II) ve Co(II) tuzlarına eklenir. Seyreltik 0.1N NaOH çözeltisi hazırlanır. Çözeltilerin pH'ı 6 olana kadar NaOH çözeltisi damla damla eklenir. Bu çözeltiler 2 saat manyetik karıştırıcı üzerinde 80 °C de karıştırılır. 4-5 saat su banyosunda 40 °C de bekletilir. Sıcak çözeltiler süzülür ve suyla yıkanır. Çökelekler oda koşullarında kurutulur.

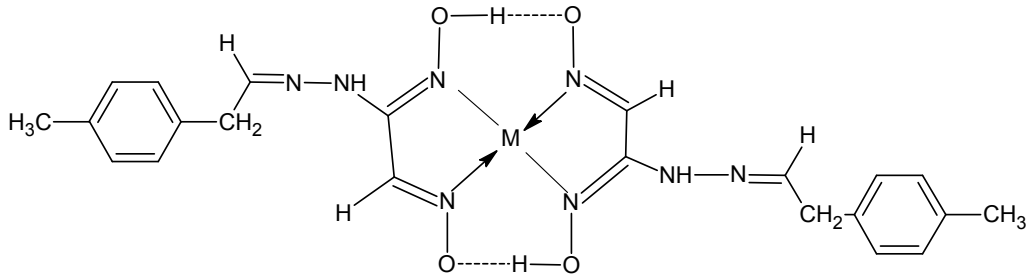


M: Ni(II), Cu(II), Co(II)

Şekil 3.5 (1E,2E)-2-(hidroksiimino)- N'-[(E)-(4-hidroksifenil)metilen]etanhidroksi hidrazid (HAGH₂) Ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Komplekslerinin Yapısı

3.3.2.3. (1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-[(1Z)-2-(4-metilfenil)etilen]etanhidroksi hidrazid (MAGH₂) ligandının kompleksleri

100ml'lik üç behere 3.81×10^{-4} mol (0.1 g) (1Z,2E)-2-(hidroksiimino)- N'- [(1Z)-2-(4-metilfenil)etilen] etanhidroksi hidrazid (MAGH₂) ligandı alınır, sıcak alkolde çözülür. 100ml'lik üç ayrı behere sırasıyla sırasıyla 1.91×10^{-4} mol (0.045 g) NiCl₂.6H₂O, 1.91×10^{-4} mol (0.033 g) CuCl₂.2H₂O, 1.91×10^{-4} mol (0.045 g) CoCl₂.6H₂O alınır ve 10ml saf suda çözünür. Alkolde çözülen MAGH₂ ligandı damla damla Ni(II), Cu(II) ve Co(II) tuzlarına eklenir. Seyreltik 0.1N NaOH çözeltisi hazırlanır. Çözeltilerin pH'ı 6 olana kadar NaOH çözeltisi damla damla eklenir. Bu çözeltiler 2 saat manyetik karıştırıcı üzerinde 80 °C de karıştırılır. 4-5 saat su banyosunda 40 °C de bekletilir. Sıcak çözeltiler süzülür ve suyla yıkanır. Çökelekler oda koşullarında kurutulur.



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

Şekil 3.6 (1Z,2E)-2-(hidroksiimino)- N'- [(1Z)-2-(4-metilfenil)etilen] etanhidroksi hidrazid (MAGH₂) ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapısı

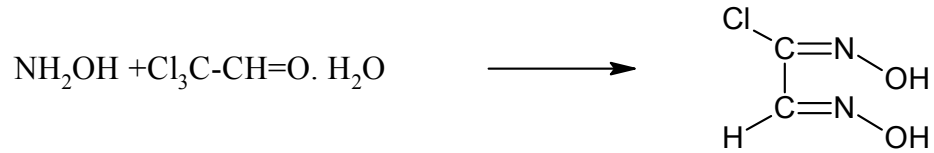
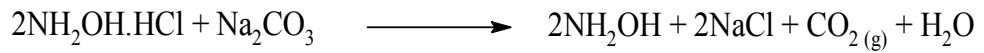
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada, anti-glioksimhidrazin [(1Z,2E)-2-(hidroksiimino) etanhidroksihidrazid] (GH₂) (Sarıkavaklı ve İrez, 2005)'den; (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-{(E)-[4-(oksoasetil)fenil]metilen} etanhidroksihidrazid (FMGH₂), (1E,2E)-N'-[(E)-(2-formil-5-hidroksifenil)metilen]-2-(hidroksiimino) etanhidroksi hidrazid (HAGH₂), (1Z,2E)-N'-(2-asetil-5-metilbenzil)-2(hidroksiimino) etanhidroksi hidrazid (MAGH₂) olmak üzere üç adet ligand elde edildi. Elde edilen ligandların Ni(II) Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin metal tuzları kullanılarak, dokuz adet kompleks sentezlendi. Sentezlenen bu ligandların ve komplekslerinin yapıları ¹H-NMR, IR spektroskopisi, elemental analiz, magnetik susseptibilite ölçüm teknikleri ile aydınlatıldı.

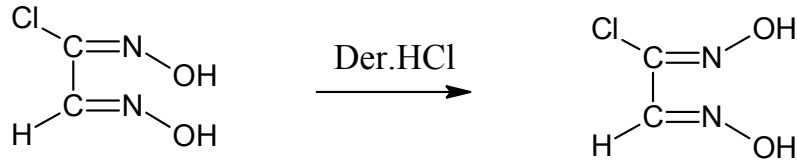
İlk olarak; anti-kloroglioksimin, -5 °C'de, bazık ortamda, alkol-su (4:1) sisteminde hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu anti-glioksimhidrazin[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)etanhidroksihidrazid] (GH₂) literatüre göre sentezlendi (Sarıkavaklı ve İrez, 2005). Daha sonra, GH₂; CH₃COOH'li ve alkol-su (1:1) sisteminde, fenilglioksal-monohidrat ile reaksiyonundan (1E,2E)-2-(hidroksiimino)-N'-{(E)-[4-(oksoasetil)fenil]metilen} etanhidroksihidrazid (FMGH₂), 4-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonundan, (1E,2E)-N'- [(E)-(2-formil-5-hidroksifenil)metilen] -2-(hidroksiimino)etanhidroksihidrazid (HAGH₂), 4-metilaseto fenon ile reaksiyonundan da, (1Z,2E)-N'-(2-asetil-5-metilbenzil)-2 (hidroksiimino) etan hidroksihidrazid (MAGH₂) ligandları sentezlendi. Sentezlenen ligandların Ni(II) Cu(II) ve Co(II) kompleksleri metal tuzları kullanılarak elde edildi. Ayrıca magnetik susseptibilite ölçümleri yapılarak komplekslerin geometrik yapıları belirlendi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak kloralhidrat ve hidroksilaminhidroklorür kullanıldı. Kloralhidrat ile hidroksilaminhidroklorür'ün literatürde belirtilen metoda göre reaksiyona girmesi ile amphi-klorogliksim elde edilip, daha sonra da derişik HCl asidi ile muamele edilerek anti-klorogliksim sentezlendi. (Hüseyinzade, 1990 ; Karadeniz ve Bekaroğlu 1983).

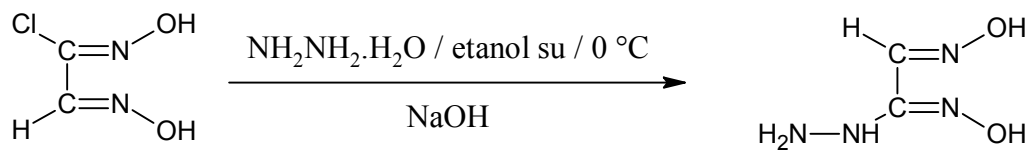


Şekil 5.1 amphi-klorogliksim sentezi



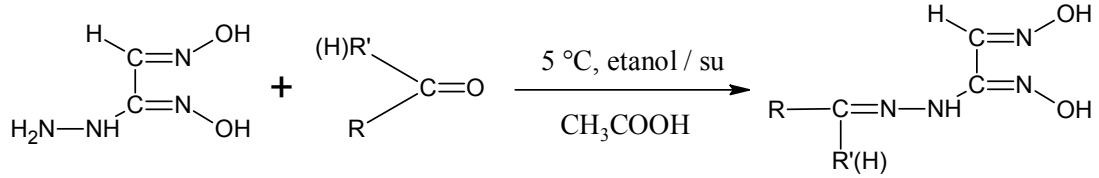
Şekil 5.2 anti-klorogliksim sentezi

anti-Klorogliksimin $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bazik ortamda alkol-su (4:1) sisteminde hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu anti-gliksimhidrazin (GH_2) sentezlendi (Sarıkavaklı ve İrez, 2005).

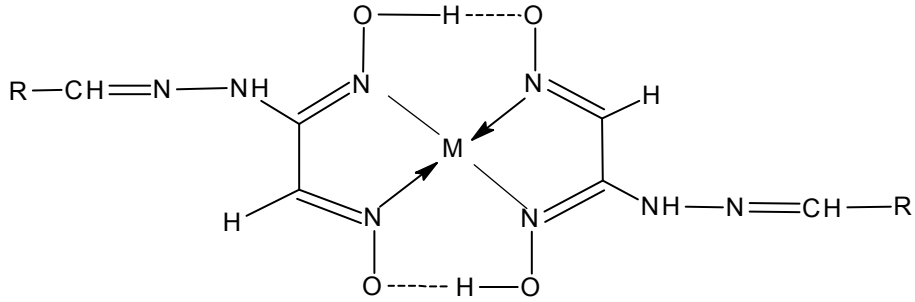


Şekil 5.3 anti-gliksimhidrazin (GH_2) sentezi

Daha sonra, GH_2 ; CH_3COOH 'li ve alkol-su (1:1) sisteminde FMGH_2 , HAGH_2 ve MAGH_2 ligandları sentezlenerek bu ligandların her birinin Ni(II) , Cu(II) ve Co(II) iyonları ile vermiş oldukları kompleksleri elde edildi.



Şekil 5.4 Ligandların genel eldesi

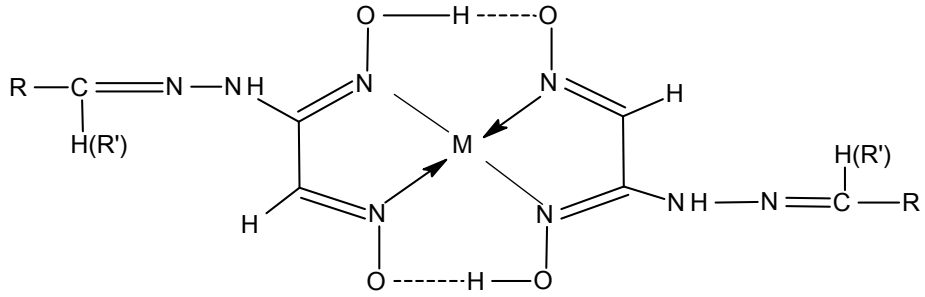


M: Ni (II), Cu (II), Co (II)

Şekil 5.5 Komplekslerin genel yapısı

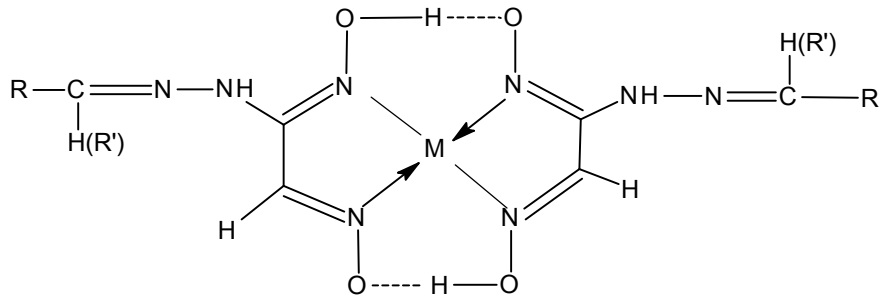
Ligand içinde asimetri nedeniyle komplekslerin anti- ve amphi- olmak üzere iki formu beklenir. Genellikle hidrazonoksim konfigürasyonlarında anti- formu amphi-formuna nazaran daha düşük enerjili yani daha karardır. Aynı zamanda anti-formlarının erime noktası amphi- formuna nazaran daha yüksektir. anti- yapısında elde edilen FMGH_2 , HAGH_2 ve MAGH_2 ligandların ligand-metal oranı 1:1'den büyük olmaya başladığı andan itibaren yeşil renkli kompleksin önce açık kahverengiye, oran 2:1 olduğunda da kırmızıya döndüğü görülmektedir. Reaksiyon ortamı sulu olduğu zaman amphi-'nin anti-'ye dönmesi uzun sürmekte ancak reaksiyon ortamı alkol olduğu zaman dönüşüm hem kolay hem de kısa sürede olmaktadır. Bu iki formun birbirlerine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle,

birbirine kolaylıkla dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genellikle hakim ise de, bunun istisnaları da vardır.



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

anti-form



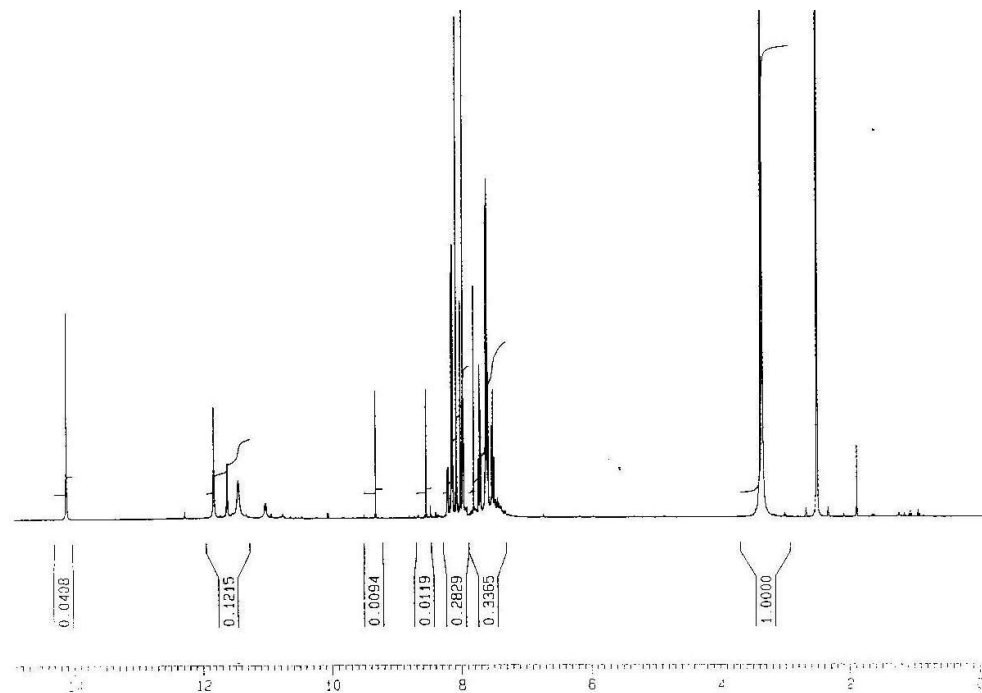
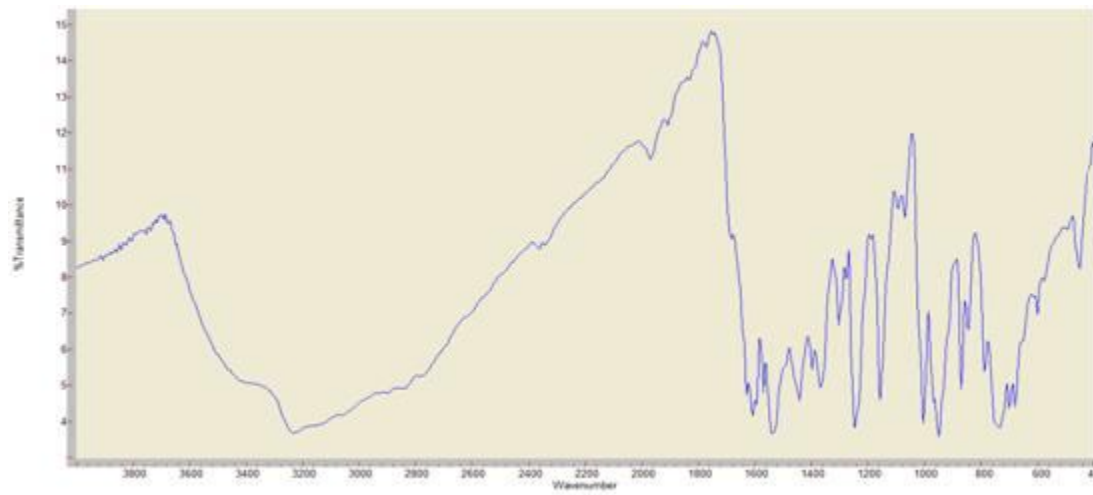
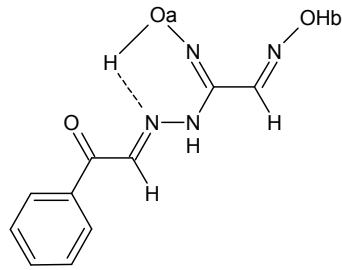
M: Ni (II), Cu (II), Co (II)

amphi-form

Şekil 5.6 Komplekslerde anti- ve amphi- izomerler

Bu komplekslerde genel olarak metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemindedir. Oluşan moleküller arası polar hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller.

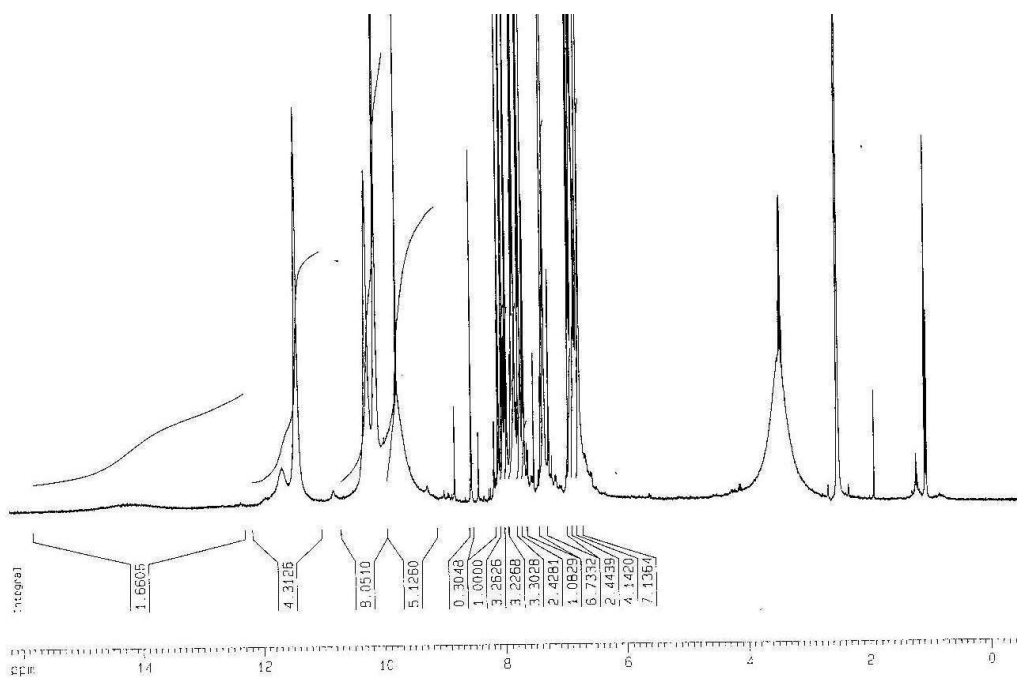
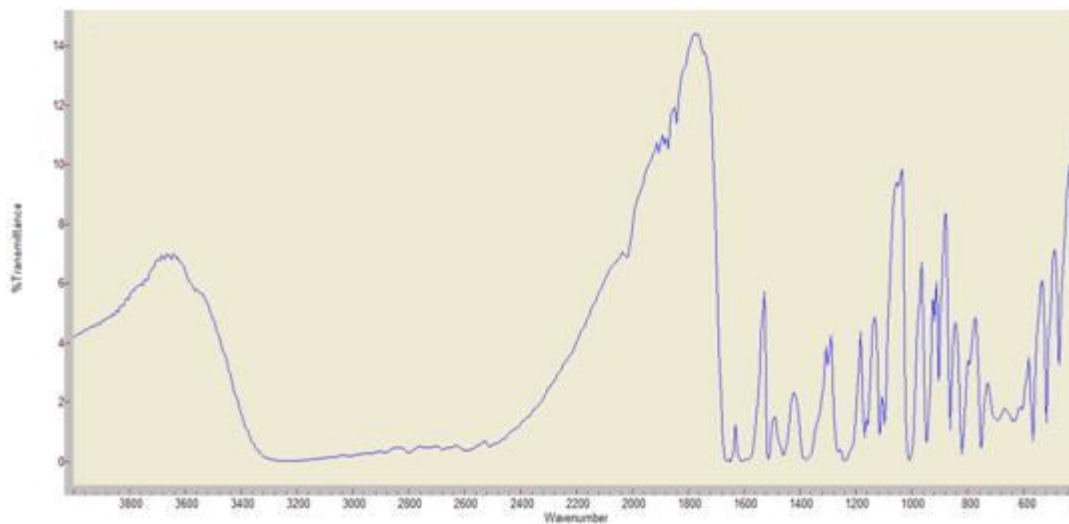
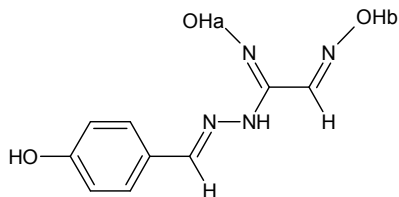
5.1. FMGH₂ Ligandının Yapısının IR ve NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması



FMGH₂ ligandının yapısı IR ve ¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumunda karakteristik amin protonunun 11.61 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu değerler literatürdeki N-H protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ile uyum içindedir (Ertaş ve ark., 1987). Ligandın karakteristik vic-Dioksim -OH gruplarına 14.11 ve 11.82 ppm'de iki tane singlet rezonansın gözlemlenmesi bileşiğin anti- formunda olduğunu gösterir. Öte yandan -OH_a ile gösterilen oksim -OH grubunun daha düşük alanda görülmesi, bu grubun molekül içi hidrojen bağına katılması ile açıklanabilir. Oksim ve hidrazon HC=N grubu protonlarına ait pikler sırasıyla 9.32 ve 8.54 ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir. Yapıdaki aromatik halkaya ait protonlar monosubstitue fenil halkası için beklendiği gibi 7.48 ile 8.22 ppm arasında multipler olarak rezonansa gelmiştir.

Ligandın IR spektrumundan karbonil grubuna ait 1670 cm⁻¹'de bir tane gerilme piki gözlemlenmiştir. Buda fenilglioksalın glioksim hidrazin ile tek bir karbonil grubundan reaksiyona girdiğini gösterir. Öte yandan oksim ve hidrazon C=N gruplarına ait gerilme pikleri sırasıyla 1611 ve 1540 cm⁻¹'de, oksimlerin karakteristik OH piki ise 3230 cm⁻¹'de geniş bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Ligandın IR spektrumunda 2853 cm⁻¹'de ortaya çıkan gerilme bandı imin grubuna bağlı alifatik hidrojen gruplarına ait olduğu düşünülmektedir. IR spektrumunda gözlenen diğer gerilme pikleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. Bu değerler literatürde belirtilen değerlerle uyum içerisindedir (Avram ve Mateescu, 1972 ; Karadeniz ve Bekaroğlu, 1983).

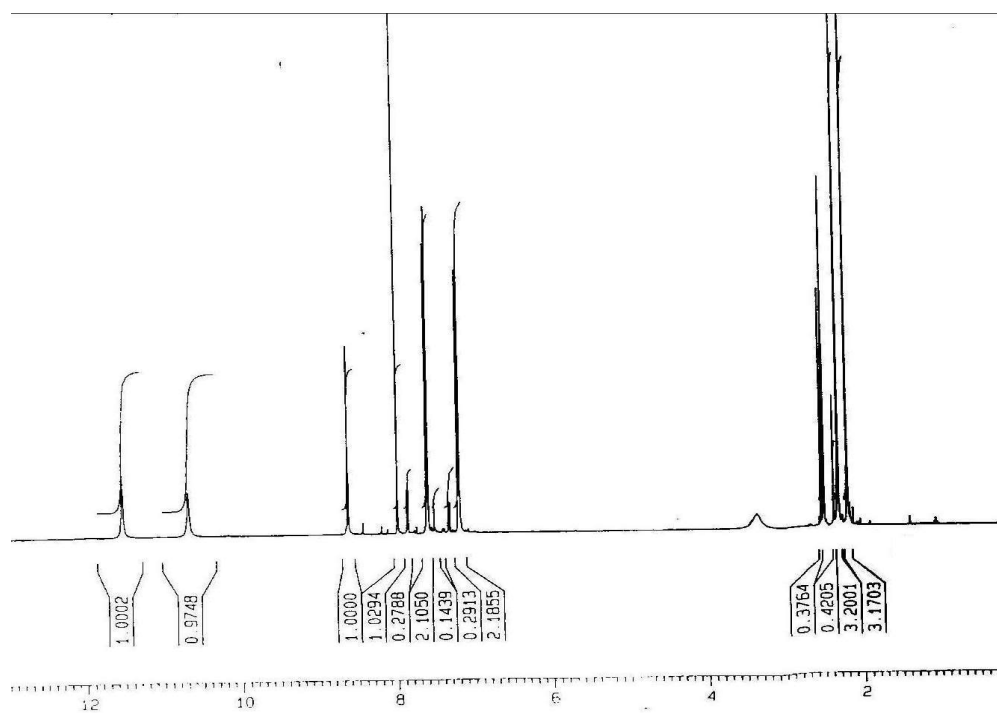
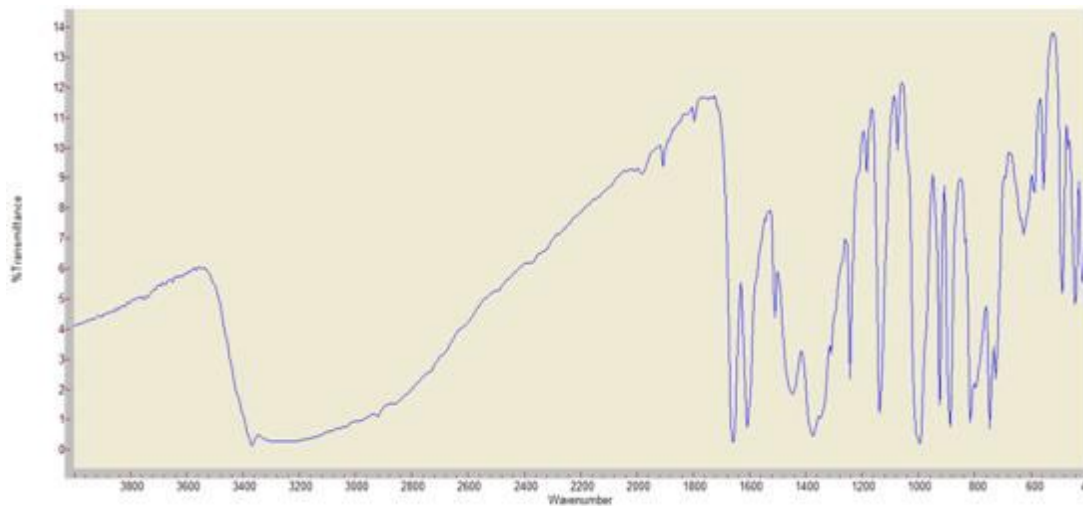
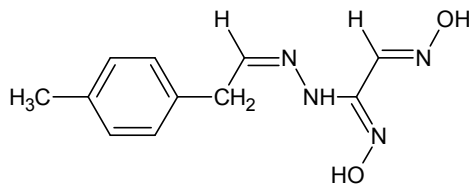
5.2. HAGH₂ Ligandının Yapısının IR ve NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması



HAGH₂ ligandının yapısı IR ve ¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumunda karakteristik amin protonunun 10.14 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu değerler literatürdeki N-H protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ile uyum içindedir (Ertaş ve ark., 1987). Ligandın karakteristik vic-Dioksim -OH gruplarına 11.44 ve 10.29 ppm'de iki tane singlet rezonansın gözlemlenmesi bileşiğin anti- formunda olduğunu gösterir. Öte yandan fenolik -OH grubuna ait protona ait rezonans ise 9.78 ppm'de gözlemlenmiştir. Oksim ve hidrazon HC=N grubu protonlarına ait pikler sırasıyla 8.03 ve 7.97 ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir. Yapıdaki aromatik halkaya ait protonlar disubstitue fenil halkası protonları için beklendiği gibi 6.78 ve 7.39 ppm'de iki hidrojenlik dublet olarak rezonansa gelmiştir. Yüksek alanda gözlemlenen dubletin fenolik -OH grubuna orto pozisyonunda olan aromatik hidrojelere ait olduğu düşünülmektedir.

Ligandın IR spektrumundan oksim ve hidrazon C=N gruplarına ait gerilme pikleri sırasıyla 1630 ve 1590 cm⁻¹'de, oksimlerin karakteristik -OH piki ise 3224 cm⁻¹'de geniş bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Ligandın IR spektrumunda 2795cm⁻¹'de ortaya çıkan gerilme bandı imin grubuna bağlı alifatik hidrojen gruplarından dolayı düşük alanda gözlemlenmiştir. IR spektrumunda gözlenen diğer gerilme pikleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. Bu değerler literatürde belirtilen değerlerle uyum içerisindedir (Avram ve Mateescu, 1972 ; Karadeniz ve Bekaroğlu, 1983).

5.3. MAGH₂ Ligandının Yapısının IR ve NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması



MAGH₂ ligandının yapısı IR ve ¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumunda karakteristik amin protonunun 8.62 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Ligandın karakteristik vic-Dioksim -OH gruplarına 11.53 ve 10.68 ppm'de iki tane singlet rezonansın gözlemlenmesi bileşiğin anti- formunda olduğunu gösterir. Oksim HC=N grubu protonuna ait pik 7.99 ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir. Yapıdaki aromatik halkaya ait protonlar disubstitue fenil halkası protonları için beklendiği gibi 7.70 ve 7.39 ppm'de iki hidrojenlik dublet olarak rezonansa gelmiştir. Halkaya bağlı -CH₃ grubu 2.31 ppm'de, öte yandan -CH₂ grubu ise 2.38 ppm'de singlet pikler olarak gözlemlenmiştir. Hidrazon HC=N grubuna ait pik ise 7.54 ppm'de bir hidrojenlik triplet olarak gözlemlenmiştir.

Ligandın IR spektrumundan oksim ve hidrazon C=N gruplarına ait gerilme pikleri sırasıyla 1635 ve 1610 cm⁻¹'de, oksimlerin karakteristik -OH piki ise 3280 cm⁻¹'de geniş bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Ligandın IR spektrumunda 2778 ve 2920 cm⁻¹'de ortaya çıkan gerilme bandı imin grubuna bağlı alifatik hidrojen gruplarından dolayı düşük alanda gözlemlenmiştir. IR spektrumunda gözlenen diğer gerilme pikleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. Bu değerler literatürde belirtilen değerlerle uyum içerisindedir (Avram ve Mateescu, 1972 ; Karadeniz ve Bekaroğlu, 1983).

Elde edilen analiz sonuçlarında görüldüğü gibi $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{oksim}}$ ve $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{hidrazon}}$ titreşimlerinin $1635\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ civarlarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıya sahip olmalarından ileri gelmektedir. $\nu(\text{N}-\text{O})$ bandında $1010\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında görülmesi oksim grubuna bağlı olan substitüentlerin niteliğinden kaynaklanmaktadır.

Ligandlarda (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amphi- (O—H---N) oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektumlarında oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı substitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Elde edilen bu değerlere dayanarak vic-Dioksimlerin iki farklı değerinin olması dolayısıyla komplekslerin anti- formda bulunduğu görülmektedir (Gök ve Demirtaş, 1989).

Sentezi yapılan üç yeni ligandan; FMGH_2 , HAGH_2 ve MAGH_2 'nin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri elde edilmiştir. Bu komplekslerin yapıları elementel analiz (Çizelge 5.1, 5.2, 5.3) ve IR spektrumları (Çizelge 5.5, 5.6, 5.7) ile aydınlatılmıştır. Genellikle, substitüe olmayan vic-Dioksimlerin metal komplekslerinin çözünürlüklerinin az oluşu ya da olmayışı bu bileşiklerin gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. Bu sebeble yapı aydınlatılmasında $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinden yararlanılmamıştır.

Elementel analiz ve IR spektrumları incelendiğinde, komplekslerin tek çekirdekli oldukları görülmektedir. Komplekslerin metal-ligand oranı 1:2 olup, kare düzlem bir yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır. Mononükleer bu kompleksler N_2N^1 atomları üzerinden koordinasyona girerek, vic-Dioksim komplekslerinin karakteristik özelliklerini gösterirler. Komplekslerde iki oksim grubu arasında, birer protonun kopması sonucu hidrojen köprüsü (O---H—O) oluştuğu görülmüştür.

Sentezi yapılan komplekslerde (O---H—O) gerilme bandları $(\text{FMGH})_2\text{M}$ kompleksinde $2360\text{-}2170\text{ cm}^{-1}$ 'lerde, $(\text{HAGH})_2\text{M}$ ve $(\text{MAGH})_2\text{M}$ komplekslerinde 2360 cm^{-1} 'de görülmüştür. Hidrojen bağlarına ait eğilme bantları ise 1700 cm^{-1}

civarlarında görülmektedir. Elde edilen bu veriler kare düzlem yapılı Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri için verilen değerlerle uyum içindedir (Ertaş ve ark., 1987 ; Bekaroğlu, 1990).

Ligandların oluşturduğu komplekslerde merkez atomlarının değeri düşüktür. Ligandların elektronegatifliği de o kadar yüksek değildir. Bu ligandlar Lewis bazı olarak σ bağları vasıtasıyla merkez atomuna elektron verir. Metal σ etkileşimi ile kendisine gelen elektron yoğunluğunu ligandlara geri verme eğilimindedir. Bu nedenle de π etkileşimi yapabilen organik ligandların kompleksleri karardır. Koordinasyon bağlarından en az biri metal-karbon arasında olmalıdır. Ligandların π -donör ve π -akseptör kabiliyetleri kuvvetlidir. Komplekslerde geri bağlanma kararlılık için gereklidir. Buda bize (C=N)_{oksim} bağına ait titreşimlerde görülen kaymaları açıklamakta yardımcı olmaktadır. (C=N)_{hidrazon} gerilme bantlarında koordinasyondan sonra bir değişiklik meydana gelmez. Buda (C=N)_{hidrazon} gruplarının koordinasyona girmediğini gösterir. Komplekslerin IR bandları incelendiğinde (C=N) bandlarının daha zayıf alanda titreşim yapmaları ve ligandlardaki (O-H) titreşim bandları kaybolarak (O-H--O) köprülerinin meydana gelmesi, metal ile oksim grubunda bulunan azot atomu arasında, koordinasyon bağlarının meydana geldiğine bir işarettir.

Magnetik susseptibilite ölçümleri (etkilenebilirlik), komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Magnetik susseptibilite ölçülerek verilen bir kompleksin hangi spine sahip olduğu, büyük kesinlikle bulunabilir. Bu nedenle sentezlenen dokuz kompleksin magnetik susseptibilite ölçümleri değerlendirilerek çizelge 5.5, 5.6 ve 5.7'da verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında beklendiği gibi Ni(II) kompleksleri diamagnetik özellik gösterirken, Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin magnetik moment değerleri (FMGH)₂ için 1.63 ve 2.06 B.M., (HAGH)₂ için 1.58 ve 2.12 B.M. ve (MAGH)₂ için 1.87 ve 2.69 B.M.'dir. Elde edilen bu değerlerin literatür bilgileri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Selwood, 1964). Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin çözünürlüklerinin az olması ve bozunma noktalarının çok yüksek olması, bunların iç kompleksler halinde olduğunu göstermektedir.

5.4. İLGİLİ ÇİZELGELER

Çizelge 5.1 GH₂, FMGH₂, Ligandlarının ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elemental Analiz Sonuçları

Bileşik	Formül	Renk	E.n. ⁰ C	Verim %	Hesaplanan (Bulunan) %		
					C	H	N
GH ₂	C ₂ H ₆ N ₄ O ₂ (118.04 g/mol)	Sarı	71	90	20.34 (20.47)	5.12 (5.00)	47.44 (47.74)
FMGH ₂	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₃ (262.09 g/mol)	Sarı	127	77	51.28 (51.52)	4.30 (4.20)	23.92 (23.28)
(FMGH ₂)Ni	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₆ Ni (525.13 g/mol)	Koyu Kahve	210	52	45.74 (45.80)	3.45 (3.24)	21.34 (21.93)
(FMGH ₂)Cu	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₆ Cu (529.96 g/mol)	Koyu Kahve	208	73	39.67 (40.62)	3.42 (3.96)	21.14 (20.52)
(FMGH ₂)Co	C ₂₀ H ₁₈ N ₈ O ₆ Co (525.35 g/mol)	Koyu Kahve	227	65	40.01 (40.35)	3.45 (3.17)	21.33 (21.21)

Çizelge 5.2 HAGH₂ Ligandının ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elemental Analiz Sonuçları

Bileşik	Formül	Renk	E.n. ⁰ C	Verim %	Hesaplanan (Bulunan) %		
					C	H	N
HAGH ₂	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₃ (222.20 g/mol)	Sarı	116	56	48.65 (48.96)	4.54 (4.53)	25.21 (25.45)
(HAGH ₂)Ni	C ₁₈ H ₁₈ N ₈ O ₆ Ni (501.08 g.mol ⁻¹)	Açık Kahve	162	90	43.15 (43.89)	3.62 (4.13)	22.36 (22.54)
(HAGH ₂)Cu	C ₁₈ H ₁₈ N ₈ O ₆ Cu (505.94 g.mol ⁻¹)	Koyu Yeşil	207	67	42.73 (42.55)	3.58 (3.91)	22.15 (22.45)
(HAGH ₂)Co	C ₁₈ H ₁₈ N ₈ O ₆ Co (501.32 g.mol ⁻¹)	Koyu Kahve	163	68	43.12 (43.67)	3.62 (3.78)	22.35 (22.52)

Çizelge 5.3 MAGH₂ Ligandının ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elemental Analiz Sonuçları

Bileşik	Formül	Renk	E.n. ⁰ C	Verim %	Hesaplanan (Bulunan) %		
					C	H	N
MAGH ₂	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₂ (234.25 g/mol)	Krem	106	63	56.40 (55.25)	6.02 (5.75)	23.92 (23.67)
(MAGH ₂)Ni	C ₂₂ H ₂₆ N ₈ O ₄ Ni (525.19 g/mol)	Kremit	180	65	50.31 (50.50)	4.99 (5.62)	21.34 (21.11)
(MAGH ₂)Cu	C ₂₂ H ₂₆ N ₈ O ₄ Cu (530.04 g/mol)	Koyu Yeşil	205	56	49.85 (50.04)	4.94 (4.90)	21.14 (21.93)
(MAGH ₂)Co	C ₂₂ H ₂₆ N ₈ O ₄ Co (525.43 g/mol)	Açık yeşil	207	53	50.29 (50.99)	4.99 (4.48)	21.33 (21.73)

Çizelge 5.4 GH₂, FMGH₂, HAGH₂, MAGH₂ Ligandlarının IR Değerleri

Bileşikler	$\nu(\text{O}-\text{H})$ Aromatik	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{O}$ Hidrazon	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{H}$ Oksim	$\nu(\text{N}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$ Alifatik	$\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromatik	$\nu(\text{C}=\text{O})$
GH ₂	-	3290	1625	-	1000	2910	-	-
FMGH ₂	-	3230	1540	1611	1005	2850	3055	1670
HAGH ₂	3280	3224	1590	1630	1010	2795	3030	-
MAGH ₂	-	3280	1610	1635	1000	2920 ve 2778	3030	-

Çizelge 5.5 (FMGH)₂Ni, (FMGH)₂Cu, (FMGH)₂Co Komplekslerinin IR ve Magnetik Moment Değerleri

Kompleks	Mag. Moment B.M.	v(N - H)	v(O -H)	v(C = N) Oksim	v(C = N) Hidrazon	v(N - O)	v(C - H) Alifatik	v(C - H) Aromatik	v(OH---O)
(FMGH) ₂ Ni	Diamagnetik	3245	3190	1545	1590	1000	2900	3055	2170
(FMGH) ₂ Cu	1.63	3440	3340	1540	1595	990	2920	3065	2340
(FMGH) ₂ Co	2.06	3350	3240	1545	1595	1020	2930	3060	2360

Çizelge 5.6 (HAGH)₂ Ni, (HAGH)₂ Cu, (HAGH)₂ Co Komplekslerinin IR ve Magnetik Moment Değerleri

Kompleks	Mag. Moment B.M.	v(N - H)	v(O -H)	v(C = N) Oksim	v(C = N) Hidrazon	v(N - O)	v(C - H) Alifatik	v(C - H) Aromatik	v(OH--O)
(HAGH) ₂ Ni	Diamagnetik	3290	3200	1605	1640	980	2800	3015	2360
(HAGH) ₂ Cu	1.58	3440	3330	1560	1600	980	2810	3140	2360
(HAGH) ₂ Co	2.12	3325	3235	1540	1610	980	2810	3140	2360

Çizelge 5.7 (MAGH)₂ Ni, (MAGH)₂ Cu, (MAGH)₂ Co Komplekslerinin IR ve Magnetik Moment Değerleri

Kompleks	Mag. Moment B.M.	$\nu(\text{N} - \text{H})$	$\nu(\text{O} - \text{H})$	$\nu(\text{C} = \text{N})$ Oksim	$\nu(\text{C} = \text{N})$ Hidrazon	$\nu(\text{N} - \text{O})$	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Alifatik	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Aromatik	$\nu(\text{OH} \cdots \text{O})$
(MAGH) ₂ Ni	Diamagnetik	3315	3200	1600	1630	1000	2820	3050	2360
(MAGH) ₂ Cu	1.87	3340	3285	1590	1630	1000	2810	3000	2360
(MAGH) ₂ Co	2.69	3355	3210	1570	1620	990	2810	3015	2360

Çizelge 5.8 FMGH₂, FMGH₂, FMGH₂, FMGH₂, FMGH₂, FMGH₂, FMGH₂, FMGH₂, FMGH₂, FMGH₂ içindeki

¹H NMR Spektrum Değerleri, δ (ppm)

Bileşikler	O - H	N - H	N = CHR	CH=NOH	O-H	-CH ₂	-CH ₃	C-H
					(Aromatik)			(Aromatik)
GH ₂	10.2-10.4	11.1	8.5	-	-	-	-	-
FMGH ₂	11.4-11.5 (1H,s - 1H,s)	11.8 (1H,s)	8.5 (1H,s)	9.3 (1H,s)	-	-	-	7.48-8.22 (5H,m)
HAGH ₂	10.29-11.44 (1H,s - 1H,s)	10.14 (1H,s)	7.39 (1H,s)	8.03 (1H,s)	9.78 (1H,s)	-	-	6.78-7.39 (2H,d - 2H,d)
MAGH ₂	11.53-10.68 (1H,s - 1H,s)	8.62 (1H,s)	7.54 (3H,t)	7.99 (1H,s)	-	2.38 (2H,d)	2.31 (3H,s)	7.39-7.70 (2H,d - 2H,d)

KAYNAKLAR

- Aakeroy, B. C. 1997. **Acta Crystallogr. Sect.**, (53), 569.
- Aakeroy, B. C., Beatty, M. A., Lemen, S. D. 2002. **Cryst. Eng. Comm.**, (4), 310.
- Acton, E. M., Lerom, M. W., Stone, H. C. A. 1979. (VOL. 90, 7080lu) U.S.S.R., 632, 689, (1978).
- Avram, M., Mateescu, 1972. Gh., *Infrared Spectroscopy*, N.Y., Wiley- Interscience, New York.
- Babahan, İ., Anıl, H., Sarıkavaklı, N. 2006. Synthesis of vic-Dioxime Derivatives with Hydrazone Side Groups and Their Metal Complexes. **Turk J Chem.**, 30, 563 . 571. TÜBİTAK.
- Bajı, H., Flammang, M., Kimny, T., Gasquez, F., Compagnon, P. L., Delcourt, A. 1995. Synthesis and Antifungal Activity of Novel (1-aryl-2-heterocyclyl)ethylideneaminomethyl- Substituted Dioxalones. **Eur. J. Med Chem**, 30, 617-626.
- Bakır, M., 1999. Electrochemical Properties of The First Re(I)-Carbonyl Compound of Di-2-pyridyl Ketone.oxime (dpk.oxime), *fac-Re(CO)(3)(dpk.oxime)Cl*, in Non-aqueous media, **J. Electroanal. Chem.**, 466(I), 60-66.
- Basolo, F., Pearson, G.P. 1967. *Mechanism of Inorganic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution*, 2nd Ed., John Wiley& Sons, Inc., pp. 1-3.
- Batı, H., Taş, M., Batı, B. 2001. The Synthesis and Charcterization of a New Unsymmetrical vic-Dioximes and Their Complexes with some Transition Metals. Synth. React. **Inorg. Met.-Org. Chem.**, 31(4), 541-548.
- Bekaroğlu, Ö. 1972, *Koordinasyon Kimyası*, İ.U. , Kimya Fakültesi Yayını, İstanbul.
- Bekaroğlu, Ö. 1974. Struktur and Reaktionen von Neuen Komplexen aus "Cobaloxime" Mit Bis-diazonium Verbindungen. **Chim. Acta Turcica. C. A.**, (90272b), 2, 131.
- Bekaroğlu, Ö. 1990. Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi" **Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı** 2(1), 41-50.
- Bellucı, S., Gerber., H. R. 1984. C. A. (Vol. 102, 74203q, 1985) **Eur. Pat. Appl. EP.** (122), 231.

- Blower, P.J. 1998. Small Coordination Complexes as Radiopharmaceuticals for Cancer Targeting, **Transition Met. Chem.**, 23,109-112.
- Bouet, G. 1986. **J. Coord. Chem.**, 15, 131.
- Boyer, J.H., Toggweiler, U., Stoner, G.A. 1957. Spectrophotometric Relations Between Furaxans And Nitroso Compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, 79, 1748-1751.
- Brooks, S. G., Evans, G. F. H., Green, J. S., Wyman, L. J. 1958. **J.Chem. Soc.**, 4614-28.
- Brown, B.G. 1973. **Prog. Inorg. Chem.**, 18, 17,
- Brown, J.F. 1955. **J. Am. Chem. Soc.**, Vol. 77, pp. 6348.
- Bull, M. J., Searle, R. J. G. 1980. C. A. (Vol. 92, 215071j, 1980) Ger. Offen, 2, 926, 408.
- Burakevich, J.V., Lore, A.M., Volpp, G.P. 1971. Phenylglyoxime: Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers. **J. Org. Chem.**, 36, 1-7.
- Burger, K. 1973. "Coordination Chemistry Experimental Methods", London Butter Worths, 122, London.
- Büyüктаş, B. Ş., Serin, S. 1994. Synthesis of Two New vic-dioxime Ligands Containing Azo Group and Their Complexes with Ni(II) and Co(II). **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 24, 1179-1190.
- Chakravorty, A. 1974. Structure Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. **Coord. Chem. Rev.**, 13, 1-46.
- Chı-Tung, H. 1986. C. A. (Vol: 106, 66751, 1987) Eur. Pat., 198, 687.
- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P. 2001. Organic Chemistry, Oxford University Press, New York.
- Constantinos, J. M., Theocharis, C. S., Spyros, P. P. 2005. The Coordination Chemistry of Pridyl Oximes. **Polyhedron**, 1-61.
- Çukurovalı, A., Taş, E. 1999. Synthesis of 9,10 Bis-(hydroxyimino)-4,8,11,15-tetraaza-1,2,17,18-O-dicyclopentylideneoctadecane and Its Complexes with Co(II), Co(III), Cu(II) and Ni(II), **Polish J. Chem.**, 73, 1457-1463.
- Dağdelen, M. 2003. Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, K.Maraş.

- Das, A.K., Peng, S., Bhattacharya, S. 2001. Chemistry of ruthenium with some dioxime ligands. Synthesis, structures and reactivities. **Polyhedron**, 20, 327-335.
- De Silva, W. 1983. C. A. (Vol: 98, 160421q, 1983) U.S. Patent. 4, 365, 981.
- Demirhan, N., Eren, İ., Avciata, U. 2002. Synthesis and Characterization of 5,6-diamino-1,10-phenanthroline Substituted anti-dichloroglyoxime and Its Complexes with Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II). **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 32(8), 1361-1372.
- Desiraju, G. R. 1989. Crystal Engineering: The Design of Organic Solids. **Elsevier**, Amsterdam.
- Dorn, F. 1981. C. A. (Vol: 97, 163017c, 1982) Eur. Pat. 49, 854.
- Durmuş, M., Ahsen, V., Luneau, D., Pecaut, J. 2003. **Inorganica Chimica Acta** 357, 588-594.
- Ederly, H., Schatzberg, P. G. 1958. **Science**, 128, 1137-1138.
- El-Behery, M., El-Twigry, H. 2007. Synthesis, Magnetic, Spectral and Antimicrobial Studies of Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) and UO₂ (II) Complexes of a New Schiff Base Hydrazone Derived from 7-chloro-4-hydrazinoquinoline, **Spectrachimica Acta**, 66: 28-36.
- Endres, H., Keller, H.J., Lehmann, R., Poveda, A., Rupp, H.H., Sand, H.V.D. 1977. *Naturforsch Z.*, 32, 516.
- Epstein, J., Bodor, N. S. 1981. C. A. (Vol: 95, 62009e, 1981) U.S. Patent. 4, 263, 305.
- Erdik, E. 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Buro Kitapevi, Ankara.
- Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A. Bekaroğlu, Ö. 1987. Synthesis of bis(ferrocenylamino)glyoxime and its Nickel(II) Complexes. **J. of Organometallic Chem.**, 333, 383-385.
- Ertaş, M., Koray, R. And Bekaroğlu, Ö. 1987. A Novel Dithioferrocenophane With a vic-Dioxime Moiety in The Bridging Chain, **J. of Organometallic Chem.**, 319.197-199.
- Etter, C. M. 1990. For a description of graph set notation for classifying hydrogen bonding patterns. **See. Acc. Chem. Res.**, (23), 120.
- Fessenden, R.J., And Fessenden. J.S. 1993. *Organik Kimya Çözümleri*, Çev.Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, 230. Ankara.

- Freeman L. P. 1973. Less Familiar Reactions of Oximes. **Chem. Rev.**, 73 (4), 283-292.
- Godycki, E., Rundle, R. E. 1953. **Acta Cryst.**, 6, 478.
- Goedken, V.L. And Peng, S. 1973. **J. Chem. Soc. Chem Comm.**,62.
- Gordon, G.C. And Goedken, L. 1978. Template Condensation ; Metal-Ion-Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes From 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehydes or Ketons, **Inorg. Chem.**, 17,119.
- Gök, Y., Bekaroğlu, Ö. 1981. The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes. **Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.**, 11.621-631.
- Gök, Y., Serin, S. 1988. Synthesis and Complex Formation of the Structural Isomers 2,3-bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4R-1,4-benzothiazine. **Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.**, (18)10, 975-988.
- Gök, Y., Demirbaş, A. 1989. The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e.k.]- 2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4-diaza-7,10-dithia-2,3,8,9-tetrahydrocyclo-dodecine. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 19, 681-698.
- Gök, Y., And Özcan, E. 1991. Synthesis and Characterization of 2,3-bis(hidroxyimino)- 1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b] pyrazine and its Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II), Cadmium(II) and Cobalt(III) Complexes. **Transition Met. Chem.**, 16, 393-396.
- Gök, Y., And Kantekin, H. 1995. Synthesis and Characterization of New (E,E)-dioximes and Their BF_2^+ -capped Mononuclear and Trinuclear Complexes with Ni(II), Pd(II), and Co(III), **New J. Chem.**,19, 461-467.
- Gök, Y., Kantekin, H., OCAK, Ü., ALP, H. 2002. Synthesis and characterization of new (E,E)-dioxime and its homo and heterotrinnuclear complexes containing dioxasithiadiazamacrobicycle moiety. **Polyhedron**, 21, 1865-1870.
- Grellmann, K. H. Tauer, E. 1974. The Photochemical Formation of Ketimines from Aromatic Ketoximes. **Tetrahedron Letters**, 42, 3707-3710.
- Green, M.A. 1993. **Adv. Met. Med.**, 1, 75.
- Grundmann, C., Minl, V., Dean, J. M., Frommeld, H. D. 1965. **Ann. Dicyan-di- N-oxyd. Chem.**, 687, 191-214.
- Gutman, A. D. 1971. C. A. (Vol: 76, 25422w, 1972) Ger. Offen. 2, 116, 369.

- Gül, A., Bekaroğlu, Ö. 1983. Synthesis of N,N'-Bis(4'-Benzo(15-crown-5) diaminoglyoxime and Its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Palladium(II) and Uranyl(VI). **J. of Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2537-2541.
- Gümüş, G. 1999. Oksimler'in Renkli Sıvı Kristal Özelliđi Gösteren Metal Komplekslerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Gümüş, G., Ahsen, V. 2001. Synthesis and Complexation of a New Soluble Multidentate Diaminoglyoxime and Its Ni(II) ve Pd(II) Complexes. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 7(32), 1281-1288.
- Gündüz, T. 1994. Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniv, Fen Fakültesi, Ankara.
- Güp, R., Kırcan, B. 2005. Synthesis and spectroscopic studies of copper (II) and nickel (II) complexes containing hydrazonic ligands and heterocyclic coligand, **Spectrochimica Acta** ,62:1188-1195.
- Güp, R., Giziroğlu,E. 2006. Metal Complexes and Solvent Extraction Properties of İsonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone, **Spectrochimica Acta** , 65: 719- 726.
- Güp, R., Kırcan, B. 2006. Synthesis and Spectroscopic Studies of Mixed-Ligand and Polymeric Dinuclear Transition Metal Complexes with Bis-Acylhydrazone Tetradentate Ligands and 1,10-Phenanthroline, **Spectrochimica Acta** 64: 810-816.
- Güp, R., Serin, M., Karayel, G. 2007. Homo- and Heteronuclear Complexes of a New, Vicinal Dioxime Ligand. Institute of Chemistry, **Slovak Academy of Sciences. Chem. Pap.** 61 (4) 1
- Gürol, I., Ahsen, V., And Bekaroğlu, Ö. 1992. Synthesis of Soluble Complexes from a tetradentate Dithiaglyoxime Ligand., **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2283-2286.
- Haken, P., Appleton, R. F., Armitage, B. P. 1980. C. A. (Vol: 93, 94994x, 1980) Eur. Pat. 6, 254.
- Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö. 1993. Synthesis and Characterization of a Novel Copper(II) Phthalocyanine Substituted with 16-Membered Diazadioxa Macrocycles. **J. Chem. Res.**, 11, 460-461.
- Hantzsche, A. 1908. Über Stereoisomerie bei Glyoximen der Fettreihe, **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, 105, 705.
- Hercules Inc. 1981. C. A. (Vol: 96, 40744j, 1982) Neth. Pat. 80, 01, 748.

- Hranisavljevic-Jacovlevic, M., Pexjkovic-Tadic, I., Stojiljkovic, A. 1963. Thin-Layer Chromatography of Isomeric Oximes. **J. Chromatog.**, 12, 70.
- Hosokawa, T., Ohta, T., Okamoto, Y., Murahashi, S. I. 1980. Pd(II)- Catalyzed Condensation Reaction of Ketoximes and Dichloromethane Using Potassium Superoxide. **Tetrahedron Letters**, 21, 1259-1260.
- Hüseyinzade. A. 1990. “Asimetrik vic-Dioksimlerin Sentezi ve Bunların Bazı Geçiş Metal Kompleklerinin Yapılarının İncelenmesi”, Doktora tezi, S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü. Konya.
- Inns, R. H., Leadbeater, L. 1983. **J. Pharm. Pharmacol.**, 35(7), 427-433.
- İrez, G. And Bekaroğlu, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 13, 781-797.
- Jerslev, B. 1957, Crystal Structure of Oximes, **Nature**, 180: 1410-1412.
- John, E.K., Bott, A.J., Green, M.A. 1994. **J. Pharm. Sci.** 83, 587.
- Jurisson, S.S., Lydon, T.D. 1999. **Chem. Rev.**, 99, 2205.
- Kamata, T., Fukaya, T., Matsuda, H., Mizukami, F., Tachiya, M., Ishikawa, T., Uchida, T. 1995. Enhancement of The 3RD-order Nonlinear-optical Property of a One-Dimensional Platinum Complex by Fabricating Its Metastableform, **J. Phys. Chem.** 99, 13239.
- Kandaz, M., Yılmaz, İ., Keskin, S., Koca, A. 2001. **Polyhedron** 21, 825-/834.
- Karadeniz, K., Bekaroğlu, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of Four New Macrocyclic vic-Dioximes. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 13, 1029-1045.
- Karipcin, F., Karataş, İ. 2001. The Synthesis of Substituted Bis-(aminophenylglyoxime)Methanes and Their Polymeric Metal Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II) Salts. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 31(10), 1817-1829.
- Kılıç, A. 2006. “Yeni Amino Oksim Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu, Bazı Metallerle Komplekslerinin Hazırlanması, İletkenlik Ve İndirgenme-Yükseltgenme Potansiyellerinin Belirlenmesi” Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Koçak, M., Bekaroğlu, Ö. 1984. Synthesis of ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and its complexes with Nickel(II), Cobalt(III), Copper(II), Cadmium(II) and Uranyl(VI). **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 14, 689-701.

- Kuntschik, L. F., Edwards, R. S. 1970. C. A. (Vol:72, 80662s, 1971) Ger. Offen., 1, 930, 711.
- Kurihara, T., Takeda, H., Ishizawa, F. 1980. C. A. (Vol: 95, 186153s) **Annu. Rep. Tohoku Coll. Pharm.**, 27, 145-152.
- Kurtoğlu, M. 1999. “Noniyonik grup içeren yeni oksim bileşiklerinin bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu” Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kurtoğlu, M., Serin, S. 2001. Template Synthesis of Two New Glyoxime Derivatives, Characterization and Investigation of Their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Co(II) Metal Ions. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 31(7), 1129-1139.
- Kurtoğlu, M., Serin, S. 2002. Synthesis and Complex Formation of di[4-(11-chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylamino]glyoxime. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 31(7), 1229-1237.
- Lees, G., Holmes, F., Underhill, A.E., And Powell, D.B. 1971. **J. Chem. Soc.**, A, 337.
- Llanguri, R., Morris, J. J., Stanley, W. C., Bell-Loncella, E. T., Turner, M., Boyko, W. J., Bessel, C. A. 2000. Electrochemical and Spectroscopic Investigations of Oxime Complexes of bis(bipyridyl)ruthenium(II). **Inorganic Chimica Acta.**, 315 53-65.
- Lopez-Garzon, R., Moreno-Carretero, M.N., Salas-Peregrin, M.A., And Salas-Peregrin, J.M., 1993. **Polyhedron**, 12, 507.
- Lorenz, W., Hamman, I. 1970. C. A. (Vol: 76, 33961m, 1972) Ger. Offen. 2, 011, 182.
- Luneau, D., Oshio, H., Okawa, H., And Kida, S. 1990. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 2283.
- Macit, M. 1996. Bazı Yeni Süstitüe Glioksim Bileşikleri ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pd(II) Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Konya.
- Malmstrom, B.G. 1993. **Acc. Chem. Res.**, 26, 332.
- March, J. 1972. **Advanced Organic Chemistry**, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- March, J. 1977. **Advanced Organic Chemistry**; 2nd. Press, Mc Graw-Hill Book Company, New York.

- Markley, L. D. 1991. C. A. (Vol: 115, 114366x, 1991) U.S. Patent. 5, 013, 352.
- Massolini, G., Kitsos, M., Gandini, C., Coccialanza, G. 1989. C. A. (Vol: 111, 110906t, 1989) Pestic. Sci., 26(2), 209-214.
- Mathias, G. 1965. Double Liaison., 113, 47-51.
- “Metal Complexes May Be Better Anticancer Drugs” 1982. **Chem. Ber**, English News, April 19, 36.
- Mitchell, P. 1979. **Science**, 206, 1148.
- Mixich, G. V., Thiele, K., Fischer, J. 1975. Verfahren zur Herstellung von Imidazolymethylcarbonyl-oximathern. Swiss. Pat., 75/16, 768.
- Migrdichian, V. 1957, Organic Synthesis Open-Chain Saturated Compounds, Reinhold Pub. Corp., Newyork
- Mohan, M., And Kumar, M. 1985. **Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.**, 15, 353.
- Moore Business Forms, Inc. 1978. (2), 353.
- Nahed M., Salem, H., El Sayed, L., Haase, W., Iskander, M.F. 2005. Chemistry Vol. 58, No. 15, 1327-1344
- Nesmeyanov, A. N. And Nesmeyanov N. A. 1974. “Fundemental of Organic Chemistry” 2. 166. Moskow Mir Publised, 1976.
- Nishioka, T., Maehara, A., Mizutani, M., Itaya, N., Nakayama, I. 1979. Jpn. Kokai Tokyo Koho. 19, 138, 532.
- Overberger, C.G., Anselme, J.T., Lonbardino, J.G. 1966. Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Double Bonds, Ronald Press Company, New York.
- Özdamar, Ö. 2005. 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinden Bazı İmin Ve Hidrazon Türevlerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- Özer, M., Kandaz, M., Özkaya, A.R., Bulut, M., Güney O. 2006. **Dyes and Pigments**, Science Direct.1-8
- Paping, L.R.M., Beelen, T.P.M., Rummens, C.P.J., Prins, R. 1982. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Camphorquinone Dioxime. **Polyhedron**, 1 (6), 503-510.
- Paping, L.R.M., Beelen, T.P.M., Mols, M., Van Wolput, J.H.M.C., Prins, R. 1983a. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Nopinoquinone Dioxime. **Polyhedron**, 3 (7), 821-831.

- Paping, L.R.M., Beelen, T.P.M., Mols, M., Prins, R. 1983b. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Cyclic Trioximes and Cyclic Furazan Oximes. **Polyhedron**, 3 (4) 479-484.
- Paping, L.R.M., Beelen, T.P.M., Rummens, C.P.J., Van Wolput, J.H.M.C. 1984. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Long-Chain Aliphatic Dioximes. **Polyhedron**, 4 (4), 723-729.
- Papafil, M. A., Kleinstejn, A. And Macovei, 1956. The Colorimetric Determination of Copper With Diphenyl-di-o-tolyi-Oxamidine, **Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Iasi, Sect., I(N.S.)**, 2,241-250.
- Patai, S. 1968. The Chemistry of the Amino Group, Interscience Publishers, London.
- Patai, S. 1970. For reviews on isomerizations about C=N bonds, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Wiley, New York.
- Pedersen, B. S. Larsen, E. 1973. Anti-Amphi and Cis-Trans Isomerisms in Some bis(dioximato)nickel(II) Complexes. **Acta. Chem. Scand.**, 27(9), p. 3271-3301.
- Pham, H. C., Chanvattey, S., Azum, M. C., Duch, K. P. 1970. Therapie., 25(3), 539-552.
- Pliva, T. 1971. C. A. (Vol: 74, 142295b, 1971) Brit. Pat., 1, 221. 088.
- Pratt, J.H. 1972. Inorganic Chemistry of Vitamin B-12, Academic Press, Newyork.
- Purtaş, F. 2006. "Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi" Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Rao, M. Sayaji; Reddy, K. Hussain. 1999. **Indian Journal of Chemistry**, 38A, 262-266.
- Raper, E.S. 1985. "Complexes of Heterocyclic Thione Donors", **Coord. Chem. Rev.**, 61, 115-184.
- Richey, H. G. Jr., Mclane, R. C., Philips, C. J. 1976. Reactions of Oximes With Organolithium Compounds; Synthesis of Hydroxylamines. **Tetrahedron Letters**, 4, 233-234.
- Riggle, K., Kernel-Lynde, T., And Schlemper, E.O. 1992. **J. Coord. Chem.**, 25, 117.
- Salem, N.M.H., El Sayed, L., Haase, W., Iskander, M.F. 2005. Metal complexes derived from hydrazoneoxime ligands: II. Synthesis, electrospray mass spectra and magnetochemical studies of some copper(II) complexes derived from p-

- substituted aroylhydrazoneoximes. **Journal of Coordination Chemistry** Vol. 58, No. 15, 1327–1343
- Sarıkavaklı, N., İrez, G., Güp, R. 1999. Investigation of vic-Dioxime Derivatives with Hydrazon Side Groups and Their Metal Complexes. **Chimicia Acta Turcica** 28 (2), 1–6.
- Sarıkavaklı N., İrez G. 2005. Synthesis and Complex Formation of Some Novel vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones. **Turk J Chem** 29, 107 – 115. TÜBİTAK.
- Schrauzer, G.N. 1962. **Chem. Ber.**, 95, 1438.
- Schrauzer, G.N. 1976. **Angew. Chem.** Int. Ed. Engl., 15, 417.
- Searle, R. J. G., Haddock, E., Hopwood, W. J. 1971. C. A. (Vol: 74, 42185x, 1971) British Patent., 1, 207, 788.
- Selwood, P.W. 1964. “Magnetochemistry”, Interscience, New York.
- Serin, S. 1983. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidro imidazol eldesi, Geometrik izomerleri ve bazı Transzisyon metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora tezi, KTÜ, Trabzon.
- Serin, S. and Bekaroğlu, Ö. 1983. “Synthesis Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis (hidroxyimino)İmidazoline”, **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 496, 192.
- Sevindir, H.C. 2000. Synthesis of ethane-1, 2-bis(thio-R-glyoximes) and their complexes with some transition metals, **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.**, 30 (1), 183-190.
- Sevindir, H.C. 2001. Synthesis and complex formation of substituted thio-pnitrophenylglyoximes of unsymmetrical vic-dioximes, **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.**, 31 (1), 107-113.
- Sharma, P., Sharma, S., Rane, N. 2004. Synthesis and in vitro Antimicrobial Activities of 2-hydroxy-6-methyl-7-(arylamino)-1,7-dihydropurin-8-ones, **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 12, 3135-3139.
- Sikder, A. K., Pandey, K. S., Jalswal, D. K., Dube, S. 1992. **J. Pharm. Pharmacol.**, 44(12), 1038-1040.
- Singh, P.K., Kumar, D.N. 2005. **Spectrochimica Acta Part A** 64, 853-858
- Smith, P. A. S. 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds. W.A. Benjamin, 2, 29-68, New York.

- Steinkopf, W., Jurgens, B. 1911. Aliphatic Nitro Compounds. X. Hydroxamyl Chlorides. **J. Prakt. Chem.**, 83, 415-457 ; 453-470.
- Steinmetz, H. J., Schwochou, K. 1993. C. A. (Vol: 119, 130418d, 1993) Ger. Offen., 4, 128, 181.
- Subramanian, S., Zaworotko, J. M. 1994. Exploitation of the hydrogen bond: recent developments in the context of crystal engineering. **Coord. Chem. Rev.**, (137), 357-401.
- Tan, N. And Bekaroğlu, Ö. 1983. "Synthesis of Some Organo-Metalic Compounds of 1,2- Acenaphtylene-Dion Dioxime and Comparison With B Model Compounds. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 13, 666-682.
- Thomas, T.W., Underhill, A.E. 1972. Metal-Metal Interactions in Transition-Metal Complexes Containing Infinite Chains of Metal Atoms. **Chem. Soc. Rev.**, 1, 99-120.
- Tibor, Z. 1961. C. A. (Vol: 55, 13749f, 1962) **Biochem. Pharmacol.**, 7, 195-220.
- Tschugaeff, L. 1905. **Chem. Ber.**, 38, 2520.
- Tschugaeff, L. 1907. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, 40, p. 3498.
- Toyoda, T., Nohara, I., Miyasaka, M., Dezuki, H. 1993. C. A. (Vol: 118, 175541j, 1993) Jpn. Kokai Tokyo Koho JP., 05, 09, 493.
- Uçan, H. I., And Mirzaoğlu, R. 1990, Synthesis and Complexes Formation of six New Unsymmetrical vic-Dioximes, **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 20, 437-449.
- Uçan, H., Karataş, İ. 1993. Synthesis of Six New Substituted aminomethylglyoximes and some of their Transition metal complexes. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 23(10), 1781-1791.
- Ugnade, H.E., Kissinger, L.W. 1963. Structure and Physical Properties of Glyoximes. **Tetrahedron**, 19, 235-248.
- Unterhalt, B., Ghori, M. 1980. Z. Lebensm.-Unters.Forsch., 170 (1), 34-35.
- Van Dijk, J. Davies, J. E. 1974. Treatment of Depression., 3, 937, 841 US Pat.
- Voiculescu, N. 2001. Insertion of Chloroalumino-Organic Bridges in Coordinated Salicylaldehyde. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 31(10), 1731-1742.
- Zbigniew, J., Andrzej, G. 1963. **Polimery.**, 8(7-8), 287-290.

Zülfikaroğlu, A., Taş, M., Batı, H., Batı, B. 2003. The Synthesis and Characterization of Substituted Aminomethylglyoximes and Aminophenylglyoximes and Their Complexes with Some Transition Metals. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 33(4), 625-638.

Wolkert, W.A., Hoffman, T.J. 1999. **Therapeutic Radiopharmaceuticals Chem. Rev.**, 99, 2269.

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : H. Tuba Çakıcı

Doğum Yeri ve Tarihi : Kayseri, 1983



EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Muğla Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER

Katıldığı Projeler :

Sarıkavaklı N., Babahan İ., Öztunar N., Çakıcı H.T., “Hidrazon Grubu Taşıyan vic-Dioksim Türevlerinin Sentezi, Anti-bakteriyel Özellikleri ve Metal Seçiciliklerinin Araştırılması”, TÜBİTAK ,ANKARA ,TÜRKİYE ,01/06/2006 ,01/06/2007 .

Poster Sunumları :

Babahan İ., Sarıkavaklı N., Çakıcı H.T., “Bazı Yeni İmino-Oksimin Bileşiklerinin Sentezlenerek Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Elde Edilmeleri”, XXII. Ulusal Kimya Kongresi ,Poster Sunumu , Mağusa- KIBRIS. 09/10/2008.

Sarıkavaklı N., Babahan İ., Çakıcı H.T., ”Hidrazon İçeren vic-Dioksimlerin Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu” , XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Poster Sunumu, Mağusa- KIBRIS. 06/10/2008.

Sarıkavaklı N., Çakıcı H.T., “Hidrazon Grubu Taşıyan Vic-Dioksimlerin Sentezi Ve Cu(II), Co(II), Ni(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu, II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Poster Sunumu, ELAZIĞ. 17/05/2009.

Seminer Bilgileri :

ÇAKICI H.T., “Hidrazonoksim Metal Kompleksleri'nin Sentezi ve Uygulamaları” Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Bölümü, AYDIN. 2007.

STAJ BİLGİLERİ

Birlik Mensucat Tic. San. İşletmeleri A.Ş- Soley Havlu Fabrikası Organize Sanayi Bölgesi No:14. Cad. No:27 38070-KAYSERİ. 07.2004- 09.2004.

Erciyes Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi Nükleer Tıp Anabilim Dalı, KAYSERİ. 2009.

YÜKSEK LİSANS DERSLERİ

İleri Analitik Kimya, İleri Organik Kimya, İleri İnorganik Kimya, Nokta Grupları ve Uygulamaları, Ayırma Yöntemleri, Spektroskopik Yöntemler, Koordinasyon Kimyası, Anorganik Halkalı Bileşikler, Metal Organik Bileşikler, Seminer, Uzmanlık Alan Dersi, Yüksek Lisans Tezi

İLETİŞİM

E-posta Adresi : tuba-cakici@hotmail.com

Tarih : 03.09.2009