

**AMİNOGLİOKSİM TÜREVLERİNİN VE  
BUNLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
VE BUNLARIN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ**

**Filiz YILMAZ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Ocak-2001**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

*Filiz YILMAZ*.....'ın *Aminoglikasitler Türevlerinin ve Bunların Metal Komplekslerinin Sentezi ve Bunların Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi* başlıklı *Kırtay*..... Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı): *Prof. Dr. Gazi İREZ*

Üye (İkinci Danışman): *Prof. Dr. Lale ZOR*

Üye : *Prof. Dr. Tüfrik GERİKBEY*

Üye : *Doç. Dr. Alaattin GÜVEN*

Üye : *Doç. Dr. Hayrettin TÜRK*

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun

*24.01.2001*..... tarih ve *3/7*..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### AMİNOGLİOKSİM TÜREVLERİNİN VE BUNLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE BUNLARIN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Filiz YILMAZ

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Gazi İREZ  
İkinci Danışman: Prof.Dr. Lale ZOR

2001

Bu çalışmada, *anti*-klorogliksim, literatürde belirtildiği şekilde, elde edilmiş ve 2-aminobenzimidazol ile reaksiyonundan literatürde rapor edilmeyen yeni bir ligand ve bu ligandın bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında, *anti*-klorogliksimin, alkol-su (1:1,5) sisteminde, 2-aminobenzimidazol ile reaksiyonu sonucunda 2-aminobenzimidazolgliksim ligandı sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, sentezlenen ligandın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:1 ve 3:2 olan kompleksleri izole edilmiş ve bu ligandın ve komplekslerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, IR, elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *vic*-Dioksim, oksim, benzimidazol, gliksim metal kompleksleri.

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****THE SYNTHESIS OF AMINOGLYOXIME DERIVATIVES AND THEIR  
METAL COMPLEXES AND THE INVESTIGATION OF THEM BY  
SPECTROSCOPIC METHODS****Filiz YILMAZ****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Program****First Supervisor: Prof.Dr. Gazi İREZ****Second Supervisor: Prof. Dr. Lale ZOR****2001**

In this study, anti-chloroglyoxime was synthesized, which is reported in literature, and a new ligand constituted anti-chloroglyoxime and 2-aminobenzimidazol were first synthesized and its complexes with some transition metal were obtained.

In the first part of this study, 2-aminobenzimidazolglyoxime was synthesized by the reaction of anti-chloroglyoxime and 2-aminobenzimidazol in alcohol-water (1:1,5) system.

In the second part of the work, complexes which have metal - ligand ratio of 1:1 and 3:2 obtained with Ni(II), Cu(II) and Co(II) ions were isolated and structures of the ligand and complexes were investigated by <sup>1</sup>H-NMR, IR, elemental analysis.

**Key Words:** *vic*-Dioxime, oxime, benzimidazole, glyoxime metal complexes.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışması boyunca bilgisi ve emeğiyle beni yönlendiren danışmanım Sayın Prof. Dr. Gazi İREZ'e teşekkür ederim.

Çalışmam süresince bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı ve ikinci danışmanım Sayın Prof. Dr. D.Lale ZOR'a, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Bölüm cihazlarını kullanmama olanak sağlayarak analizlerime yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mete KOÇKAR'a ve Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Yard.Doç.Dr. Temel ÖZEK'e teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmam süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen tüm Araştırma Görevlisi ve Teknisyen arkadaşlarıma ve öğrenim hayatım boyunca yanımda olup beni destekleyen aileme, özellikle de babama teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Oksimler.....	3
1.1.1. Oksimlerin Genel Özellikleri.....	4
1.1.2. Oksimlerin Elde Edilmesi.....	14
1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları.....	16
1.1.4. Oksimlerin Kompleksleri.....	21
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
2.1. Materyal.....	37
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	37
2.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	37
2.2. Yöntem.....	38
2.2.1. <i>amphi</i> -Kloroglioksim Sentezi.....	38
2.2.2. <i>anti</i> -Kloroglioksim Sentezi.....	38
2.2.3. Ligand Sentezi.....	39
2.2.4. Kompleks Bileşiklerin Sentezi.....	40
3. BULGULAR.....	43
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	41
5. KAYNAKLAR.....	49
6. EKLER.....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. a) <i>cis-</i> ( <i>syn-</i> ) Aldoksim.....	5
b) <i>trans-</i> ( <i>anti-</i> ) Aldoksim.....	5
1.2. a) <i>syn-</i> Benzaldoksim.....	6
b) <i>anti-</i> Benzaldoksim.....	6
1.3. a) <i>anti-</i> Etilmetilketoksim ( <i>syn-</i> Metiletilketoksim).....	6
b) <i>syn-</i> Etilmetilketoksim ( <i>anti-</i> Metiletilketoksim).....	6
1.4. a) <i>anti-</i> ( $\beta$ ) <i>vic-</i> Dioksim.....	6
b) <i>syn-</i> ( $\gamma$ ) <i>vic-</i> Dioksim.....	6
c) <i>amphi-</i> <i>vic-</i> Dioksim.....	7
1.5. a) 1,3-Difenil-2-tiookso-4,5- <i>anti-</i> bis(hidroksiimino)imidazolin.....	7
b) 1,3-Difenil-2-tiookso-4,5- <i>amphi-</i> bis(hidroksiimino)imidazolin.....	7
1.6. <i>vic-</i> Dioksim metal komplekslerinin genel gösterilişi.....	10
1.7. <i>vic-</i> Dioksimlerin iç kompleks tuzları.....	12
1.8. Oksalendiürediamiddioksimin Ni(II) kompleksi.....	12
1.9. Diaminoglioksimin Cu(II) kompleksi.....	13
1.10. <i>amphi-</i> 1,4-Dithia-2,3-bis(hidroxyimino) [4] (1.1')ferrocenophane.....	13
1.11. Oksim ligandında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri.....	22
1.12. <i>vic-</i> Dioksimlerin <i>anti-</i> formlarının Ni(II) komplekslerinin yapısı.....	22
1.13. <i>vic-</i> Dioksimlerin <i>amphi-</i> formlarının Ni(II) komplekslerinin yapısı.....	23
1.14. Bis( <i>anti-</i> dimetilglioksimato)kobalt(II) kompleksi.....	23
1.15. Bis( <i>anti-</i> diaminoglioksimato)kobalt(II) kompleksi.....	24
1.16. [ <i>cis-</i> Pd( $\sigma$ -H <sub>2</sub> CPhD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] kompleksi.....	25
b) [ <i>trans-</i> Pd( $\alpha$ -H <sub>2</sub> CPhD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] kompleksi.....	25
1.17. [ <i>trans-</i> Pd( $\gamma$ -H <sub>2</sub> CPhD) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] kompleksi.....	25
1.18. [Pt( $\gamma$ -H <sub>2</sub> CPhD)( $\gamma$ -H <sub>2</sub> CPhD)Cl <sub>2</sub> ] kompleksi.....	26
1.19. [(Cu( $\beta$ -H <sub>2</sub> CPhD)Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] kompleksi.....	26
1.20. 1,3-Difenil-2-tiookso-bis(hidroksiimino)imidazolin (DITH <sub>2</sub> ) ligandı.....	27

1.21. <i>anti</i> -1,3-Difenil-2-tiokso-bis(hidroksiimino)imidazolin'nin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri .....	27
1.22. a) ( $\alpha$ -Merkaptopiridil) glioksim.....	28
b) 1,4-difenil-2,3-bis(hidroksiimino) piperazin.....	28
1.23. N,N'-Bis[benzo(15-crown-5)]diaminoglioksimin bazı geiř metal kompleksleri.....	29
1.24. 2,3-Bis (hidroksiimino)-1,2,3,4-tetrahidro [15-crown-5]-[g]-kinokzalin.....	30
1.25. 1,3-Difenil-4,5-bis (hidroksiimino)imidazolin.....	31
1.26. Diferrosenilglioksim kompleksi.....	32
1.27. 1,4-Ditiya-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1.11') ferrosen.....	32
1.28. S,S'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])ditiyaglioksim ligandı.....	33
1.29. Polişelatların iki farklı yapısı.....	33
1.30. <i>cis</i> -Durumdaki ift oksim kprleriyle lineer trinükleer bakır(II) komplekslerinin kimyasal yapısı.....	34
1.31. Bis(antrasendioksimato) ligand sistemine bağlı BF <sub>2</sub> <sup>+</sup> 'nin kobalt kompleksi.....	34
1.32. Di-[N-(1,1'-azonaftil-4-amino)glioksim].....	35
1.33. Di-[N-(1,11'-azonaftil-4-amino)glioksimato] Ni(II) kompleksi.....	35
4.1. FYGH <sub>2</sub> ligandında molekül ii hidrojen kprleri.....	46
4.2. [Ni(FYGH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] Kompleksi.....	47
4.3. [M <sub>3</sub> (FYGH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> Kompleks yapısı.....	47



## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı dioksimlerin pK <sub>a</sub> değerleri.....	5
1.1. Bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	8
2.1. Sentezlenen maddelerin isimlendirmeleri.....	41
2.2. Sentezlenen maddelerin molekül formülleri ve kodları.....	42
3.1. Sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri.....	43
3.2. Sentezlenen maddelerin çözünürlükleri.....	44
3.3. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri.....	44
3.4. Sentezlenen bileşiklerin IR değerleri.....	45
3.5. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri.....	45

## 1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri diğer adıyla, kompleks bileşikler, günlük hayatımızın her alanında çok değişik yapı ve kullanım şekliyle karşımıza çıkmakta ve sınırsız kullanım alanı olması ile de önemini gün geçtikçe arttırmaktadır.

Klasik anlamda; bir metal katyonunun, iyon veya moleküllerle verdiği katılma ürünlerine “Koordinasyon Bileşikleri” denir. Bu bileşiklerdeki katyona, “Merkez Atomu” adı da verilir. Koordinasyon bileşiklerinde, merkez atomuna bağlı olan yüklü veya yüksüz gruplara “Ligand” denir. Bir koordinasyon bileşiğinde, merkez atomuna bağlanan ligandların sayısına, “Koordinasyon Sayısı” denir.

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilimdalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonunun, elektron verici gruplar ile bağ oluşturması sonucu meydana gelen maddelerin, yapılarının aydınlatılması, bu araştırma sahasında önemli bir yer tutmaktadır.

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin, yapı ve özelliklerinin incelenmesinin, bilim ve teknikteki önemi artarak devam etmektedir [1]. Biyolojik mekanizmalarda meydana gelen olayların ve biyolojik mekanizmalarda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında ligandların ve bazı metal komplekslerinin antitümör etkisinin ortaya çıkması, bu komplekslerin, özellikle *vic*-dioksimlerin geçiş metalleri ile vermiş oldukları komplekslerin üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur.

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de dokulardan akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu, demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir magnezyum pirol

şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleriyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler, bazen, canlılar için çok tehlikeli olabilecek reaksiyonları başlatırlar. Bu reaksiyonlar, biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olur. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar [2].

Koordinasyon bileşiklerinin Analitik Kimyadaki önemi de oldukça büyüktür. Organik ve İnorganik ligandlarla metallerin verdikleri kompleksler birçok metalin nitel ve nicel tayinlerinde kullanılır.

Örneğin, etilendiamintetraasetat iyonu (EDTA) suyun sertliğinin giderilmesinde ve kalsiyum tayininde, dimetilglioksim (DMG) ise, nikelin nicel ve nitel tayinlerinde oldukça kullanışlıdır [3].

Geçiş Metalleri ile elektron verici gruplara sahip ligandlardan meydana gelen komplekslerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi ve yapılarının aydınlatılması koordinasyon kimyasının yanısıra, biyokimya, boyar maddeler, ilaç kimyası, polimer kimyası ve tarım gibi bir çok alanda önem kazanmaktadır. Bazı platin komplekslerinin kanser tedavisinde kullanılması ile ilgili araştırmalar, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırmıştır [1].

Koordinasyon bileşiklerinin sanayideki kullanım alanları da gün geçtikçe artmaktadır. Boyar madde sanayiinde kullanılan maddelerin çoğu, koordinasyon bileşiği halindedir.

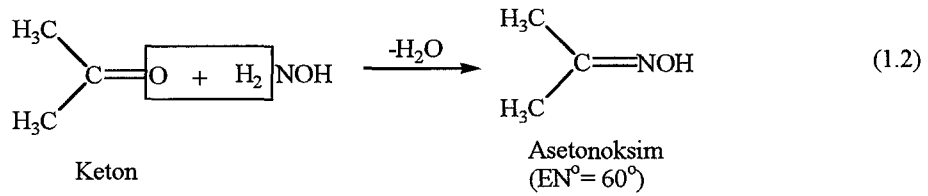
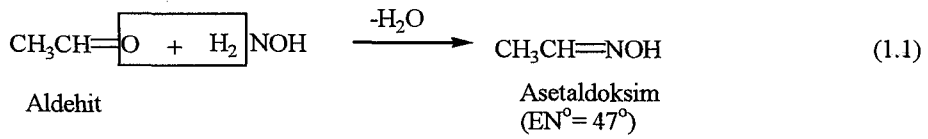
Koordinasyon bileşikleri, büyük ilerleme içinde olan polimerizasyon endüstrisinde de önemli yer tutar. Metal alkolatların hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin daha iyi kontrol edilebilir duruma getirilmesi amacıyla uygun şelat yapma özelliğine sahip bileşiklerle modifiye edilmesi sonucu yeni özelliklere sahip anorganik polimerlerin sentezleri gerçekleştirilmektedir [4].

Metallerin saf olarak elde edilmesinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde ve daha birçok alanda koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır [1].

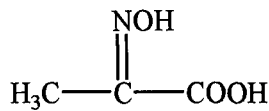
## 1.1. Oksimler

Koordinasyon Kimyasında ligand olarak kullanılan ve  $-C=NOH$  grubu taşıyan maddelere oksim kelimesinin kısaltılmasıyla oluşan “oksim” adı verilmiştir.

Oksim kelimesi genel bir adlandırmadır. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle kondenzasyon ürünü oldukları için, önceleri aldehit ya da ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilmekteydi [5].



Bugün ise; daha çok, ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla “hidroksiimino” eki ile isimlendirilmektedirler. Örneğin,  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{N-OH})-\text{COOH}]$  bileşiği “2-Hidroksiiminopropiyonik asit” olarak adlandırılır [6].



Bir organik molekülde, oksim grubu sayısına göre; mono, di, tri ve tetra oksimler sözkonusu olmasına rağmen, koordinasyon kimyasında, ligand olarak, en çok monooksimler ve *vic*-dioksimler yer almaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinde, oksim ve komşu karbonlarda oksim grupları bulunduran *vic*-dioksim kompleksleri ayrı bir önem taşır.

Oksimler ve metal kompleksleri üzerine ilk çalışmalar, 1905 yılında L. Tschugaeft'in bis-[dimetilglioksimato] Nikel(II) kompleksini sentezleyip, izole etmesiyle başlamıştır. Daha sonraları dimetilglioksim, kantitatif nikel tayinlerinde kullanılan bir madde olmuştur. Yine Tschugaeft tarafından dimetilglioksimin Co(III) tuzuyla vermiş olduğu kompleks izole edilmiştir [7].

Özellikle dimetilglioksimin Co(III) ile oluşturduğu kompleks, B<sub>12</sub> koenzim komplekslerine model bileşik olması sebebiyle, *vic*-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. 1960 yıllarında bu komplekslerin oluşturduğu sağlam yapının ve NaBH<sub>4</sub> gibi indirgeyici maddelerle kobaltın 1+ değerliğine kadar, kompleks parçalanmadan, indirgenebilme özelliği, B<sub>12</sub> vitamininin ve koenzimlerinin biyokimyasal mekanizmalarının açıklanmasında model bileşik olarak kullanılabilceği gösterilmiştir [8,9]. Ayrıca *vic*-dioksim metal komplekslerinin, biyolojik aktivite ve yarı iletkenlik özellikleri de rapor edilmiştir [10].

### 1.1.1. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler, genellikle; renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen kristal katı maddelerdir. Mol kütlesi küçük olanları, dikkate değer derecede, uçucudur.

(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=NOH) Oksimin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler genel bir isimlendirme olup, taşıdıkları azometin (>C=N-) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (O-H) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir. Amid oksimlerde, R gruplarından birinin yerini NH aldığından molekülün bazikliğinin hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir [11].

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı, sulu NaOH'de çözünür ve CO<sub>2</sub> ile çöker. Basit oksimlerin pK<sub>a</sub>'ları 10-12 değerleri arasındadır. *vic*-Dioksimlerin sulu çözeltilerinin farkedilir derecede asidik olduğu bilinmektedir. Bunların pK<sub>a</sub>'ları ise, 7-10 arasında değişir. Çünkü *vic*-Dioksim bileşiklerinde, =N-OH grupları, komşu karbonlara takılı durumdadırlar. Yapıda bulunan α-keto grupları asit gücünü arttırdığı için *vic*-dioksim kompleksleri,

monooksim komplekslerine göre daha asidiktir [12]. Bazı *vic*-dioksimlerin pK<sub>a</sub> değerleri Çizelge 1.1’de görülmektedir [13].

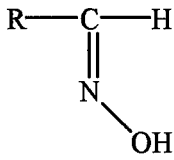
Çizelge 1.1. Bazı dioksimlerin pK<sub>a</sub> değerleri

OKSİM	pK <sub>a</sub>
Dihidroksiglioksim	6.81 ± 0.02
	8.66 ± 0.05
Difenilglioksim	8.50 ± 0.05
Glioksim	8.88 ± 0.05
Difurilglioksim	9.51 ± 0.02
Dimetilglioksim	10.14 ± 0.03

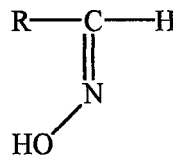
Bunun yanında, oksimler yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebiyle, konsantre mineral asitlerde çözünür, fakat; su ile seyreltiklerinde çöker. Böylece hidroklorür kristalleri izole edilir [12].

Oksimlerde alkenler gibi, geometrik izomeri gösterir. Monooksimlerin *cis*- izomerlerine “*syn*-”; *trans*- izomerlerine ise “*anti*-” izomerler adı verilir.

*cis*-Aldoksimlerde, hidrojen atomu ile hidroksil grubu molekül düzleminin aynı tarafında bulunur. *trans*- İzomerlerde ise, hidrojen atomu ile hidroksil grubu molekül düzleminin farklı tarafında bulunurlar.



(a)

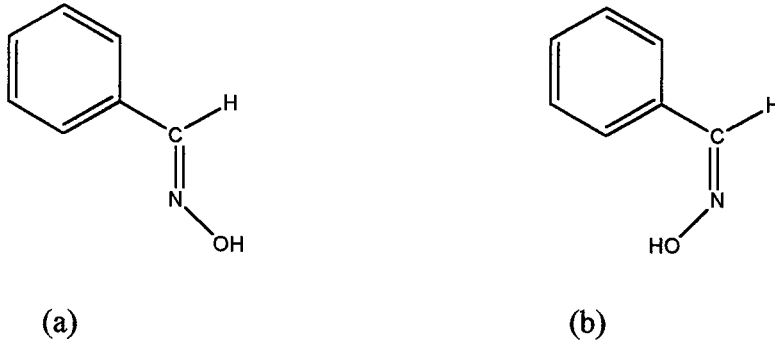


(b)

Şekil 1.1. a) *cis*- (*syn*-) Aldoksim

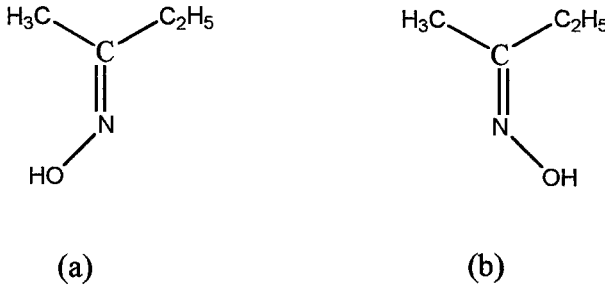
b) *trans*- (*anti*-) Aldoksim

Benzaldoksimde olduğu gibi, *syn*- öneki, aldehitlerde, hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, *anti*- öneki ise, hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır, Şekil 1.2.



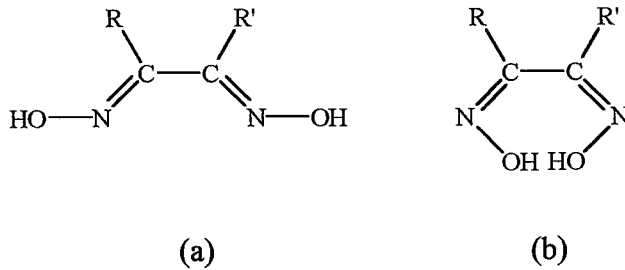
Şekil 1.2. a) *syn*-Benzaldoksim  
b) *anti*-Benzaldoksim

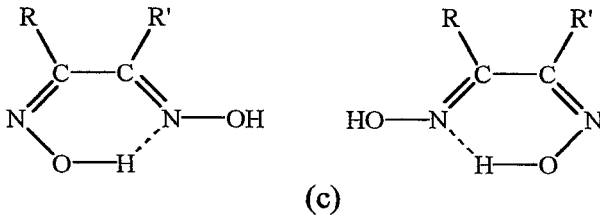
*cis*-Ketoksimlerde, hidroksil grubu ile, keton isminden önce söylenen alkil grubu molekül düzleminin aynı tarafındadır. *trans*-Ketoksimlerde ise, bu gruplar molekül düzleminin farklı tarafında bulunur [14]. Eğer, ketoksim simetrik ise, *syn*- ve *anti*- izomerleri sözkonusu değildir.



Şekil 1.3. a) *anti*-Etilmetilketoksim (*syn*-Metiletilketoksim)  
b) *syn*-Etilmetilketoksim (*anti*-Metiletilketoksim)

*vic*-Dioksimlerde, bu ekler; O-H gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır [15].





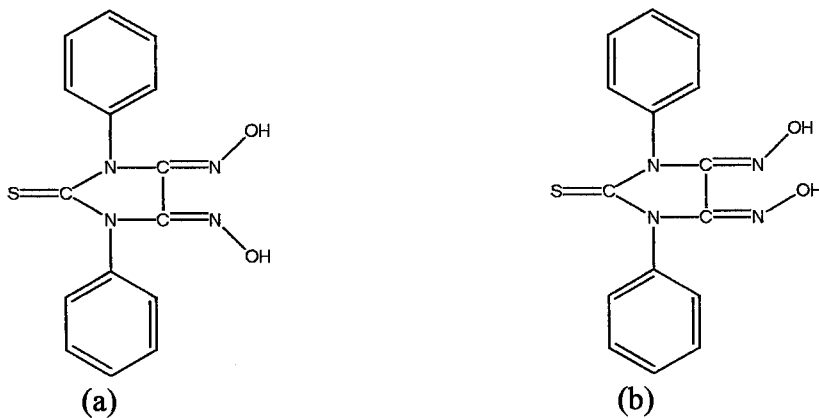
Şekil 1.4. a) *anti*- ( $\beta$ ) *vic*-Dioksim

b) *syn*- ( $\gamma$ ) *vic*-Dioksim

c) *amphi*- *vic*-Dioksim

Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak, çoğunlukla az olduğundan bu formları (*syn*-, *anti*- ve *amphi*-) izole etmek güç, ancak bazılarını ayırmak mümkün olabilmektedir [6].

Nitekim bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni tip *vic*-dioksim bileşiklerinin pek azında, yalnız *anti*- ve *amphi*- formunu ayırarak spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Genellikle *anti*-yapısındaki dioksimler, *amphi*- yapısındaki dioksimlere nazaran, daha düşük enerjili yani, karardır. Bu nedenle genellikle dioksimlerin *anti*- formunun erime noktası, *amphi*- ve *syn*- formlarının erime noktalarından daha yüksektir [16-18]. Ancak bunun istinaları vardır [11] ve bununla ilgili bir örnek, Şekil 1.5'de görülmektedir [19].



Şekil 1.5. a) 1,3-Difenil-2-tiookso-4,5-*anti*-bis(hidroksiimino)imidazolin

E.N.: 180 °C

b) 1,3-Difenil-2-tiookso-4,5-*amphi*-bis(hidroksiimino)imidazolin

E.N.: 208 °C



*vic*-Dioksimler, bazlara karşı, farklı davranış gösterir. Monooksimler ve bazı  $\alpha$ -dioksimler güçlü bazlarda, tuz oluşturarak çözünecek kadar dayanıklıdır. *amphi*- ve *anti*-Klorogliksim ve diklorogliksim gibi dioksimler ise, bazlara karşı dayanıksızdır.

Oksimlerin yapıları X-ışınları kristalografi yöntemiyle incelenmiştir: Kovalent yarıçap ve elektronegativite değerlerini gözönüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları (C=N) için, 127 pm, (N-O) için ise, 144 pm'dir. (C=N) bağı için ölçülebilen değerler, genellikle,  $\pm 2$  pm'lik bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterirler. (N-O) bağında ise, saptanan uzunluklar hesaplanan değerden %2-5 daha kısadır. C-N-O açısı da,  $111^\circ - 114^\circ$  arasındadır [6].

Çizelge 1.2'de bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

MADDE	C=N (pm)	N-O (pm)	(C-N-O) ( $^\circ$ )
Gliksim	128.4	139.7	111.00
Dimetilgliksim	127.0	138.0	114.00
Formamidoksim	128.8	141.5	110.00
Sikloheksan-1,4-diondioksim	127.6	141.1	113.00
Diaminogliksim	127.6	140.8	110.25

X-Işını difraksiyon çalışmaları yanında oksimlerin yapısının aydınlatılmasında IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları geniş ölçüde kullanılır.

Aldoksim ve ketoksimler için, karakteristik bandlar;  $3300-3130\text{ cm}^{-1}$ 'de ki;  $\nu(\text{OH})$ ,  $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ 'de ki;  $\nu(\text{C=N})$  ve  $1000-930\text{ cm}^{-1}$ 'de ki;  $\nu(\text{NO})$  titreşimleridir.

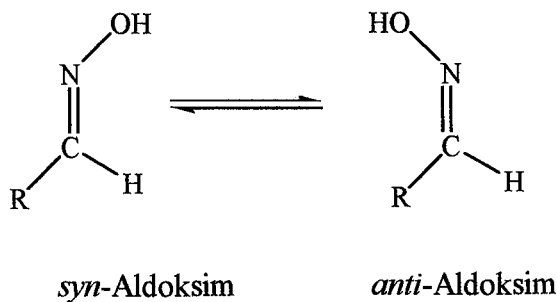
Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında, oksimin, (OH) grubuna ait gerilme titreşimi  $3600-3500\text{ cm}^{-1}$  çıkar, bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasıdır. *vic*-Dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. *anti*-Dioksimlerde (O-H) grupları birbirine zıt doğrultularda yönelmişlerdir. (OH) gerilme titreşiminin *anti*-

formundaki oksimlerde *amphi*- formundakilere nazaran, daha yüksek frekansta bulunduğu, literatürde, belirtilmektedir [19-25].

Doymuş, konjuge olmayan oksimlerde  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandı  $1685\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$  de görülürse de, *vic*-dioksimlerde, söz konusu band,  $1600\text{ cm}^{-1}$  yakınlarına kadar kayabilir. *anti*-Glioksimlerde  $\nu(\text{C}=\text{N})$  titreşiminin  $1621\text{ cm}^{-1}$  civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir; *anti*-kloroglioksimde ise, orta şiddette bir dublet ( $1626, 1592\text{ cm}^{-1}$ ) halindedir.

Oksimlerde bir çift bağa komşu (N-O) titreşimine tekabül eden  $\nu(\text{N-O})$  bandı,  $970\text{-}925\text{ cm}^{-1}$  arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir [26]. (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak, oksim grubuna bağlı süstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimde  $1000\text{ cm}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir [27,28].

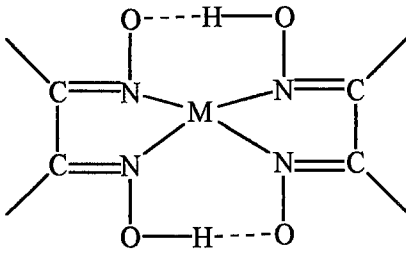
Aldoksimlerde, *syn*- ve *anti*- olarak adlandırılan iki farklı yapının bulunduğu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna (C-H) ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden  $0.6\text{ ppm}$  uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır [29]. 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 değerleri karşılaştırılarak, izomerlerin denge konsantrasyonlarını belirlemek de mümkün olmuştur.

Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalarının detaylı bir şekilde incelenmesi, 1967 yılında Kleinspehn ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır [30]. 60 oksim bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> çözeltisinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki, (OH) rezonansı oksim grubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehytlerin oksimleri için tesbit edilen (OH) kimyasal kaymaları 11-10 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12.5-11 ppm arasında değerler ölçülmüştür.

Günümüzde birçok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genel olarak metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu Şekil 1.6'da görüldüğü gibi, aynı düzlemedir. Oluşan moleküller arası polar hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller.



Şekil 1.6. *vic*-Dioksim metal komplekslerinin genel gösterilişi

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir.

X-ışınları analizi ile iki oksijen atomu arasındaki uzaklık 2.44 Å olarak bulunmuştur. Bu tür komplekslerde C=N ve N-O bağ uzunlukları, sırasıyla, 1.30 Å ve 1.34 Å olarak saptanmıştır. Serbest oksim ligandlarıyla bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonucunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise pek fazla değişmemiş olduğu gözlenmiştir. Bu veriler kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesini, C=N bağına ait frekansın da önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. *vic*-Dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında, <sup>1</sup>H-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 alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece (O-H) protonları için iki tane singlet görülmektedir [31]. Simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülür [28,29,31,32]. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono- süstitüe glioksimlerde aldehit protonuna komşu (O-H) protonu, süstitüe oksimlerdeki (O-H) protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır. Bu iki singlet arasındaki fark 0.6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

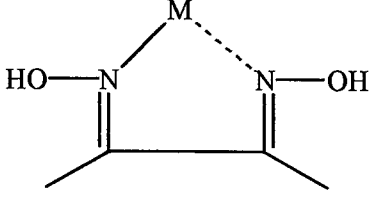
Geçiş metallere *vic*-dioksim kompleksleri, molekülün kararlılığını etkileyen çeşitli faktörleri bir arada taşımaları açısından önemlidir.

- I. Fe(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri düşük spinlidir.
- II. Metal-ligand oranı 1:2 olan komplekslerde molekülün daha kararlı olmasını sağlayan hidrojen köprüleri bulunmaktadır.
- III. Fe(II) kompleksinin kararlılığı geri bağlanma (metalden liganda elektron akışı) sayesinde daha artmıştır.
- IV. Kare-düzlemsel yapıdaki; Fe(II), Co(II), Co(III), Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinde, tek dişli bir ligandın, z eksenine doğrultusunda, metal ile koordinasyona girmesi mümkün olmaktadır.

*vic*-Dioksim komplekslerinin IR spektrumlarında, H-köprüsü oluşumu sebebiyle (OH) gerilme ve eğilme titreşimleri;  $2350\text{ cm}^{-1}$  ve  $1700\text{ cm}^{-1}$  civarına kaymaktadır. Dimetilglioksim komplekslerinde C=N bağı kompleks halkasının bir bölümünü oluşturur. Kompleks teşekkülünden sonra C=N bağına ait titreşimde gözlenen kayma, geri bağlanma etkisini gösterir. Metal iyonunun, iyonizasyon potansiyelindeki azalma, metalden liganda doğru elektron akışını kolaylaştırır. Bundan dolayı geri bağlanmanın artışıyla, merkez atomuna ait bağ yapmamış d elektronlarının şelat halkasında daha fazla konjugasyona girmesi temin edilir. Bu da C=N gerilme titreşiminde azalmaya sebep olur.

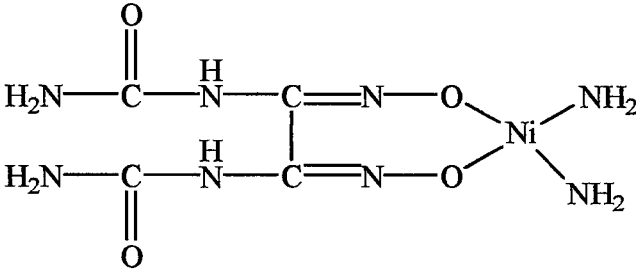
*anti*-Dioksim komplekslerinde H-köprüsü oluşumu nedeniyle  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda hidroksil protonu çok zayıf alana kayar (yaklaşık 16-17 ppm). *vic*-Dioksimin N ve O grupları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona iştirak etmeyen OH grubu serbest liganddakine yakın bir kimyasal kayma gösterir [19,33].

*vic*-Dioksimlerin, metallere iç kompleks tuzları oluşumu sırasında oksim gruplarından biri asidik diğeri bazik karakter gösterir [34].



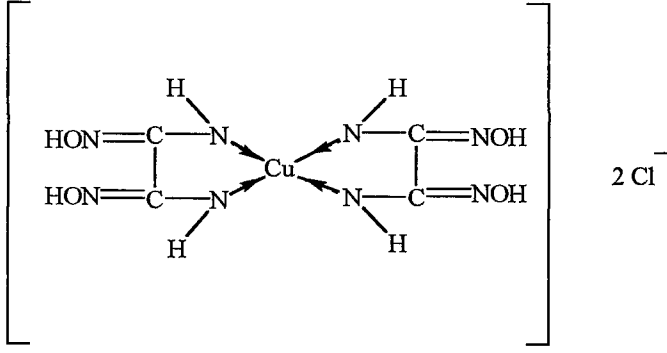
Şekil 1.7. *vic*-Dioksimlerin iç kompleks tuzları

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.



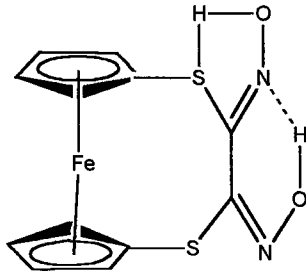
Şekil 1.8. Oksalendiüreamiddioksimin Ni(II) kompleksi

Diaminoglioksim ligandında oksim grubunun yanısıra  $-NH_2$  gruplarının da donör karakterli atomları içermesi, bu bileşiğin bakır ile oksim azotu üzerinden değil, amino azotu üzerinden koordinasyona girmesine sebep olur. Aşağıda gösterildiği gibi bileşiğin bir tetramin bakır tuzu olması bu bileşiğin çok kararlı olmasını sağlar.



Şekil 1.9. Diaminogliksimin Cu(II) kompleksi

Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı olan *anti*- formu izole edilebilmiştir [35]. Diğer taraftan, ditioferrocenophane grubu ihtiva eden *vic*-dioksimlerde, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle, altılı bir halkanın teşkili, *amphi*- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken (Şekil 1.10), eser miktarda *anti*- formuna rastlanmıştır [36].



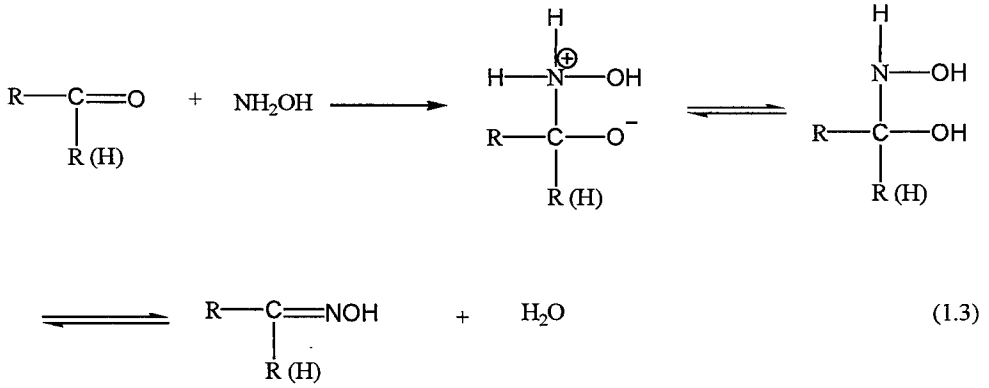
Şekil 1.10. *amphi*-1,4-Dithia-2,3-bis(hidroxyimino) [4] (1.1')ferrocenophane

Nitekim bu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, ferrocen halkalarının karakteristik bandlarının yanı sıra,  $\text{D}_2\text{O}$  ile kaybolan 13.28 ppm'de (OH) protonu, *amphi*- izomeri için, karakteristiktir.

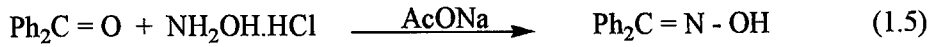
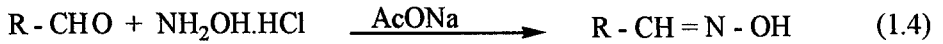
### 1.1.2. Oksimlerin Elde Edilmesi

Oksimler, basitçe; aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksimler çeşitli yollardan elde edilebilir. Aşağıda oksim eldesine ilişkin reaksiyonlar verilmiştir.

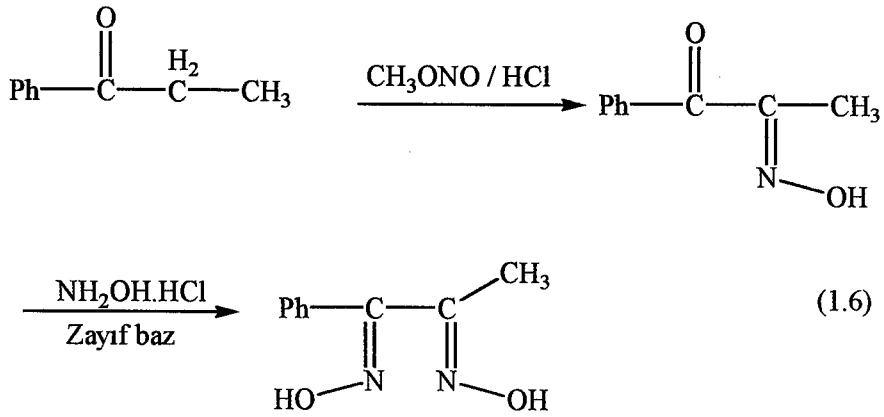
1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile olan reaksiyonlarından elde edilebilirler. Eskiden beri bilinen bu yöntemle oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon, sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve uygun pH'larda gerçekleştirilir [37].



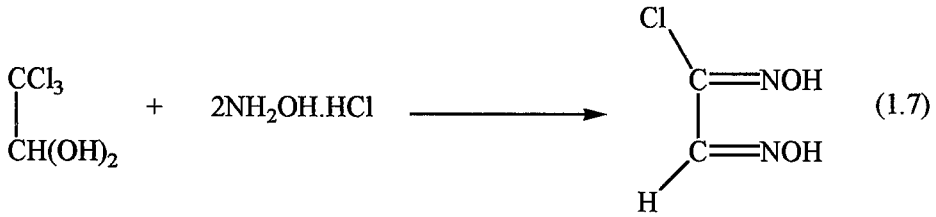
Oksimlerin bu yöntemle eldesi hakkında oldukça geniş bilgiler vardır [17,38,39].



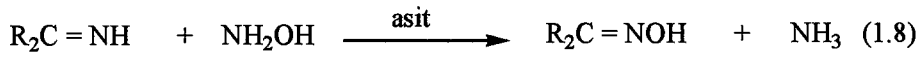
2. Nitrozolama Metodu:  $\alpha$ -Ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır [17]. Metod daha ileriye götürülerek dioksimler de elde edilir.



3. Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak klorogliksim izomerleri elde edilir [17,40,41].

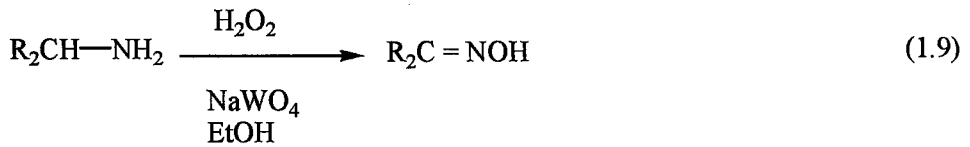


4. Ketimlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan;

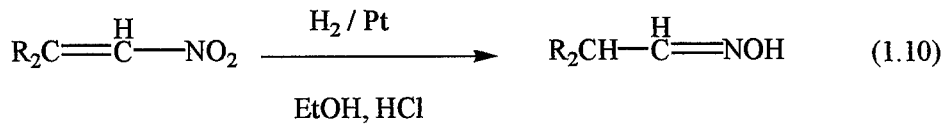


Oksimler, ketimlerden, ketonlara oranla daha kolay elde edilir [42].

5. Primer Aminler, sodyum tungstat varlığında, alkollü ortamda, hidrojen peroksitle yükseltgenerek oksimlere dönüşür [43].

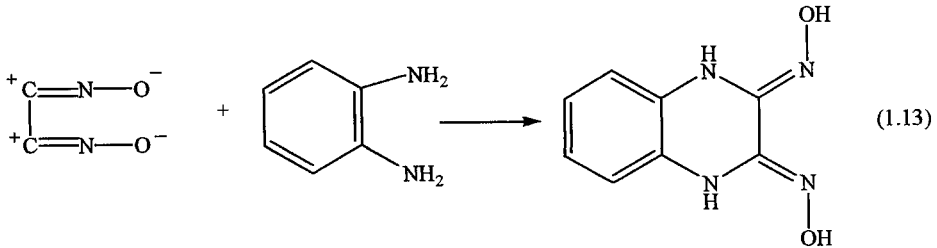
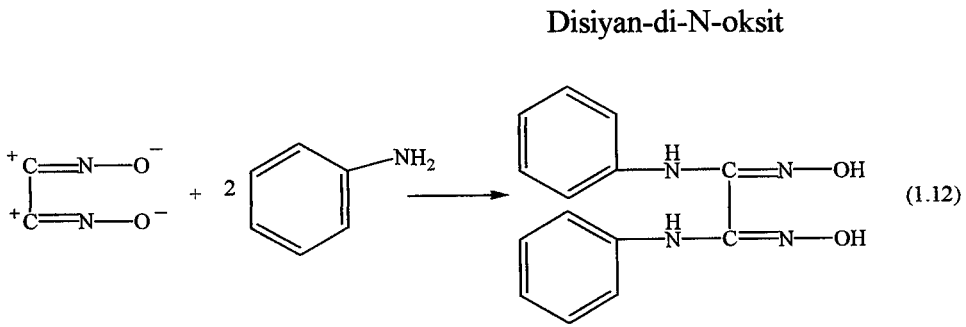
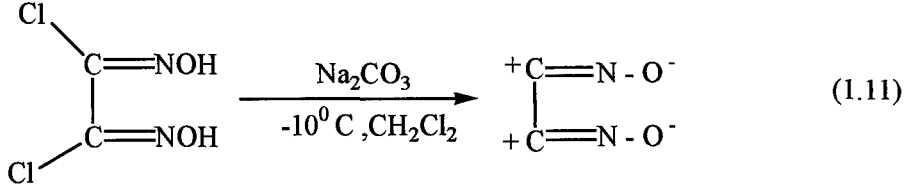


6. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi sonucunda elde edilir.



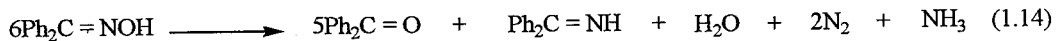


7. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla da dioksimler elde edilir. Bu reaksiyon kolay olmasına karşın tehlikelidir. Bu konudaki çalışmalar ilk kez 1911 yılında başlamış [44], daha sonra Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu reaksiyonda oksimler; aminlere ve 1,2-diaminlere, disiyan-di-N-oksit katılmasıyla elde edilmiştir [45].

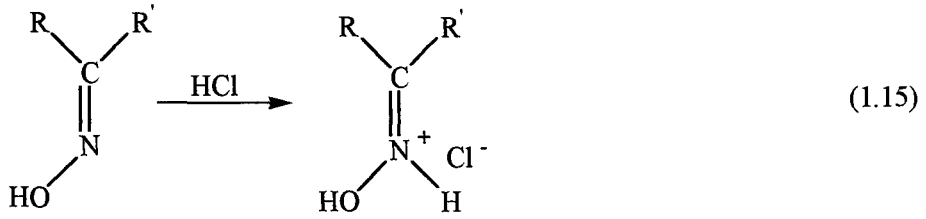


### 1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

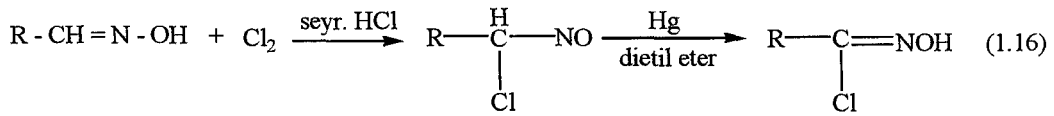
1. Oksimler kararlı bileşiklerdir. Ancak, uzun sürede ısı ve ışık etkisiyle bozularak karbonil ve azotlu organik karışım maddeleri meydana getirir. Kuvvetli ısıtıldıklarında, benzofenonoksimde olduğu gibi; azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrılır [46].



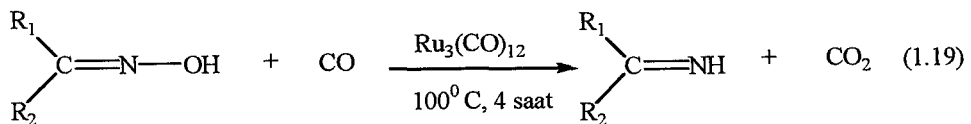
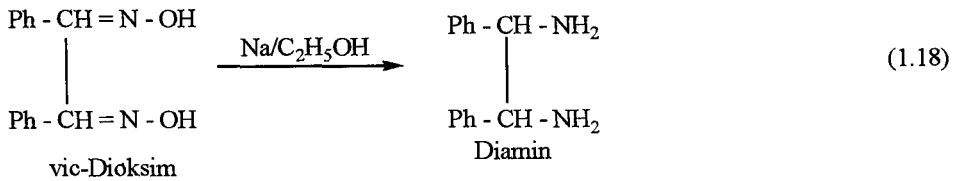
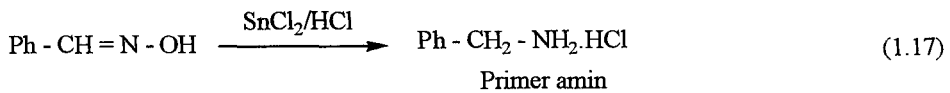
2. Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşür [17]. Aynı zamanda, izomerik dönüşüm yapar. *syn*- ve *amphi*- İzomerleri HCl ile *anti*-izomerlerine dönüşür.



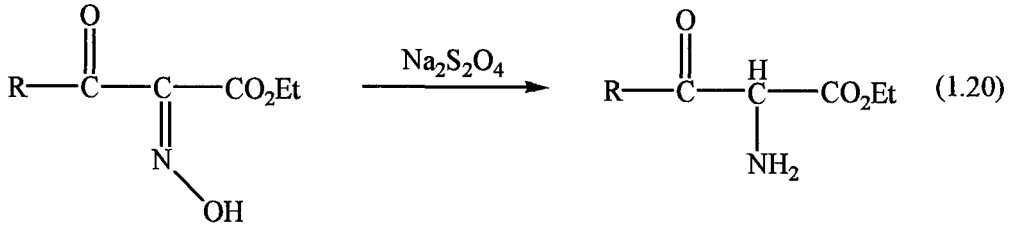
3. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksilamik asit türevleri elde edilir [17].



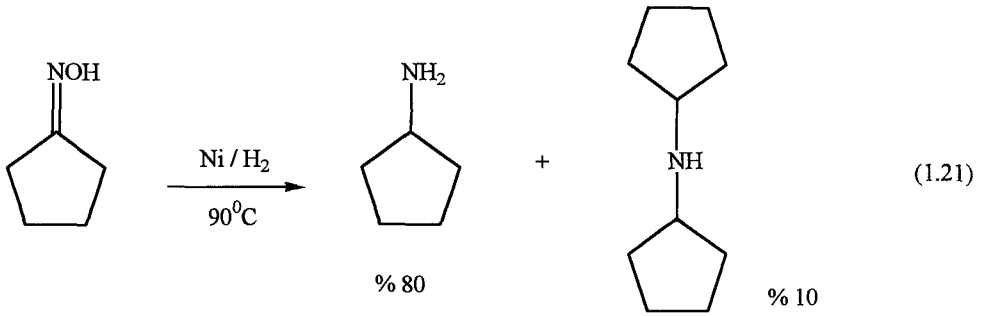
4. Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilir [17]. Ayrıca, rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde, ketoksim, ketimine indirgenir [47].



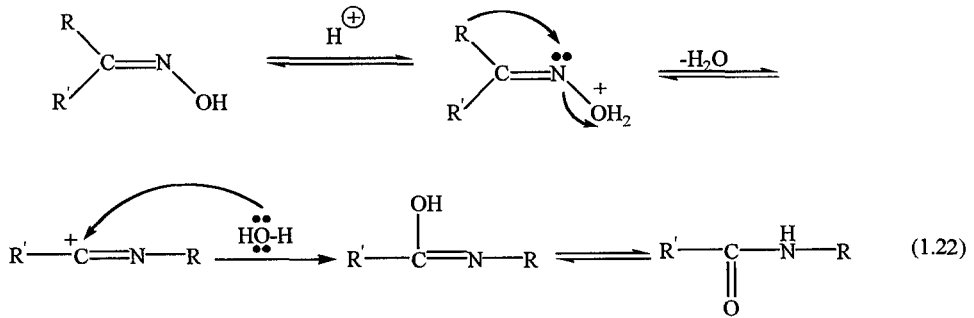
Pirollerin Knorr sentezinde sodyumditiyonit tercih edilir [48].



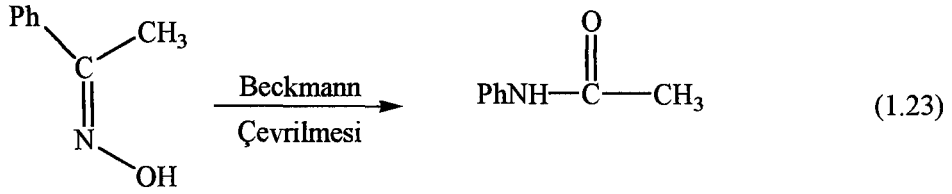
Katalitik yöntemlerle indirgenme bazı sekonder aminlerin üretimi için oldukça etkilidir.



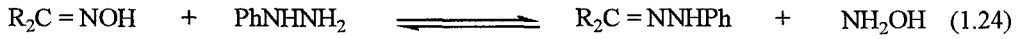
5. Oksimlerin en önemli reaksiyonlarından biri de “Beckmann Çevrilmesi”dir. Oksimler, asidik ortamda süstitüe amidleri vermek üzere, çevrime uğrar [5].



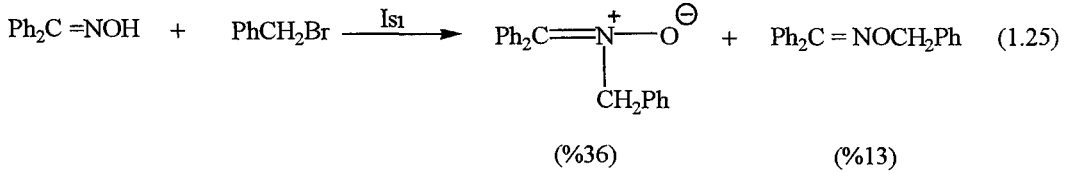
Beckmann çevrilmesi stereospesifiktir. Çünkü göçen alkil grubu daima hidroksil grubuna *trans*- durumunda bulunan alkil grubudur. Bu nedenle asetofenonoksim aşağıda gösterilen stereokimyasından dolayı sadece asetanilid verir [46].



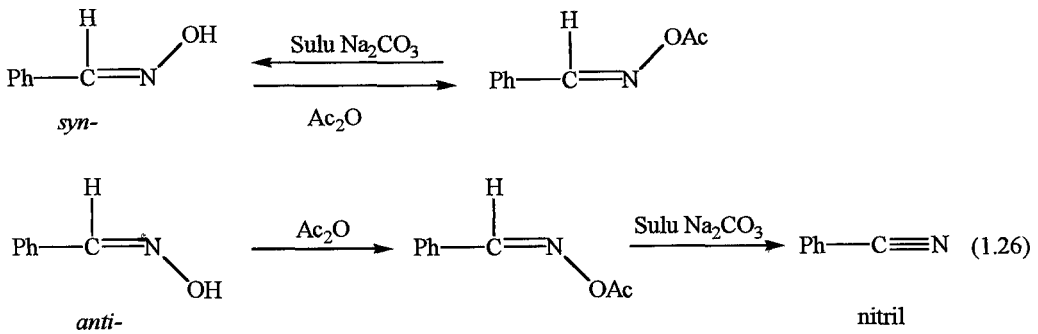
6. Değişik tipte ki diğer nükleofiller de oksimlerle reaksiyona girer. Reaksiyondaki ilk basamak, nükleofilik atakla reaktifin oksim karbonuna katılmasıdır. Örneğin, fenilhidrazin oksimlerle reaksiyona girebilir ve fenilhidrazinin fazlası kullanılarak reaksiyon son bulur [6].



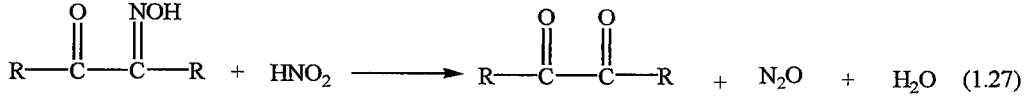
7. Oksim anyonlarının alkil halojenürlerle alkilasyonu oldukça kolaydır ve N-süstitüe izomerlerin fazla olduğu çeşitli karışımlar verirler.



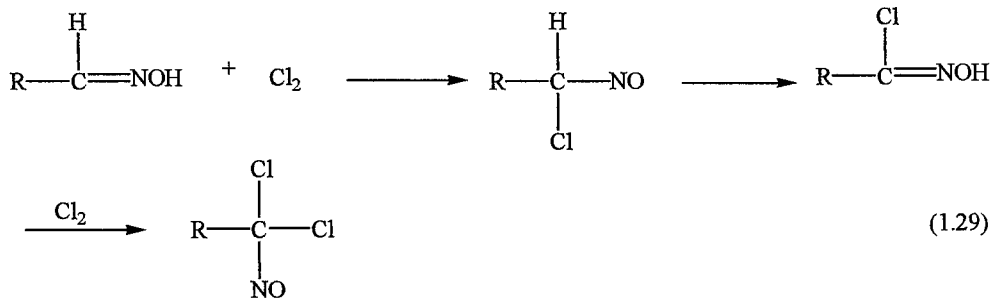
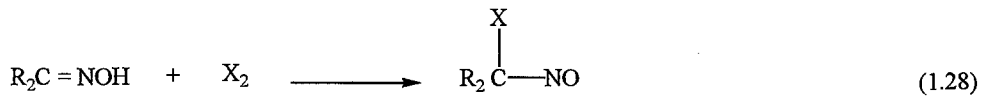
8. Oksimler açilleme reaktifleri ile de reaksiyona girerek açil türevlerini oluşturur. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü o-açil yapısındadır. Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açil türevlerini verirler. *syn*- İzomerinin açil türevi, zayıf baz ile tekrar oksime dönüşmesine rağmen, *anti*- izomerinin açil türevi nitril oluşturur.



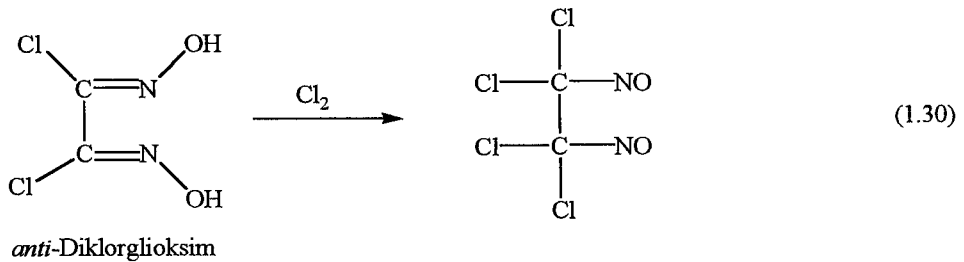
9. Oksimlerin nitrolama reaktifleri ile olan reaksiyonunda etki, en çok karbon ve azot atomuna olur. 1889 yılında Claisen ve Manasse,  $\alpha$ -oksimino ketonların nitroz asitle,  $\alpha$ -diketonlara dönüştüklerini göstermiştir [49]. Bu reaksiyonla oksimleri, ketonlara çevirmek mümkün olabilmektedir.



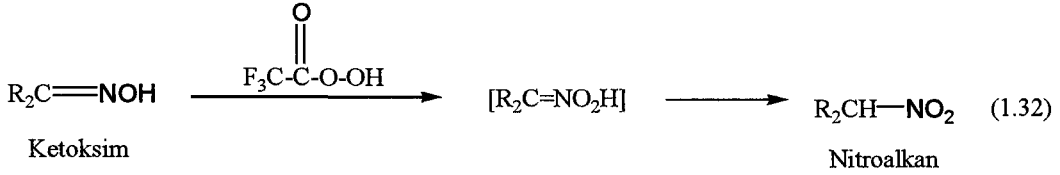
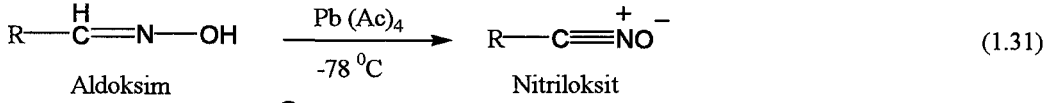
10. Oksimlerin, halojenlerle olan reaksiyonlarında, halojenler direkt olarak oksim karbonuna etki eder. Ketoksimlerin, halojenlerle yaptıkları reaksiyon halonitrozo bileşiklerini meydana getirirken, aldoksimlerin halojenlerle yaptıkları reaksiyon klor-nitrozo bileşiğini oluşturur ve en son basamakta hidroksamikasit klorür meydana gelir [44].



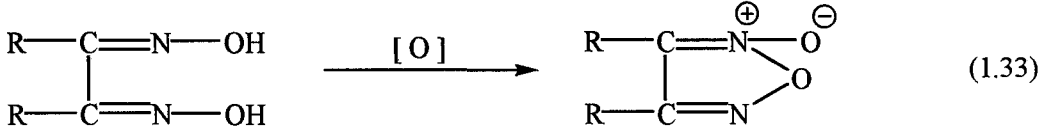
Reaksiyonda aşırı klor kullanılırsa, sararma ile kendini gösteren bir bozulma ortaya çıkar. Bu durumda  $\alpha,\beta$ -tetraklor- $\alpha,\beta$ -dinitroeten tipi maddeler oluşur.



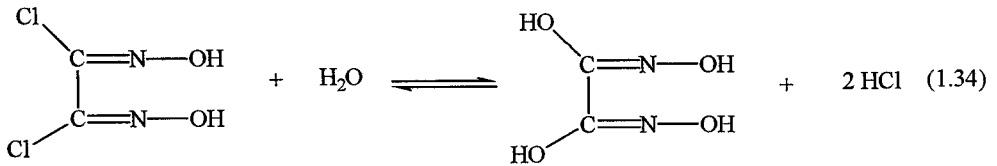
11. Monooksimler, kolaylıkla oksitlenen maddeler değildir. Aldoksimlerde C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksim  $-78^{\circ}\text{C}$ 'de oksitlendiğinde nitril oksitleri verir. Ketoksimler, peroksitrifloroasetik asit ile nitroalkanlara dönüşür.



*vic*-Dioksimler ise, oksitlendiklerinde, furoksanlar elde edilir.

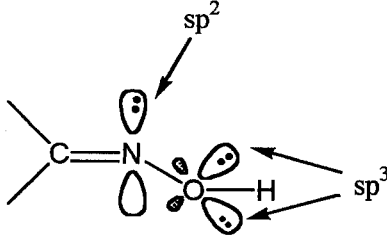


Oksimler üzerinde yapılan çalışmalarda, diklorlu bileşikleri hariç, dioksim çözeltileri 3 ay süreyle kararlı kalabilmektedir. Diklorooksimlerin spektrofotometrik ve potansiyometrik ölçümler sonucu aşağıdaki şekilde hidrolize uğradıkları saptanmıştır [13].



#### 1.1.4. Oksimlerin Kompleksleri

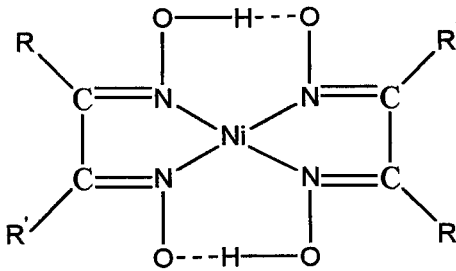
Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. Organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri Şekil 1.11'de görülmektedir.



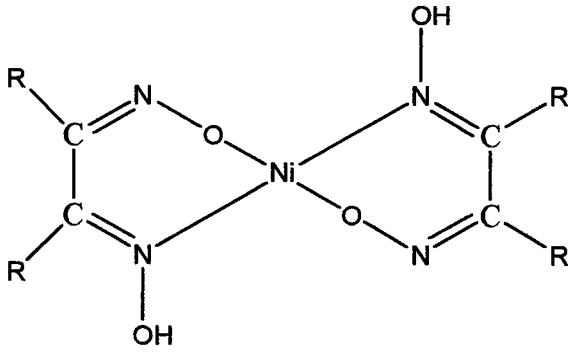
Şekil 1.11. Oksim ligandında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri

$sp^2$  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 (geniş anlamda Lewis asitleri) bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks oluşumunu sağlar.

Oksimin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etmendir. Oksimin; *anti*-, *amphi*- ve *syn*- izomerlerinin kompleks bileşikleri yapısal olarak birbirinden farklıdır. *anti*-Oksim kompleksleri, *amphi*- ve *syn*-oksım komplekslerine nazaran daha kararlıdır. Özellikle, *anti*-dioksimlerin Nikel kompleksleri kırmızı renklidir. *amphi*-Oksim kompleksleri, *anti*-oksım komplekslerine nazaran daha az kararlı ve nikel kompleksleri ise sarımsı-yeşil renklidir. Genellikle, uygun koşullarda *amphi*-oksım kompleksleri kolaylıkla *anti*-oksım komplekslerine dönüşür. Çünkü, bu iki formun dönüşüm enerjileri oldukça düşüktür. Şekil 1.12 ve 1.13'da *vic*-dioksimlerin Ni(II) komplekslerinin *anti*- ve *amphi*- formları görülmektedir [18,19].



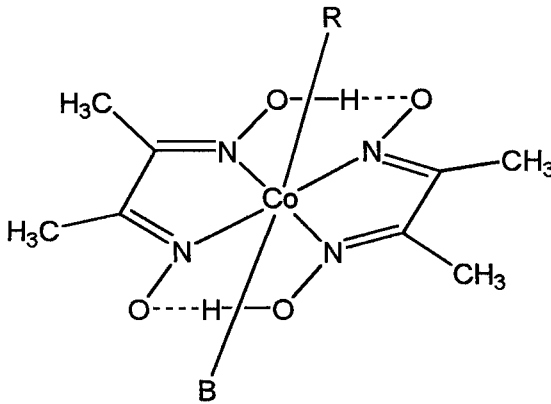
Şekil 1.12. *vic*-Dioksimlerin *anti*- formlarının Ni(II) komplekslerinin kare düzlem yapısı



Şekil 1.13. *vic*-Dioksimlerin *amphi*- formlarının Ni(II) komplekslerinin yapısı

Nikel-glioksimin (Bis(dimetilglioksimato) nikel(II) ) kristal ve moleküler yapısı 1966 yılında Calleri, Ferraris ve Viterbo tarafından incelenmiş, nikel-glioksimin monoklinik sistemde kristallendiği bulunmuştur. Kompleksin yapısal analizi sonucu, bir düzlemde Ni atomunun dört azot atomuna koordine olduğu gösterilmiş, atomlar arasındaki bağlar ve bağ açıları bulunmuştur [50].

Dimetilglioksim (DMG) ve diaminoglioksim (DAG) ligandları kobalt(II) iyonu ile yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirlerinden farklı koordinasyon bileşikleri verirler. Dimetilglioksim ile kobalt(II) klorür kullanılarak, karepiramit veya oktahedral kompleks elde edildiği halde, diaminoglioksim ile kare düzlem kompleks meydana gelir [51].

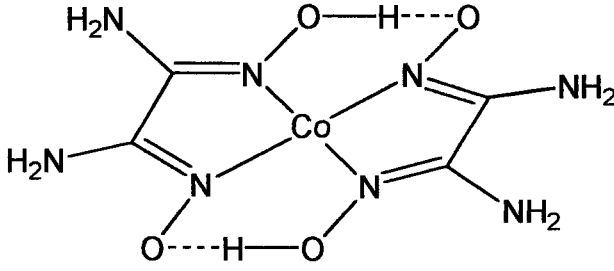


B: Bir baz, piridin, trifenilfosfin v.b.

R: Alkil veya aril

Şekil 1.14. Bis(*anti*-dimetilglioksimato)kobalt(II) kompleksi



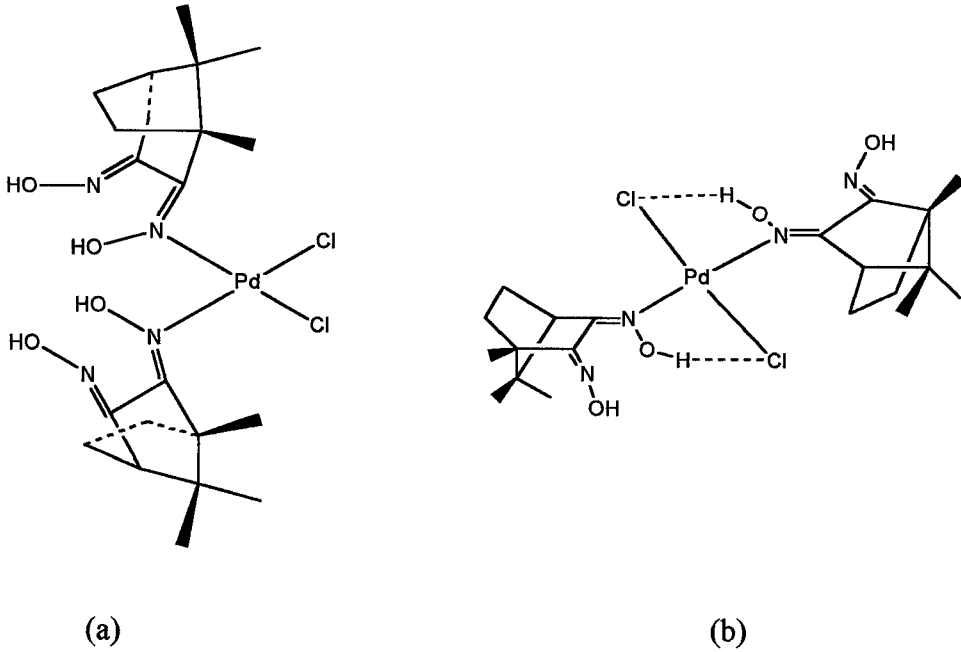


Şekil 1.15. Bis(*anti*-diaminoglyoksimate)kobalt(II) kompleksi

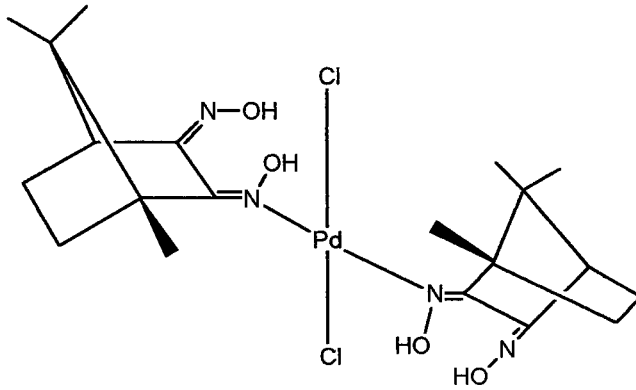
Bu iki kompleks bileşik hem yapı, hem de kararlılık bakımından birbirlerinden farklılık gösterir. Dimetilgliksimin kobalt kompleksi, vitamin B<sub>12</sub> ve koenzimlerinin kimyasal bir modeli olabilecek özelliklere sahiptir. Bu nedenle üzerinde geniş ölçüde araştırmalar yapılmıştır [1,52]. Bu şelat bileşiği NaBH<sub>4</sub> gibi indirgenlerle reaksiyona sokulduğunda kompleks hiçbir parçalanmaya uğramadan, aynı B<sub>12</sub> vitaminin olduğu gibi, Co(II), Co(I)'e indirgenmiştir [8,9]. Fakat diaminoglyksimin kobalt kompleksi NaBH<sub>4</sub> ile reaksiyona sokulduğunda komplekslerin tamamen parçalandığı gözlenmiştir.

*anti*- ve *amphi*- Konfigurasyonundaki *vic*-dioksimlerin, geçiş metalleriyle kompleks bileşik verdiği ve genellikle *amphi*-oksim komplekslerinin, *anti*-oksim komplekslerine dönüştüğü araştırmalar sonucu ortaya konmuştur [6]. *syn*-Konfigurasyonundaki dioksimlerin kompleks bileşik vermediği kabul edilmekteydi. Ancak, Angelici ve çalışma arkadaşları tarafından kamforkinondioksim ligandının *anti*-, *amphi*- ve *syn*- formları sentezlenerek, bu ligandların bazı geçiş metalleriyle verdikleri kompleks bileşikler incelenmiştir.

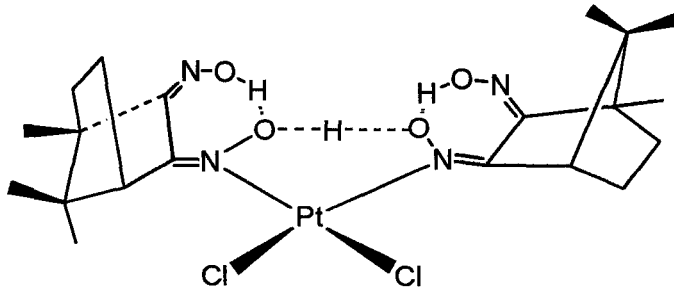
*amphi*-Kamforkinondioksim, Pd(II) ile [*cis*-Pd( $\sigma$ -H<sub>2</sub>CPhD)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ve [*trans*-Pd( $\alpha$ -H<sub>2</sub>CPhD)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] olmak üzere iki farklı formda kompleks bileşik vermektedir.

Şekil 1.16. a) [*cis*-Pd( $\sigma$ -H<sub>2</sub>CPhD)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]
b) [*trans*-Pd( $\alpha$ -H<sub>2</sub>CPhD)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

*syn*- Konfigürasyonundaki kamfor kinondioksim ligandı, Pd(II) ile *trans*-formda [*trans*-Pd( $\gamma$ -H<sub>2</sub>CPhD)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] kompleksini vermektedir.

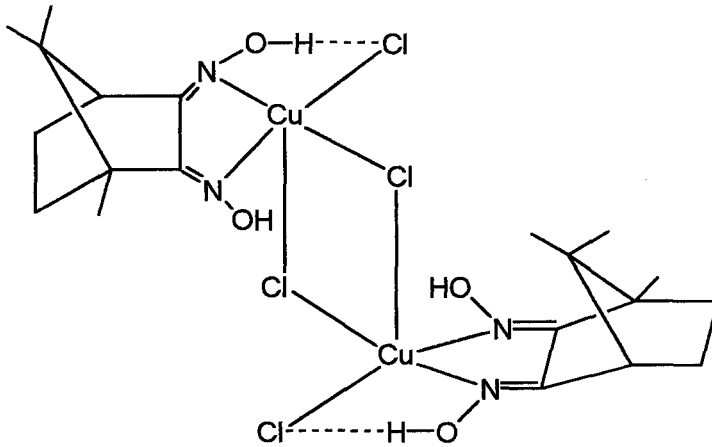
Şekil 1.17. [*trans*-Pd( $\gamma$ -H<sub>2</sub>CPhD)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] kompleksi

Yine *syn*- konfigürasyonundaki H<sub>2</sub>CPhD ligandının Pt(II) ile dimerik yapıda [Pt( $\gamma$ -H<sub>2</sub>CPhD)( $\gamma$ -H<sub>2</sub>CPhD)Cl<sub>2</sub>] kompleksini verdiği ileri sürülmüştür.



Şekil 1.18.  $[\text{Pt}(\gamma\text{-H}_2\text{CPhD})(\gamma\text{-H}_2\text{CPhD})\text{Cl}_2]$  kompleksi

*anti*- Konfigurasyonundaki  $\text{H}_2\text{CPhD}$  ligandı ile  $\text{Cu}(\text{II})$  Şekil 1.19’de gösterildiği gibi dimerik yapıda  $[(\text{Cu}(\beta\text{-H}_2\text{CPhD})\text{Cl}_2)_2]$  kompleksini verir [53].

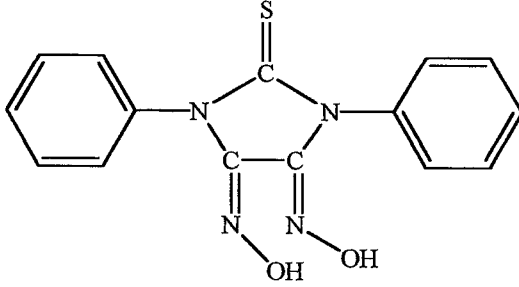


Şekil 1.19.  $[(\text{Cu}(\beta\text{-H}_2\text{CPhD})\text{Cl}_2)_2]$  kompleksi

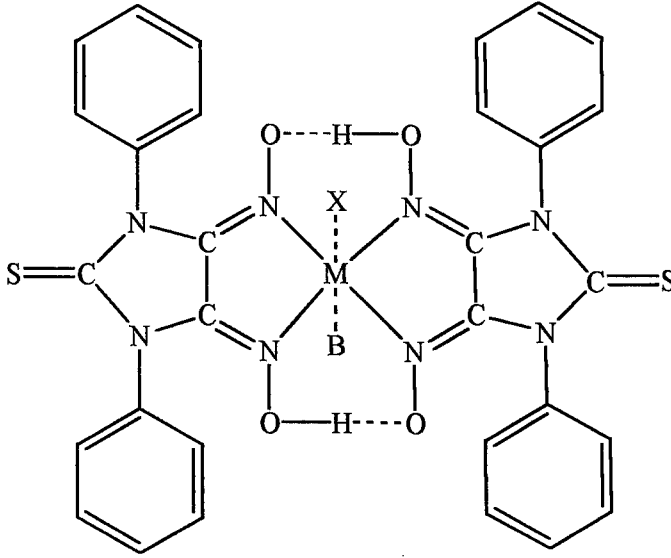
Diğer yandan difenil tiyoparabanik asidin *anti*- ve *amphi*- formlarındaki *vic*-dioksim ligandları ve bunların bazı geçiş metalleriyle verdikleri kompleks bileşikler sentezlenmiş ve spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmıştır [6].

Bu amaçla, difeniltiyoüre,  $0^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kolayca patlayarak bozulan disiyan-di-N-oksit çözeltisi ile  $-10^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona sokularak difenil tiyoparabanik asidin *anti*-dioksim türevi elde edilmiştir. Bu ligandın alkollü çözeltide beş saat kaynatılmasıyla *amphi*- formuna dönüştüğü gözlenmiş, elde edilen ligand görüldüğü şekliyle “1,3-difenil-2-tiokso-bis(hidroksiimino)imidazolin” olarak adlandırılmıştır. Daha sonra bu ligandın *anti*- ve *amphi*-

formlarının Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ile kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları tayin edilmiştir, Şekil 1.20, 1.21 [2].



Şekil 1.20. 1,3-Difenil-2-tiokso-bis(hidroksiimino)imidazolin ligandı

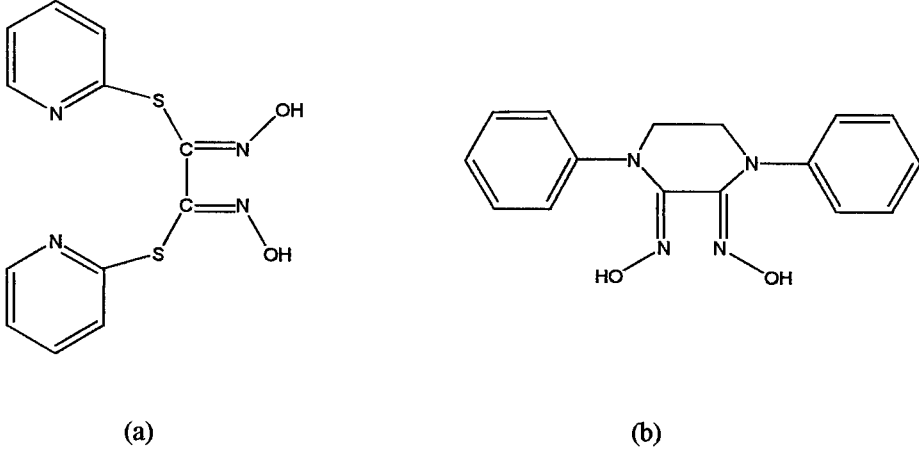


X: Halojen, B: Bir Lewis Bazı

Şekil 1.21. *anti*-1,3-Difenil-2-tiokso-bis(hidroksiimino)imidazolin'nin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri

Benzer bir çalışmada,  $\alpha$ -merkaptopiridin ve N,N'-difeniletildiaminin, yine, disiyan-di-N-oksit ile katılma reaksiyonları sonucu sırayla, bir ( $\alpha$ -merkaptopiridin)glioksim ve 1,4-difenil-2,3-bis(hidroksiimino)piperazin *vic*-dioksim kompleksleri elde edilmiştir. *anti*- ve *amphi*- Formlarının karışımı olarak

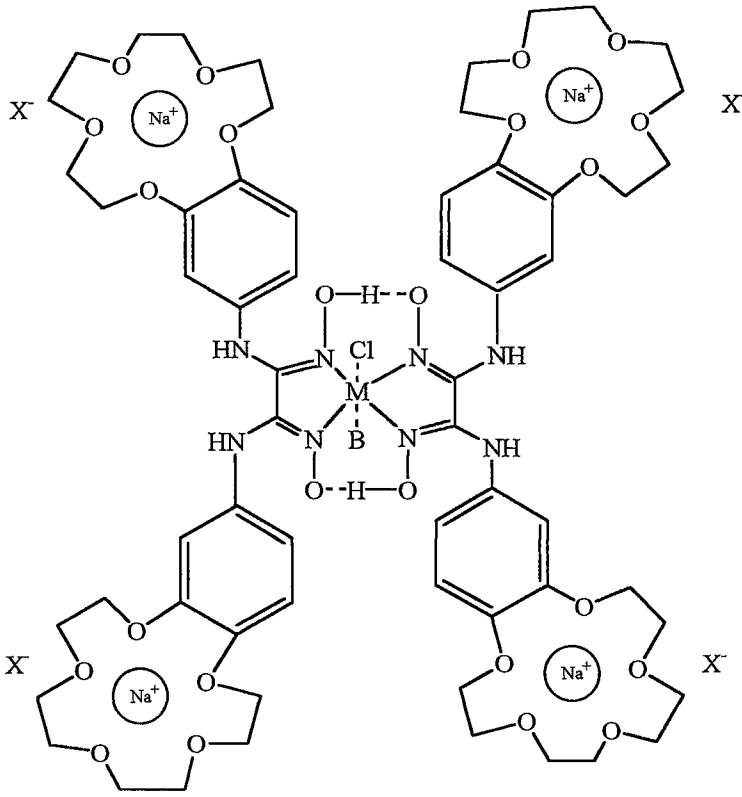
elde edilen dioksimler, *anti*- ve *amphi*- formlarına ayrılabilmiş ve bunların bazı geçiş metalleriyle verdikleri kompleksler incelenmiştir [17].



Şekil 1.22. a) ( $\alpha$ -Merkaptopiridil)glioksim

b) 1,4-Difenil-2,3-bis(hidroksüimino)piperazin

*vic*-Dioksim ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmaların bir devamı olarak, *vic*-dioksimlerin stereoizomerleri ve kompleks oluşumu üzerine taç eterlerin etkisi incelenmiştir. *vic*-Dioksim komplekslerinin çözünürlüğünün çok az olması, bu bileşiklerin yapısının ve reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. Bu nedenle, *vic*-dioksim ligandlarına çözünürlüğü artırıcı gruplar katılması araştırılmıştır. Son yıllarda, geçiş metal kompleksleri üzerinde çalışılan taç eter (Crown-eter) gruplarının, *vic*-dioksimlere bağlanmasının, istenilen çözünme özelliğini sağlayacağı düşünülmüş, bu amaçla N,N'-bis[benzo(15-crown-5)]diaminoglioksimin sentezi yapılmıştır. Bu ligand makrosiklik polieter olarak alkali metal iyonları ile kompleks vermekte ve bu şekilde; su, alkol gibi pekçok çözücü de kolaylıkla çözünmektedir. Ligandın *vic*-dioksim grupları ise, geçiş metalleriyle kompleks oluşturabilmektedir [54].



X:  $\text{ClO}_4^-$

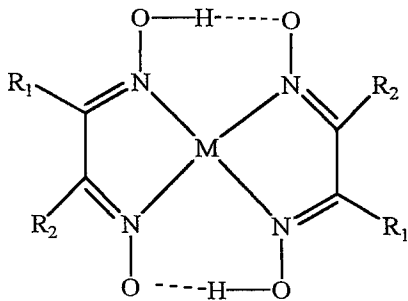
M: Ni(II), Cu(II), Co(II), Co(III)

B:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Şekil 1.23. N,N'-Bis[benzo(15-crown-5)]diaminogliksimin bazı geçiş metal kompleksleri

Günümüzde taş eter grubu içeren yeni *vic*-dioksimler ve metal kompleksleri üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Mono ve diklorogliksimler; sırasıyla, anilin, naftilaminler ve benzidinle reaksiyona sokulmuş, bu suretle yeni *vic*-dioksimler sentezlenebilmiştir [55].



$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$

$\text{R}_2 = \text{H}$

$\text{R}_1 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH}$

$\text{R}_2 = \text{H}$

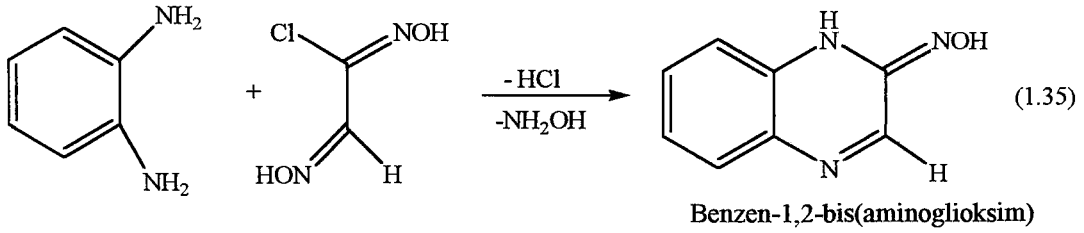
$\text{R}_1 = \text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-NH}$

$\text{R}_2 = \text{H}$

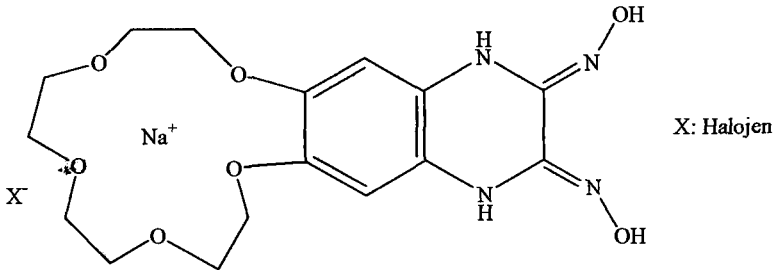
M =  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$

Yapılan diğ er bir çalışmada, donör grup olarak *vic*-dioksim yanında kükürt ve piridin içeren iki yeni ligandın sentezi gerçekleştirilmiş ve meydana gelen kompleksler incelenmiştir. Bu amaçla, *vic*-dioksim olarak N-(2-piridilmetil) aminogliksim ve tetraoksim olarak eter, 1,2-bis(tiyogliksim) elde edilmiş ve bazı geçiş metalleriyle verdikleri kompleksler incelenmiştir [56].

Yine bir *vic*-dioksim ligandı ve kompleksini elde etmek amacıyla bir mol o-fenilendiamine bir ve iki mol *anti*-klorogliksim ilave edilerek di ve tetra oksimlerin sentezi gerçekleştirilmek istenmiş, ancak, o-fenilendiamine oda sıcaklığında bir mol *anti*-klorogliksim ilavesiyle beklenen dioksim oluşmamış, aşağıda görüldüğü gibi bir monooksim olan, benzen-1,2-bis(aminogliksim) sentezi gerçekleştirilmiştir [57].

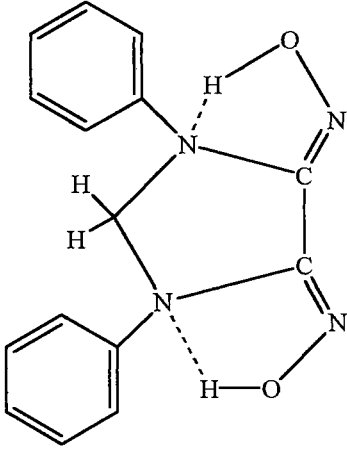


Bu monooksim ligandının bazı geçiş metalleriyle verdikleri kompleksler incelenmiştir. Daha sonra benzen-1,2-bis(aminogliksim)'in taç eter içeren türevi sentezlenerek bazı geçiş metalleriyle verdikleri kompleksler sentezlenmiştir [58].



şekil 1.24. 2,3-Bis (hidroksiimino)-1,2,3,4-tetrahidro [15-crown-5]-[g]-kinokzalin

Diğer bir çalışmada etanollü ortamda N-N'-difenilmetilendiamin ile sodyum bikarbonat ve *anti*-dikloroglioksimden Şekil 1.24'de görülen 1,3-difenil-4,5-bis(hidroksiimino)imidazolin ligandı sentezlenmiş, bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) ve UO<sub>2</sub>(VI) kompleksleri hazırlanmıştır. Ligand ve komplekslerin yapısı aydınlatılmış, komplekslerde metal-ligand oranının 1:2 olduğu, Ni(II) kompleksinin tetrahedral, Co(II) kompleksinin karepiramit, Cu(II), Pd(II), UO<sub>2</sub>(VI) komplekslerinin ise karedüzlem yapıda oldukları anlaşılmıştır [59].

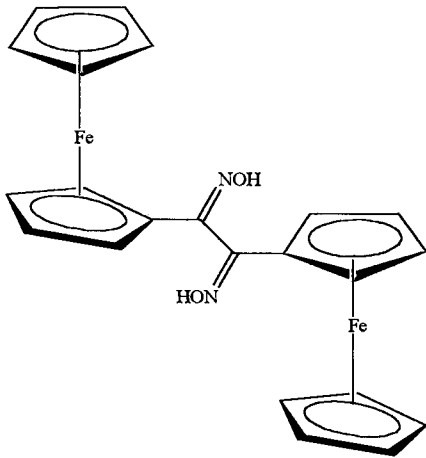


Şekil 1.25. 1,3-Difenil-4,5-bis (hidroksiimino)imidazolin

Benzer bir çalışmada, 2,3-bis(hidroksiimino)-1,2,3,4-tetrahidro[15-crown-5]-[g]-kinokzalin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu ligandın, Ni(II), Pd(II) ve binükleer Urasil kompleksleri sentezlenmiştir [58].

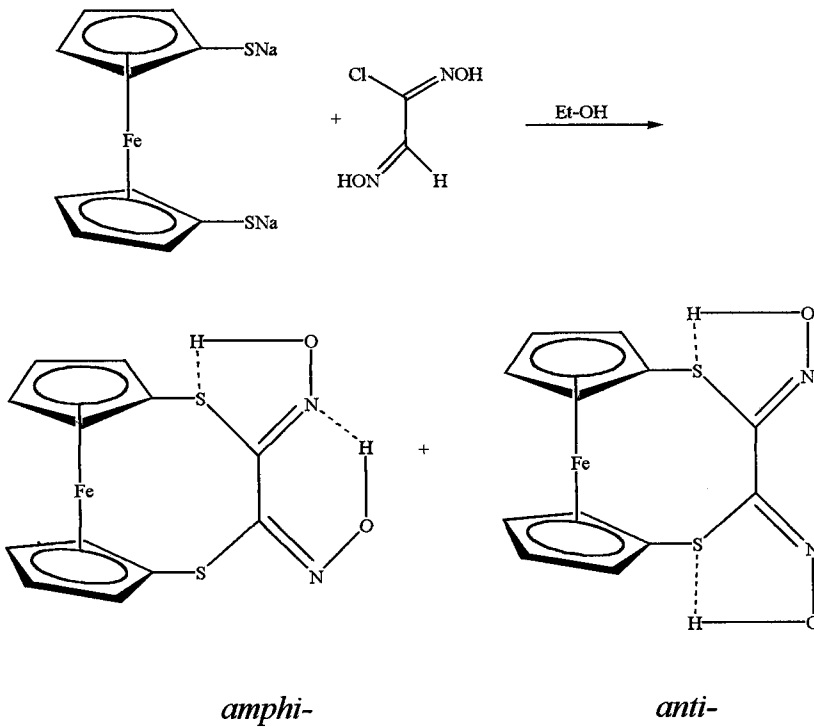
Yıllardan beri bilinen ferrosen kompleksine uygun koşullarda *anti*-dikloroglioksim katılarak ilginç bir dioksim sentezi gerçekleştirilmiş ve aşağıda şekilde görüldüğü gibi iki ferrosenil grubu taşıyan *vic*-dioksimin bazı geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleks bileşikler sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır [24].





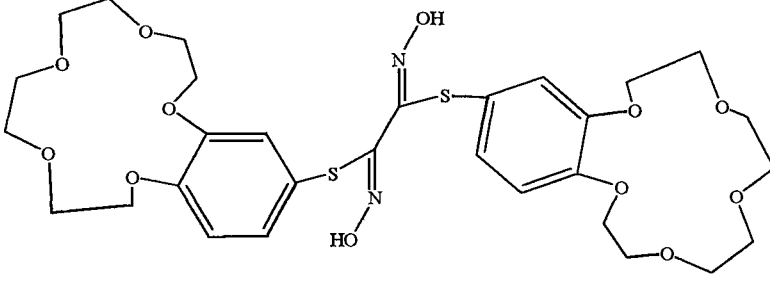
Şekil 1.26. Diferrosenilgliksim

Benzer bir çalışma da, disodyum-1,1'-ferrosenditiolat ile *anti*-diklorgliksimin reaksiyonu sonucu 1,4-ditiya-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1')ferrosen'in *anti*- ve *amphi*- izomerleri sentezlenmiş, aşağıda görülen *amphi*-izomer halindeki ligandın Ni(II) kompleksi izole edilerek yapısı aydınlatılmıştır [24].



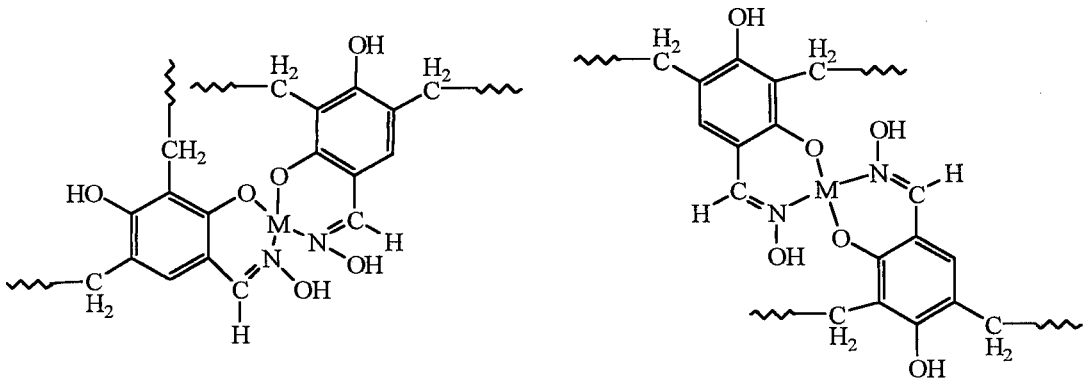
Şekil 1.27. 1,4-Ditiya-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1')ferrosen

Yine taç-eterli dioksimlerin devamı olarak; *anti*-diklorogliksim, 4'-merkaptobenzo[15-crown-5]ditiyagliksim ile reaksiyona sokulmuş, elde edilen S,S'-bis(4'-benzo[15-crown-5])ditiyagliksim ligandı sentezlenmiş ve bazı geçiş metalleriyle kompleksleri hazırlanıp yapıları aydınlatılmıştır [60].



Şekil 1.28. S,S'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])ditiyagliksim ligandı

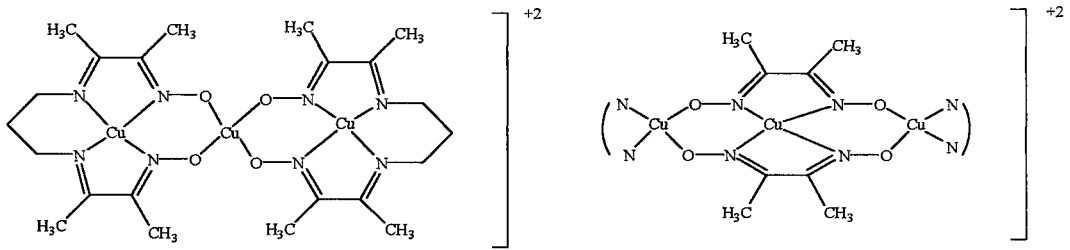
1990 yılında oksimlerin üzerine yapılan başka bir çalışmada, polimerik ligand olarak 2,4-dihidroksibenzaldehitoksimformaldehit sentezlenmiş, bu amaçla; önce 2,4-dihidroksibenzaldehitoksim, formaldehit ile reaksiyona sokularak önce polimeri sentezlenmiş ve bunların bazı geçiş metalleriyle polişelatları hazırlanmıştır. Bu polişelatların yapısı Şekil 1.29'de görüldüğü gibidir.



Şekil 1.29. Polişelatların iki farklı yapısı

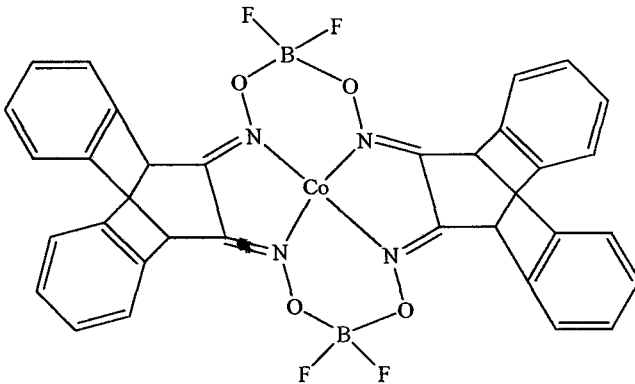
Polişelatların elementel analizinde metal:ligand oranının 1:2 olduğu anlaşılmış ve komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır [61].

Dioksimler ve onların metal kompleksleri üzerine yapılan bir çalışmada, 3,3'-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanonoksim) ligandı sentezlenmiş ve trinükleer bakır(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Trinükleer bakır(II) kompleksinin yapısı ve magnetik özellikleri incelenmiştir. Monoklinik sistemde kristallenen komplekslerin yapısı, Şekil 1.30'da görülmektedir [62].



Şekil 1.30. *cis*-Durumdaki çift oksim köprüleriyle lineer trinükleer Bakır(II) komplekslerinin kimyasal yapısı

Yine son yıllarda yapılan bir çalışmada, bir bis(*vic*-dioksim) ligandının  $\text{BF}_2^+$  köprülü yeni kobalt kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu amaçla, bir seri bis(antrasendioksimato) ligand sistemlerinin, oksimin oksijeni üzerinden bağlanmış  $\text{BF}_2^+$ 'li kobalt kompleksleri sentezlenmiştir [63].

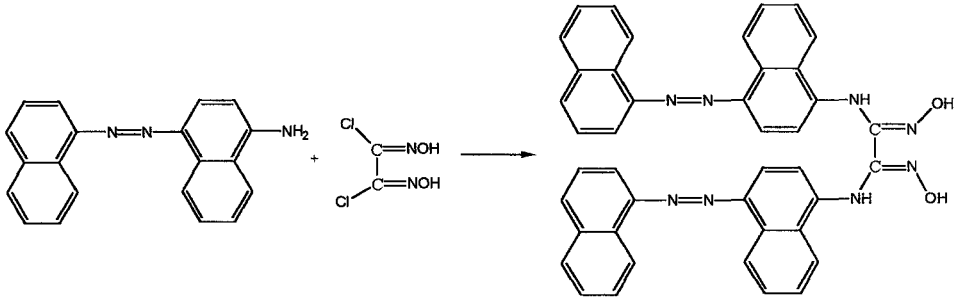


Şekil 1.31. Bis(antrasendioksimato) ligand sistemine bağlı  $\text{BF}_2^+$ 'nin Kobalt kompleksi

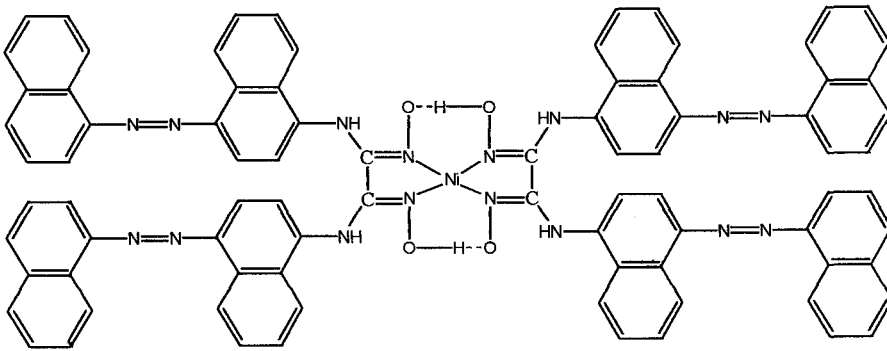
Alifatik mono ve dihidrazon oksimlerin dioksouranyum(VI) kompleksleri hazırlanmış ve yapıları tayin edilmiştir. Bu amaçla; alifatik (mono- ve di-) hidrazidler ve 2,3-bütandionmonooksimden türeyen birkaç hidrazonoksim, urasilasetatdihidratla reaksiyona sokulmuştur [64].

1993 yılında yapısında azo (-N=N-) grubu içeren yeni *vic*-dioksim sentezleri yapılmış ve bunların geçiş metalleriyle verdikleri kompleksler incelenmiş ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca, bunların pigment boyar madde özellikleri de araştırılmıştır.

Bu amaçla, *vic*-dioksim olarak di-[N-(1,1'-azonaftil-4-amino)glioksim], bis-[N-(2,3-dimetil-4-aminoazobenzen)glioksim] ve di-[N-(1,1'-azonaftil-4-amino)glioksim] sentezleri yapılmış, bu ligandların Ni(II), Cu(II), Fe(III) kompleksleri hazırlanmıştır [46].



Şekil 1.32. Di-[N-(1,1'-azonaftil-4-amino)glioksim]



Şekil 1.33. Di-[N-(1,11'-azonaftil-4-amino)glioksimato]Ni(II) kompleksi

Son yıllarda iminooksim ve oksamidinlerin *vic*-dioksim türevleri hazırlanmış ve bunların geçiş metalleri ile kompleksleri incelenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır [65,66].

## **2. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **2.1. Materyal**

#### **2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler**

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak kullanılan amphi- ve anti-klorogliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir [67]. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, Aldrich ve Carlo Erba firmalarından temin edilmiştir.

#### **2.1.2. Kullanılan cihazlar**

İnfrared Spektrometresi: Mattson 1000 FT-IR, OĞÜ. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ESKİŞEHİR.

<sup>1</sup>H-NMR Spektroskopisi: 90-MHz Jeol JNM-EX 90 FT-NMR Spektrometre, Anadolu Üniversitesi Tıbbi Bilimler Araştırma Merkezi (TBAM), ESKİŞEHİR.

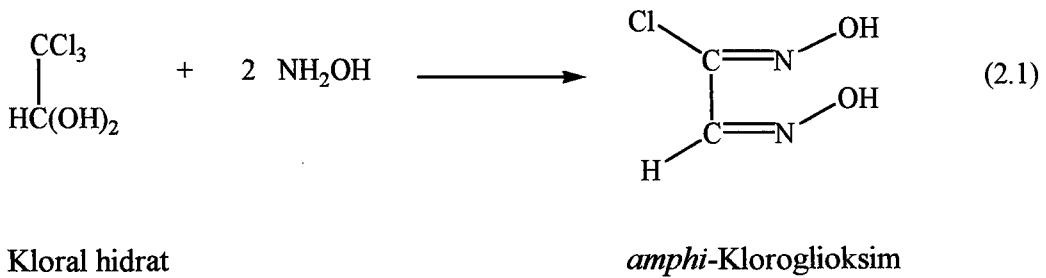
Elementel Analiz: Carlo Erba EA1108, Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ESKİŞEHİR.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Stuart Scientific, Melting Point SMP1, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, ESKİŞEHİR.

## 2.2. Yöntem

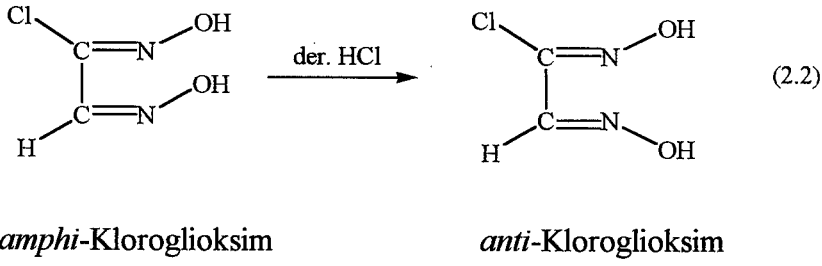
### 2.2.1. *amphi*-Klorogliksim Sentezi

Bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır [67]. 0.3 mol Kloralhidrat, 0.45 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve 0.9 mol  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  ihtiva eden bir çözeltiye katılarak bir gece kendi halinde bekletilmiş, derişik çözeltide tabakalar halinde oluşan kristalimsi madde buz-tuz karışımı ile soğutulmuştur. Bir molden fazla (54 g)  $\text{NaOH}$ 'in 100 mL sudaki çözeltisi, soğutulan çözeltiye, sıcaklık  $-5^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde damla damla ilave edilmiştir (baz ilavesi sonunda çözelti sararmış ve oldukça fazla miktarda kloroform ayrılmıştır). Soğutulan çözeltiye 32 mL %96'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  damla damla ilave edildiğinde  $\text{pH}=3.5$  civarında renksiz bir lapanın oluştuğu görülmüştür. Lapa, nuçeden soğukken süzülerek kurutulmuş eterle muamele edildikten sonra *amphi*-klorogliksim, eter fazına alınmıştır. Eter buharlaştırıldığında, iğnecikler halinde, renksiz kristaller vermiştir. Elde edilen kristaller  $60^\circ\text{C}$ 'deki sıcak saf su ile yeniden kristallendirme tekniği kullanılarak iyileştirilmiştir. Bir mol kristal suyu taşıyan madde vakumlu desikatörde kurutulmuştur (Eş. 2.1). Verim: %68



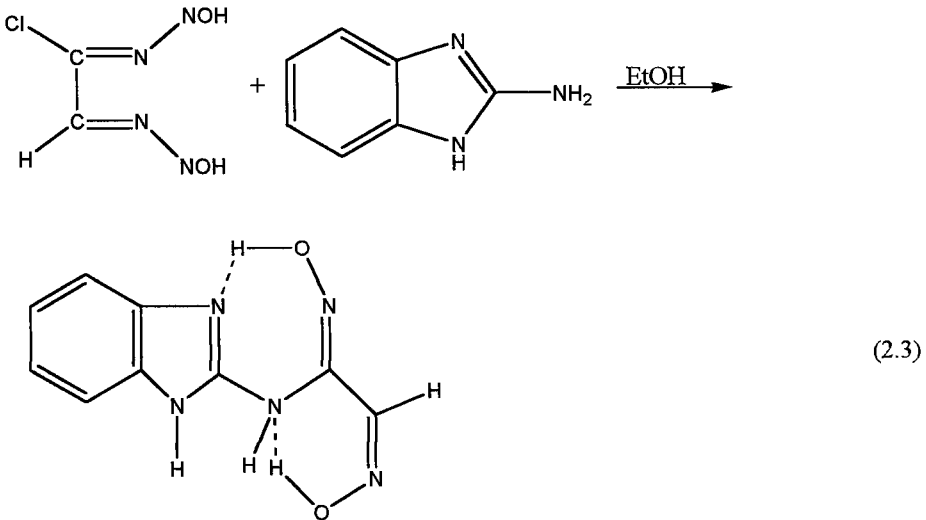
### 2.2.2. *anti*-Klorogliksim Sentezi

Madde literatürdeki şekilde elde edilmiştir [67]. 12.04 g *amphi*-Klorogliksim iyice toz haline getirilerek sonra 80 mL %36'lik  $\text{HCl}$  de çözülür. Çözülen madde biraz sonra çöker. Çökmenin tamamlanması için ortam soğutulur ve oluşan çökelek süzülür. (Eş. 2.2). Verim: %78.



### 2.2.3. Ligand Sentezi

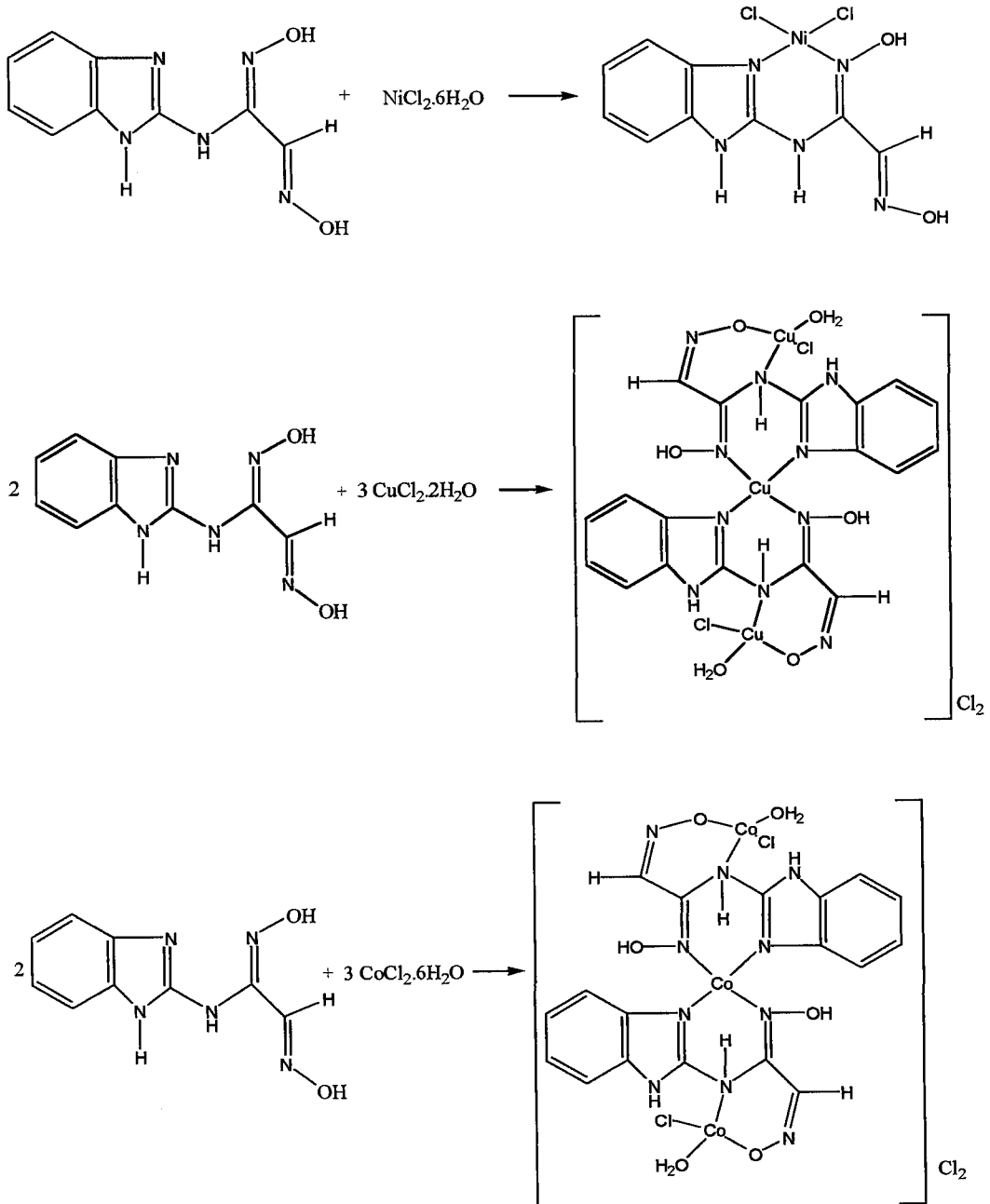
1 mol *anti*-Klorogliksim ve 1.5 mol 2-aminobenzimidazol, ayrı ayrı etil alkol içerisinde çözülür. Oda sıcaklığında *anti*-klorogliksim çözeltisinin üzerine, damla damla, 2-aminobenzimidazol çözeltisi ilave edilir. Bu arada ortam pH'sı 4.5 civarındadır. İlave bittikten sonra seyreltik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve seyreltik  $\text{NH}_3$  eklenerek serbest klorür iyonlarının yapıdan uzaklaşp sulu faza geçmesi sağlanır (pH= 6-7). Elde edilen karışım dietil eter ile muamele edilerek organik ligandın organik faza geçmesi sağlanır. Eterli çözelti ağzı geniş bir kap içerisinde eteri uzaklaşana kadar bekletilir. Eter uzaklaştıktan sonra geride kalan kristaller kabın çeperlerinden kazınarak toplanır. (Eş. 2.3). Verim: %54





## 2.2.4. Kompleks Bileşiklerin Sentezi

2.2.3'de belirtildiği şekilde sentezlenen ligandın alkol çözeltisi ile nikel(II), kobalt(II) ve bakır(II) tuzlarının alkol çözeltileri metal: ligand oranı 1:1 ve 3:2 olacak şekilde reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon kompleks bileşiğin çökmesi tamamlanuncaya kadar devam etmiştir. Elde edilen kompleksler ince gözenekli süzgeç kağıdı üzerinde süzülüş ve havada kurutulmuştur.

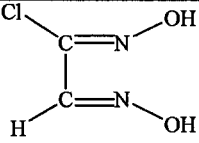
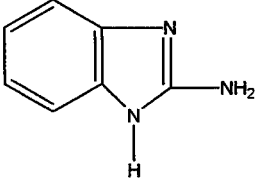
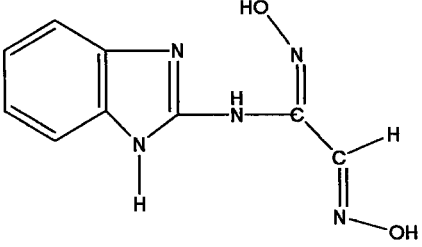
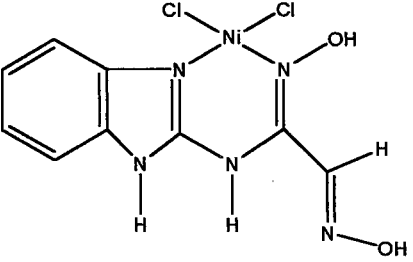
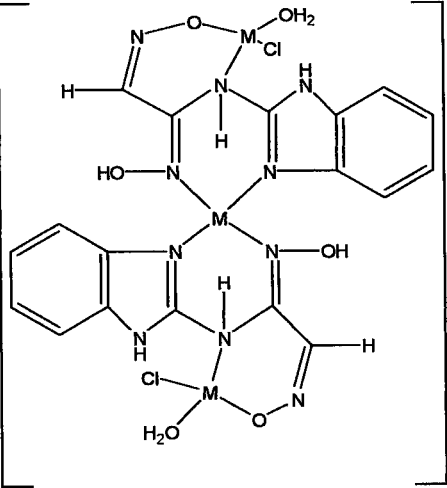


Yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen maddelerin molekül formülleri, bileşik kodları ve isimlendirmeleri Çizelge 2.1 ve 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Sentezlenen maddelerin isimlendirmeleri

<b>Bileşik No:</b>	<b>Bileşik Adı:</b>
1	<i>anti</i> -Klorogliksim
2	2-Aminobenzimidazol
3	2-İminogliksimbenzimidazol
4	Di-kloro-2-iminogliksimbenzimidazol nikel(II)
5	Bis-(2-iminogliksimatobenzimidazol)diaquadiklorotribakır(II) klorür
6	Bis-(2-iminogliksimatobenzimidazol)diaquadiklorotrikobalt(II) klorür

Çizelge 2.2. Sentezlenen maddelerin molekül formülleri ve kodları

Bileşik No:	Molekül Formülü:	Bileşik Kodu:
1		GH <sub>2</sub>
2		FY
3		FYGH <sub>2</sub>
4		[NiFYGH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
5 (M: Cu)		[Cu <sub>3</sub> (FYGH) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>
6 (M: Co)		[Co <sub>3</sub> (FYGH) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>

### 3. BULGULAR

Bu tez çalışması sırasında sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri ve farklı dielektrik sabitine sahip çözücüler içindeki çözünürlükleri Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmiştir. Çizelge 3.3, 3.4 ve 3.5’de ise sentezlenen maddelerin elementel analiz, IR ve <sup>1</sup>H-NMR değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşik No:	Kapalı Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	E.N. (°C)	B.N.* (°C)	Renk	Verim (%)
1	$C_2N_2O_2ClH_3$	122,5107		145-147	Sarı	78
2	$C_7N_3H_7$	133,1533	212		Açık kahverengi	
3	$C_9N_5H_9O_2$	219,2031		60-65	Koyu kahverengi	54
4	$[Ni (C_9N_5H_9O_2)Cl_2]$	348,8021	> 350		Kırmızı	72
5	$[Cu_3 (C_9N_5H_9O_2)_2Cl_2(H_2O)_2]Cl_2$	806,8858	> 350		Yeşil	69
6	$[Co_3 (C_9N_5H_9O_2)_2Cl_2(H_2O)_2]Cl_2$	793,0468	> 350		Kahverengi	68

\*= Bozunma noktası

Çizelge 3.2. Sentezlenen maddelerin farklı çözücüler içerisindeki çözünürlükleri  
(+: çözünüyor, -: çözünmüyor).

Bileşik No:	Su (81 D)	DMSO (45 D)	DMF (37 D)	Etanol (24 D)	Piridin (12.5 D)	CHCl <sub>3</sub> (4.8 D)	Eter (4.3 D)	Dioksan (2.2 D)
1	+	+	+	+	+	-	-	+
2	+	+	+	+	+	+	+	+
3	+	+	+	+	+	-	-	+
4	-	+	+	-	+	-	-	+
5	-	+	+	-	+	-	-	+
6	-	+	+	-	+	-	-	+

Çizelge 3.3. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Kapalı Formül		%C	%H	%N
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ClH <sub>3</sub>	Hesaplanan	19,6080	2,4681	22,8665
	Bulunan	19,0440	2,5240	21,3110
C <sub>7</sub> N <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Hesaplanan	63,1430	5,2986	31,5583
	Bulunan	63,3030	5,3380	30,9230
C <sub>9</sub> N <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	Hesaplanan	49,3145	4,1382	31,9498
	Bulunan	51,0780	4,3180	30,8800
[Ni(C <sub>9</sub> N <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	Hesaplanan	30,9914	2,6006	20,0787
	Bulunan	30,0880	2,7680	21,3260
[Cu <sub>3</sub> (C <sub>9</sub> N <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	Hesaplanan	27,2616	2,2876	17,6622
	Bulunan	26,6490	2,2790	20,1070
[Co <sub>3</sub> (C <sub>9</sub> N <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	Hesaplanan	26,7940	2,2484	17,3593
	Bulunan	26,1070	2,5300	19,7120

Çizelge 3.4. Sentezlenen bileşiklerin IR değerleri (cm<sup>-1</sup>):

Bileşik	NH	OH	C=N	NO	CH (Ald.)	-NH (Arom.)	CN
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ClH <sub>3</sub>	-	3400	1607	980	2900	-	-
FY	3460	-	-	-	-	1571	1100
FYGH <sub>2</sub>	3300	3350	1696 1268	950	2960	1570	1071
Ni(FYGH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	3300	3500	1610	980	2910	1590	1080
[M <sub>3</sub> (FYGH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	-	-	1600	900	-	-	1090

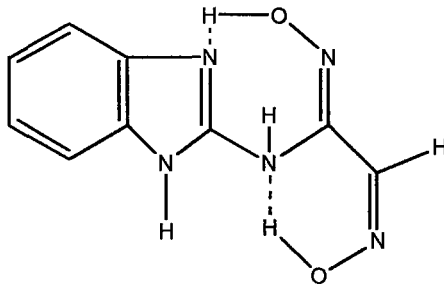
Çizelge 3.5. Sentezlenen bileşiklerin DMSO-d<sub>6</sub> içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri, δ (ppm)

Bileşik	OH	OH	CH Aldehit	CH Aromatik	-NH <sub>2</sub>	-NH
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ClH <sub>3</sub>	12.685 (1H s)	12.022 (1H s)	7.898 (1H s)	-	-	-
FY	-	-	-	7.212-6.832 (m)	3.509 (2H s)	7.8 (1H s)
FYGH <sub>2</sub>	-	-	7.921 (2H s)	7.2-6.852 (m)	-	7.8 (1H s)
[Ni(FYGH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	12.425 (1H s)	11.739 (1H s)	7.92 (1H s)	7.114-6.268 (m)	-	7.689 (1H s)
[M <sub>3</sub> (FYGH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	-	-	-	-	3.5 (su)	-

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ:

Bu çalışmada, 2-aminobenzimidazol ile *anti*-klorogliksimin reaksiyonundan elde edilen , FYGH<sub>2</sub>, 2-iminogliksimbenzimidazolün, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> kompleksleri elde edilmiş ve ligandın (FYGH<sub>2</sub>) ve komplekslerinin yapıları , IR, <sup>1</sup>H-NMR spektrofotometreleri ve elementel analiz tekniği ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Ligandın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde, (Çizelge 3.5) NO-H protonlarının, *anti*-klorogliksimde olduğu gibi, gözlenememektedir.. Eğer bu protonlar serbest halde bulunsaydı, 9-13 ppm'lerde ortaya çıkması gerekirdi. Böyle bir durum gözükmediğine göre, molekül içi hidrojen bağları yapması gerekir (Şekil 4.1). Bu durumda O-H protonları 18 ppm civarlarına, zayıf alana kayar ve zayıf halde gözükür[31,55].

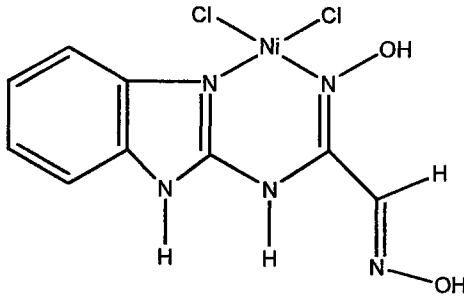


Şekil 4.1. FYGH<sub>2</sub> ligandında molekül içi hidrojen köprüleri

İki farklı çevreye sahip olan O-H protonları birbirinden bağımsız yerlerde çıkar. Beklendiği gibi aldehit C-H protonları 7.921 ppm'de, aromatik C-H protonları 7.2-6.852 ppm'lerde, NH protonları 7.8 ppm'de çıkmaktadır.

FYGH<sub>2</sub>'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, FY'ye ait -NH<sub>2</sub> pikleri kaybolmaktadır. Bütün bunlar FYGH<sub>2</sub> ligandının oluştuğu yöndedir.

Komplekslerin, özellikle Ni(II) kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR'ı incelendiğinde, OH piklerinin 12.425 ppm ve 11.739 ppm'lerde çıkması enteresandır (Şekil 4.2)

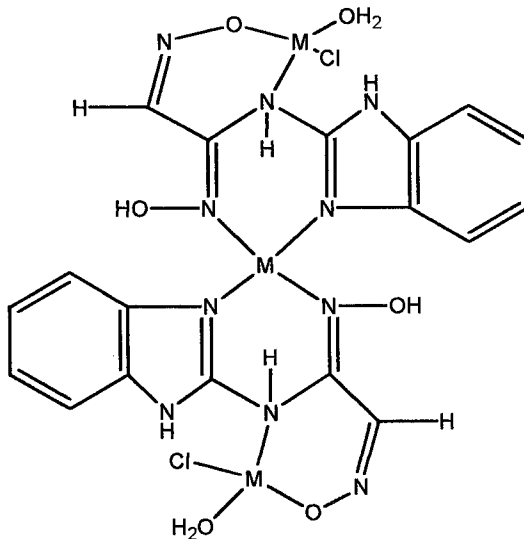


Şekil 4.2. Ni(FYGH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> kompleksi

FYGH<sub>2</sub> ligandında, molekül içi hidrojen bağı mevcutken, Ni(II) ilavesi ile molekül içi hidrojen bağlarının ortadan kalktığı yerine herhangi bir yere bağlı olmayan OH'ların ortaya çıktığı görülmektedir. Bu da spektrumdan açık bir şekilde, *anti*-klorogliksimde olduğu gibi, görülmektedir.

Diğer aldehit CH, aromatik CH ve NH protonları, sırasıyla; 7.92 ppm'de , 7.114-6.268 ppm'de, ve 7.689 ppm'lerde gözükmemektedir.

Cu(II) ve Co(II) komplekslerinde OH pikleri gözlenmemekte ve su pikleri gözlenmektedir. Böyle durumda, OH ve H<sub>2</sub>O koordinasyona girmekte ve özelliğini kaybetmektedir. Açıkta kalan OH protonlarında zayıf alana zayıflayarak kaymaktadır (Şekil 4.3)



Şekil 4.3. [M(FYGH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>2</sub>; M= Cu, Co

Bu komplekslerde alifatik CH, aromatik CH ve NH protonları gözükmemektedir.



Ligandlar ve komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde (Çizelge 3.4.) aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır.

FY'de görülen ve aminler için karakteristik olan, 3300-3460  $\text{cm}^{-1}$ 'deki inek memesi şeklindeki pikler, FYGH<sub>2</sub>'de kaybolmakta yerine, 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$ 'de NH ve OH piklerini de içine alan pik kütlesi ortaya çıkmaktadır. Bu da *anti*-kloroglioksim ile FY'nin reaksiyonu sonucunda FYGH<sub>2</sub>'nin olduğunun delilidir. Kaldı ki, her üç maddenin fiziksel özellikleri de birbirlerinden farklıdır.

Ni(II) kompleksinin IR spektrumunda, 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH ve NH piklerinin toplu gözükmesi ve bariz olan su pikinin gözlenmemesi, kompleksin yapısında suyun bulunmadığını gösterir. Mikroanaliz, <sup>1</sup>H-NMR ve IR, Ni(II)'nin, FYGH<sub>2</sub>'ye, FYGH<sub>2</sub>'yi fazla değişikliğe uğratmadan bağlandığını gösterir. Bu yüzden kompleksin IR spektrumları, FYGH<sub>2</sub>'nin spektrumlarına çok benzemektedir.

Cu(II) ve Co(II) komplekslerinde su pikinin gözlenmesi, yapıda H<sub>2</sub>O'nun var olduğunu gösterir. Suyun bulunması, NH, OH piklerinin örtülmesine neden olur.

Komplekslerin asidik ortamdaki alkollü çözeltileri üzerine yapılan klor testinin olumlu sonuç vermesi, kompleks bileşiklerin yapısında ki klorun varlığı gösterir.

Gerek elementel analiz, gerek IR ve gerekse <sup>1</sup>H-NMR spektrumları; meydana gelen maddelerin beklenen yönde olduğunu desteklemektedir.

Elementel analiz sonuçları, çok az sapmalar göstermektedir. Ancak, maddelerin belirtilen yönlerde oluştuğunun da en büyük delilleridir.

Meydana gelen kompleksler, ligandların (Cl, H<sub>2</sub>O ve FYGH<sub>2</sub>) hacimlerinin çok büyük olması nedeniyle tetrahedral yapılarda olduğunu söyleyebiliriz.

## 5. KAYNAKLAR

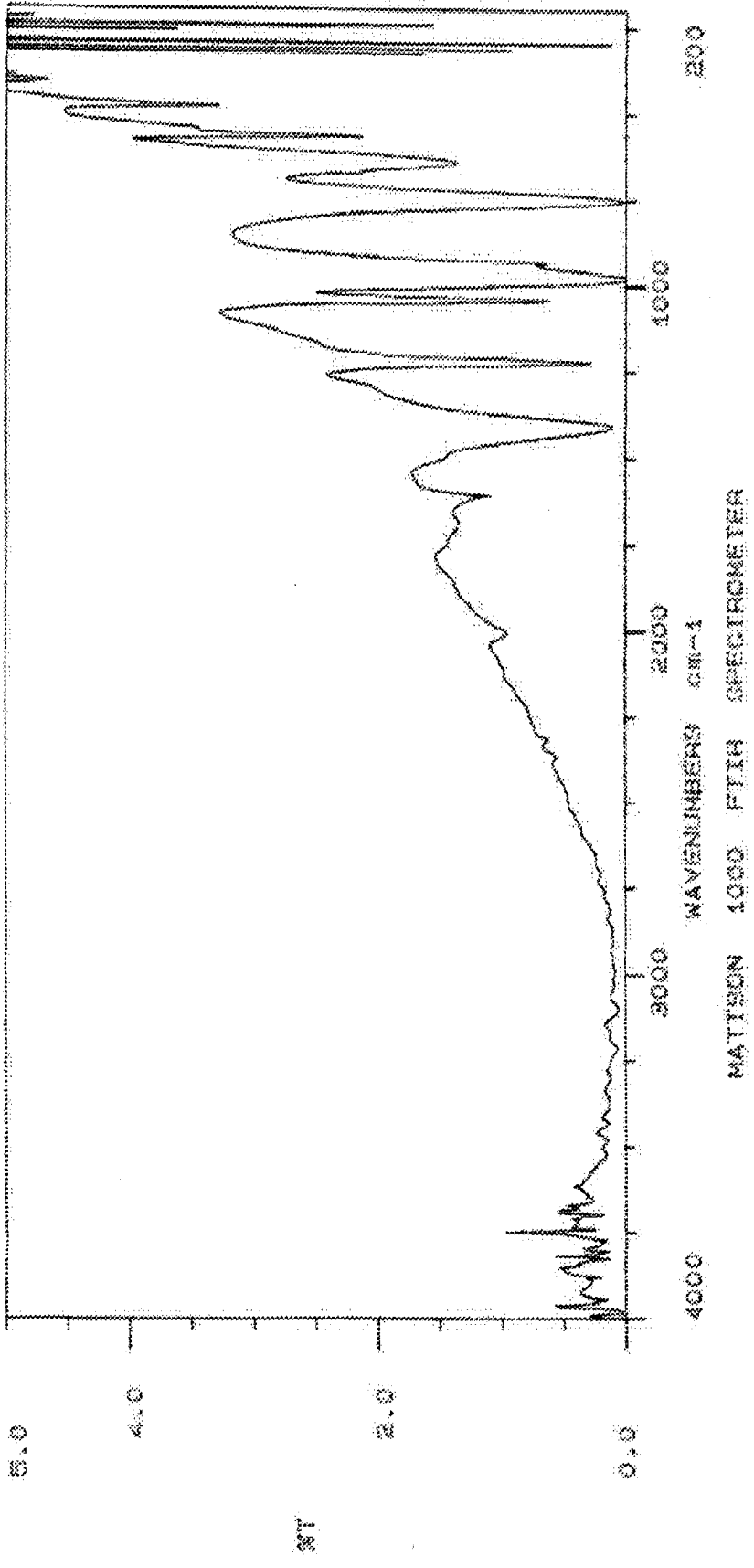
1. BEKAROĞLU, Ö., "Koordinasyon Kimyası", İ.Ü. Kimya Fak. Yayını, 1972.
2. SERİN, S., 1,3-Difenil-2-tiyo-4,5-bis(Hidroksiimino)-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, s: 1-23, K.Ü., Trabzon, 1980.
3. MORTIMER, General Chemistry, 1987. *Basarı girme, nger ?*
4. SCHMIDT, H., Fhb-Berichte, H. 1,13, 1984. *"*
5. FIESER and FIESER, Organische Chemie, 1982. *"*
6. SMİTH, P. A. S., "Hydrazine Derivatives" QD 412. NI. SG Vol.2,119-201, New-York, 1966. *? gereksiz*
7. TSCHUGAEFF, L., "Cobaltdioxime(II) Communication on Complex Compounds", Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40, 3498, 1907.
8. SCHRAUZER, G.N. and WINDGASSEN, R.J., "Alkylcobaloxime and Their Relation to Alkylcobalamines", J. Am. Chem. Soc., 88, 3738, 1966.
9. TAN, N. and BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylene Dione Dioxime and Comparison with B<sub>12</sub> Model Compounds", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 1029, 1983.
10. GÖK, Y. and ÖZCAN, E., "Synthesis and characterization of 2,3-bis(hidroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydropyrido[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, 1991.
11. CHAKRAVORTY, A., "Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes", Coord. Chem. Rev., 13,1-46, 1974.
12. GÖK, Y. and BEKAROĞLU, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New  $\alpha$ -Dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.,12, 889, 1982.
13. BAMBANEK, M. A., PALEUM, R.T., Inorganic Chemistry, Vol:2, No: 2, 1963.
14. NOLLER, C.R., 1966. The Chemistry of Organic Compounds 3<sup>rd</sup>. Ed. W. B. Saunders Company Philedelphia and London Reprinted, 1966.
15. NESMEYANOV, A.N. and NESMEYANOV, N. A., "Fundamentals of Organic Chemistry, Vol. 2. 166, 1974.

16. PAPAİL, M.A., KLEINSTEIN, A., "The Colorimetric Determination of Copper with Diphenyl-di-o-tolyloxamidine". *Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Iasi, Sect, I(N. S.)* 2, 241-250, 1956.
17. GÖK, Y., "Yeni  $\alpha$ -Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi" Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 1981.
18. ERTAŞ, M., KORAY, A.R., AHSEN, V. and BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis of Bis(ferrocenylamino)glyoxime and its Nickel(II) Complex", *Journal of Organometallic Chemistry*, 317, 301-306, 1987.
19. SERİN, S. and BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino) imidazoline", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496, 192, 1983.
20. HÜSEYİNZADE, A. and İREZ, G., Bazı Aminoglioksimlerin  $K_a$  Sabitlerinin Tayini", *S. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi*, 10, 16, 1990.
21. CATON, J.E. and BANKS, C.V., "Hydrogen Bonding in some Copper(II) and Nickel(II) vic-Dioximes" , *J. Inorg. Chem.*, 6,1670, 1967.
22. GÜL, A. and BEKAROĞLU, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihidrocyclopent(F,G)Acenophylene-1,2-Dione Dioxime", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 12, 889, 1982.
23. BANK. C. and BEKAROĞLU, Ö., " The synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k] - 2, 3 - Bis(hydroxyimino) - 1, 4, 7, 10-Tetraaza-2, 3, 8, 9-Tetrahydrocyclodecine ", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 1047-1058, 1983.
24. ERTAŞ, M., KORAY, A.R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis of Diferrocenylglyoxime and some of its Transition Metal Complexes", *Journal of Organometallic Chemistry*, 317, 301-306, 1986.
25. MERCİMEK, B., ve ÖZCAN, E., "Yeni vic-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin Spektroskopik Metodla İncelenmesi", *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı*, 2(1), 231-237, 1990.
26. BROWN, J.F., *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6348, 1955.
27. UNGNADE, H.E., FRITZ, G., KISSENGER, L.W., *Tetrahedron*, 19,239, 1963.
28. AVRAM, M. and MATEESCU, GhD., "Infrared Spectroscopy", New York, Wiley-Interscience, 1972.

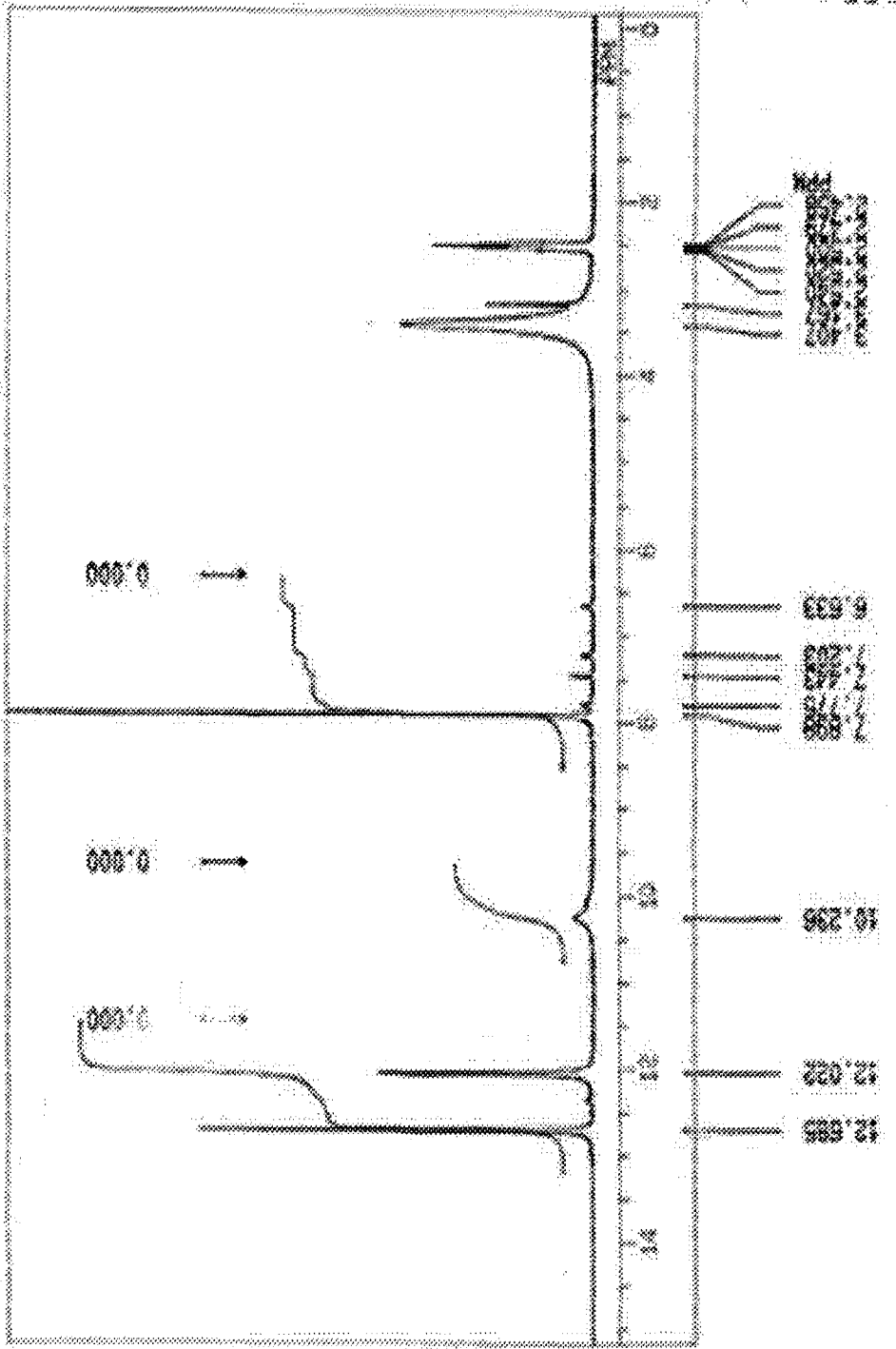
29. PATA, S., "The Chemistry of The Carbon Nitrogen Double Bond", 386, Interscience Publishers, London, 1970.
30. KLEINSPHEN, G.G., JUNG, A., Org. Chem., 32, 460, 1967.
31. HÜSEYİNZADEH, A., and İREZ, G., "Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 301, 1991.
32. UÇAN, H. I. and MİRZAOĞLU, R., "Synthesis and Complexes Formation of six New Unsymmetrical *vic*-Dioximes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437-449, 1990.
33. PEDERSEN, S.B. and LARSEN, E., Acta. Chem. Scand., 27, 3291, 1973.
34. PFEIFEER, P., RICHARZ, J., Ber. Dtsch. Chem. Ges., p: 61-103, 1928.
35. BEKAROĞLU, Ö. "Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi", Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı, 2.(1), p: 41-50, 1990.
36. ERTAŞ, M., KORAY, R. and BEKAROĞLU, Ö., A Novel Dithioferrocenophane with a *vic*-Dioxime Moiety in The Bridging Chain. J. of Organometallic Chem., 319.197-199, 1987.
37. OSKAY, E., "Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yay. A-62, S: 478, Ankara, 1990.
38. KUMAR, P., SINCAR, A.C., Quart. J. Indian Chem. Soc., 4, p: 31-534, 1927.
39. FOSSE, R., THOMAS, E., Compt. Rend. 200. p: 1260-1264, 1935.
40. HANTZSCH, A., Über Stereoisomerie bei Glyoximen der Fettreihe. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 105, 705, 1908.
41. BRITZINGER, H. und TITZMAN, R., Notiz über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime. Ber. Dtsch Chem. Ges. 85, 344, 1952.
42. DBİRİ, H., Organic Chemistry, Tebriz University, 1985.
43. BAMBERGER, E., SELIGMAN, R., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 3831, 1903.
44. STEINKOPF, W. und JURGENS, R., J. Prakt. Chem. 83, 415-457, 1911.
45. GRUNDMANN, C., MINI, V., DEAN, J. M., FROMMELD, H.D., Über Nitriloxide IV-Dicyan-di-N-Oxyde. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 687, p: 191-214, 1965.

46. SERİN, S., OKSAL, Ş., SERİNDAĞ, O., Synthesis of N-(Substituted) Arylamino-Glyoximato Nickel(II) Complexes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 22(283), 195-200, 1990.
47. AKAZOME, M., TSUJI, Y. and WATANABE, Y., "Ruthenium Complexes Catalyzed Selective Deoxygenation of Ketoximes to Ketimines", Chem. Letters, 4, 635, 1990.
48. NORMAN, R.O.C., Principles of Organic Synthesis, Chapman and Hall, 2<sup>nd</sup> Ed., p: 798, London, 1978.
49. CLAISEN, L., MANASSE, O., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22:530, 1889.
50. CALLERI, M., FERRARIS, G., VITERBO, D., The Crystal and Molecular Structure of Nickel Glyoxime, Acta Cryst. 22, 468, 1967.
51. BEKAROĞLU, Ö., SARISABAN, S., KORAY, A.R., 2. Naturforsch., 32b, p: 387-392, 1977. *Mahale adı?*
52. SCHRAUZER, G.N., KOHNLE, J., Chem. Ber., 97, 3056, 1964. *Mahale adı?*
53. ANGELİCİ, R. J., Novel Transition Metal Complexes of Comphorquinone Dioxime Ligands, Am. Chem. Soc. 19(2), p: 363-370, 1980.
54. GÜL, A. and BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis of N,N'- Bis(4'-benzo[15-Crown-5])diaminoglyoxime and its Complexes with Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II) and UO<sub>2</sub>(VI)", J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2537, 1983.
55. İREZ, G. and BEKAROĞLU, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino-, Diamino- Glyoximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 781-797, 1983.
56. KOÇAK, M. and BEKAROĞLU, Ö., "Synthesis of Ethane-1,2-Bis(Thioglyoxime) and its complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), and Uranyl(VI)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 14, 689-701, 1984.
57. KOÇAK, M. and BEKAROĞLU, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methylpyridyl)aminoglyoxime", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 15, 479-491, 1985.
58. GÜL, A., OKUR, A.İ., CİHAN, A., TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of 2,3-Bis(hydroxyimino)-1,2,3,4- Tetrahydro [15-Crown-5] [g] Quinoxaline and Its Complexes with Sodium(I), Uranyl(VI), Nickel(II) and Palladium(II). J. of Chem. Research (5), p:90-91, 1986.

59. AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of 1,3- Diphenyl-4,5-Bis(Hydroxyimino) Imidazolidine and Complexes With Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II) and Uranyl(VI), *React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 15(1), p:61-73, 1985.
60. AHSEN, V., GÖKÇELİ, F., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of S,S'-Bis(4'-Benzo [15-Crown-5]Dithioglyoxime and Its Complexes With Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Palladium(II), Platinum(IV). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p: 1381-1827, 1987.
61. PATEL, B.K. and PATEL, M.M., 2,4-Dihydroxybenzaldehyde oxime formaldehyde polymer as polymeric ligand, *Indian Journal of Chem.*, vol. 29A, p: 90-92, 1990.
62. LANEAU, D., HIROKİ, O., OKAVA, H., KIDA, S., Synthesis, Structure and Magnetism of The Trinuclear Copper(II) Complex. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p: 2283-2286, 1990.
63. ABUSAMLEH, A.S., Synthesis and Characterization of The Cobalt Complexes of Nex  $\text{BF}_2^+$  Bridged, Anthracene Substituted Bis ( $\alpha$ -Dioxime) Macrocyces, *J. Coord. Chem*, 23, p: 91-111, 1991.
64. YACOUTA-NOUR, A., MAKİ, A.K.T., Dioxouranium(VI) Complexes of Aliphatic (mono- and di- ) hydrazone oximes, *Transition Met. Chem.* 16, p: 23-27, 1991
65. DEVECİ, M. A., Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 1994.
66. MERCİMEK, B., Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 1994.

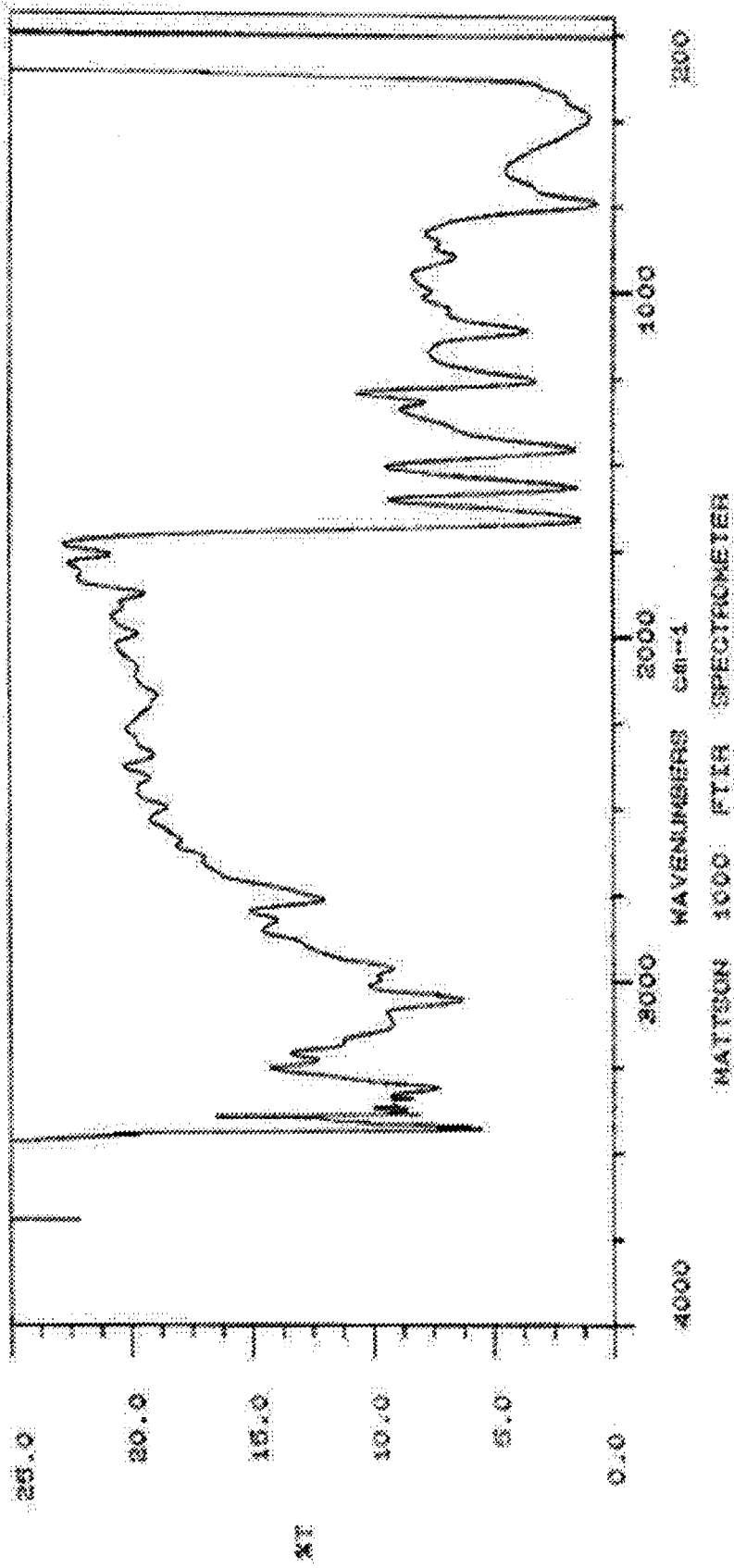


EK 1: *anti*-Klorogloksim Bileşiminin IR Spektrumu

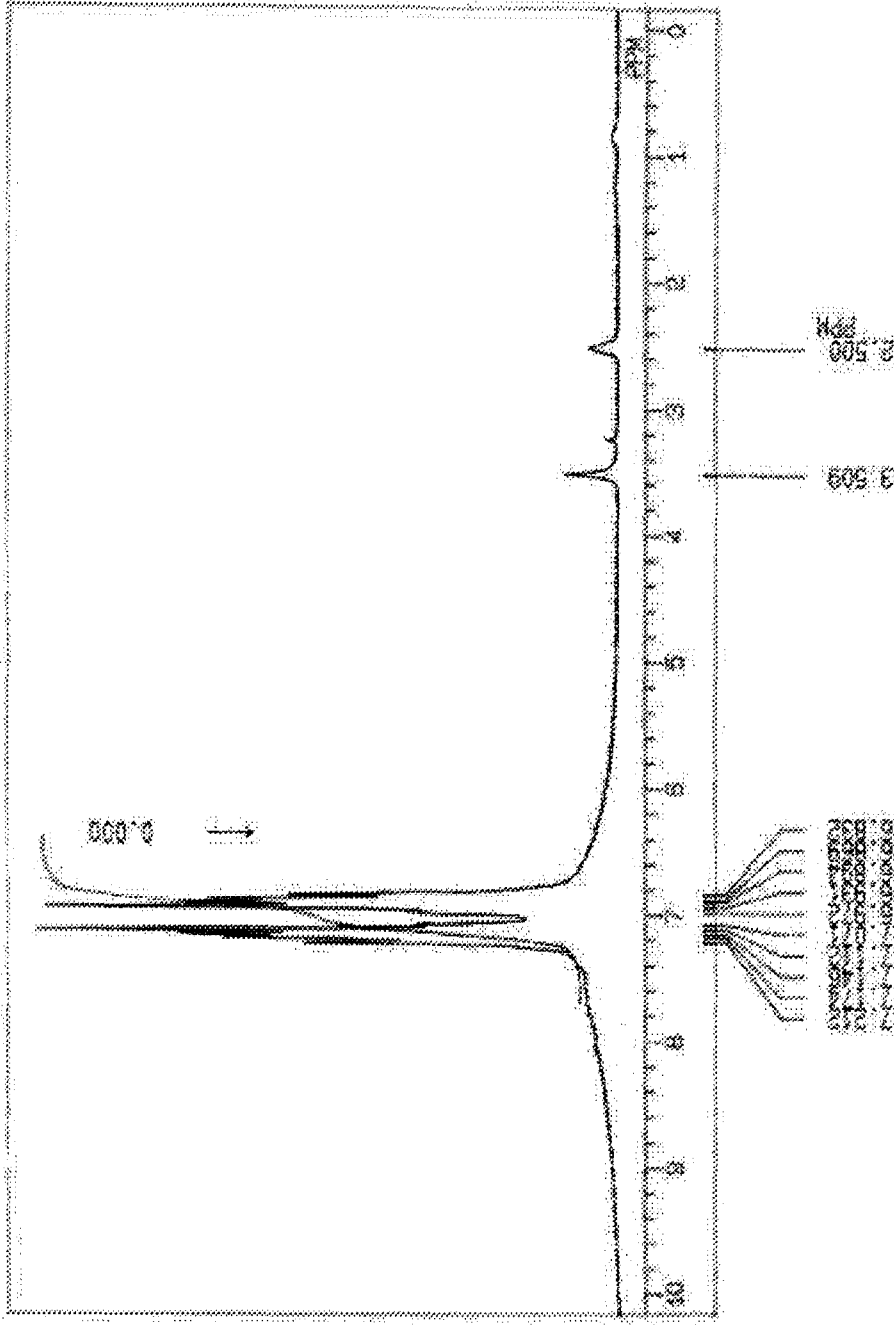


EK 2: *anti*-Kloroglikosim Bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

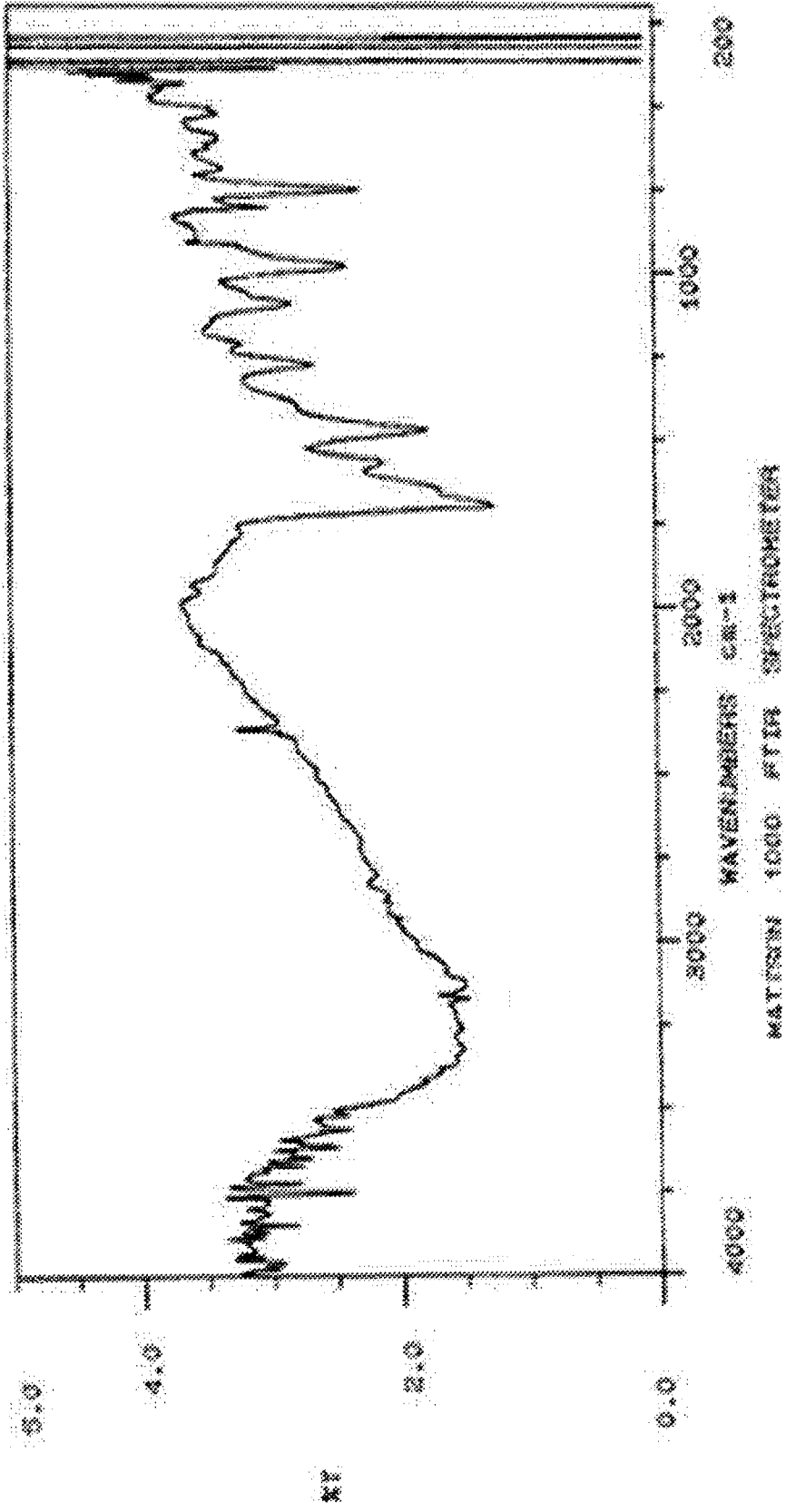




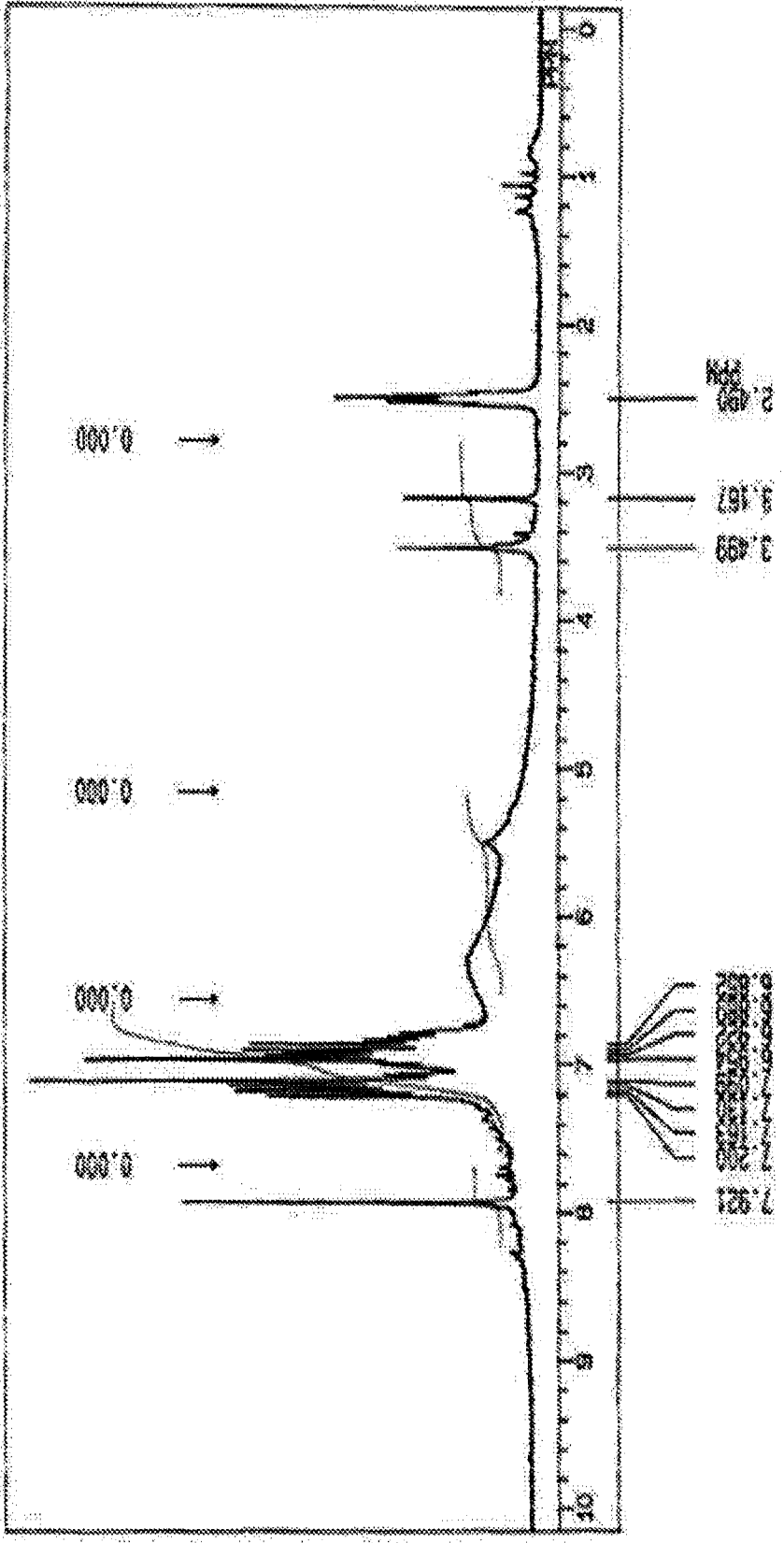
**EK 3:** 2-Aminobenzimidazol Bileşiminin IR Spektrumu



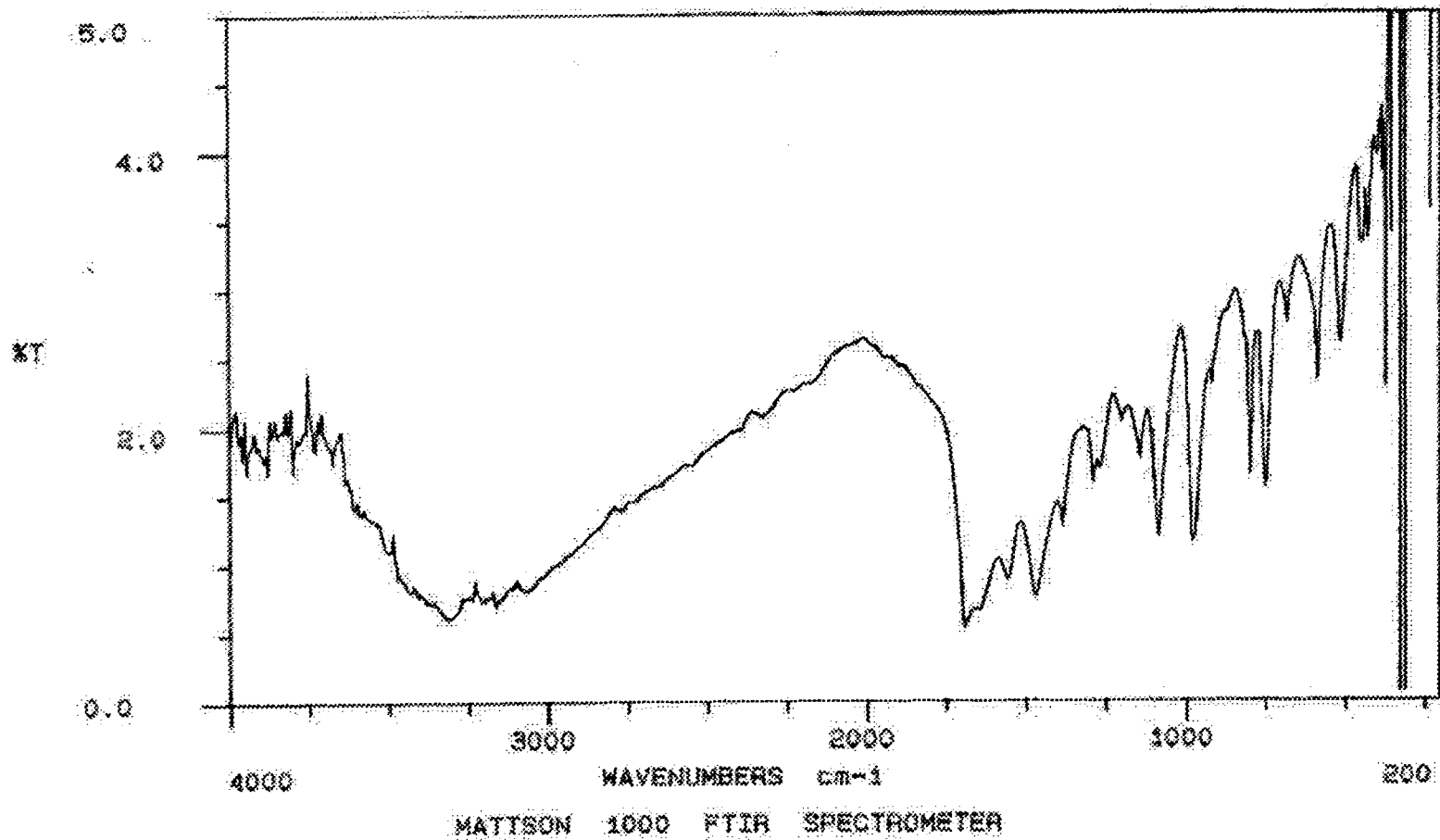
EK 4: 2-Aminobenzimidazol Bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



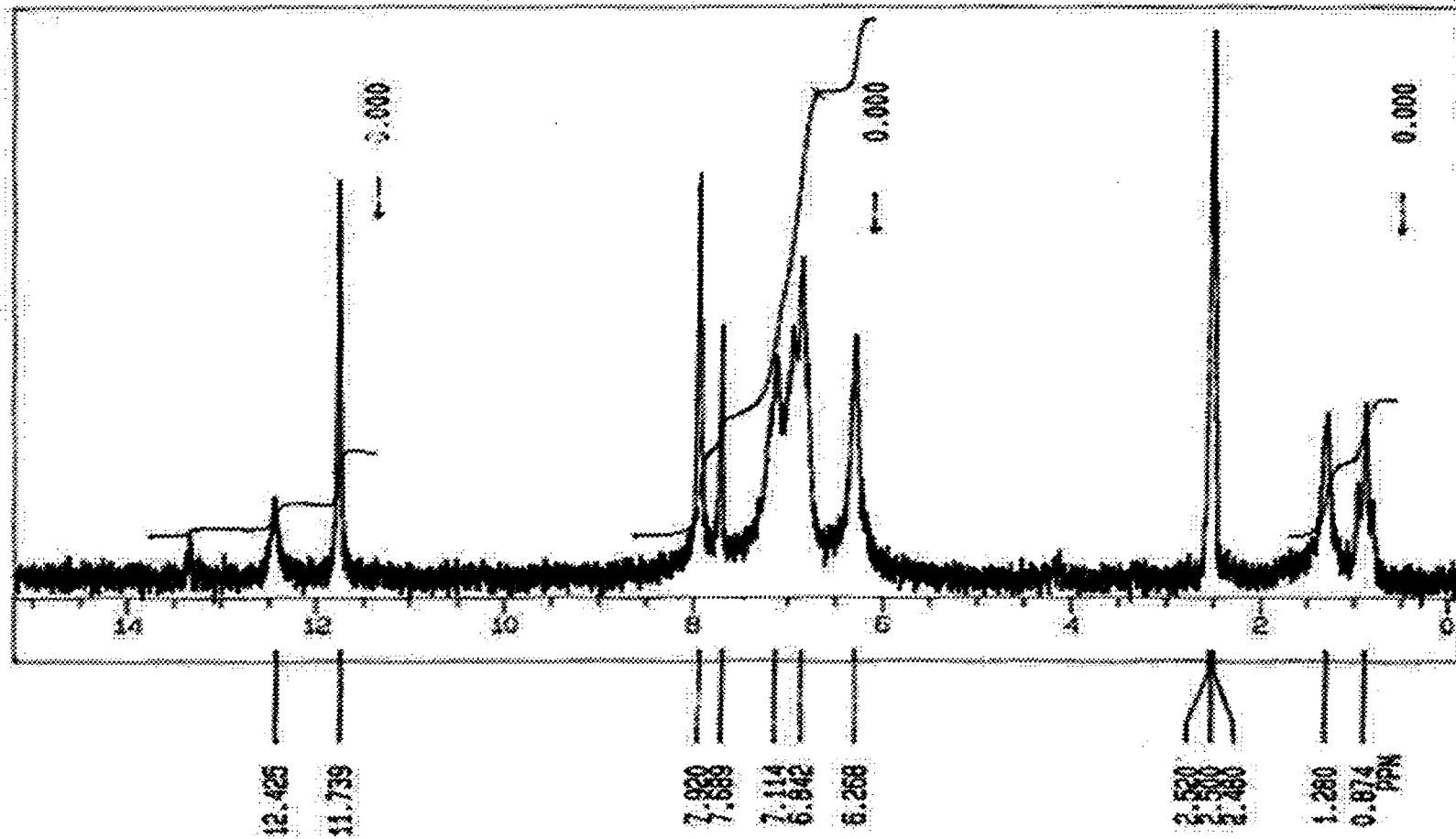
EK 5: 2-İminogliksimbenzimidazol Bileşiğinin IR Spektrumu



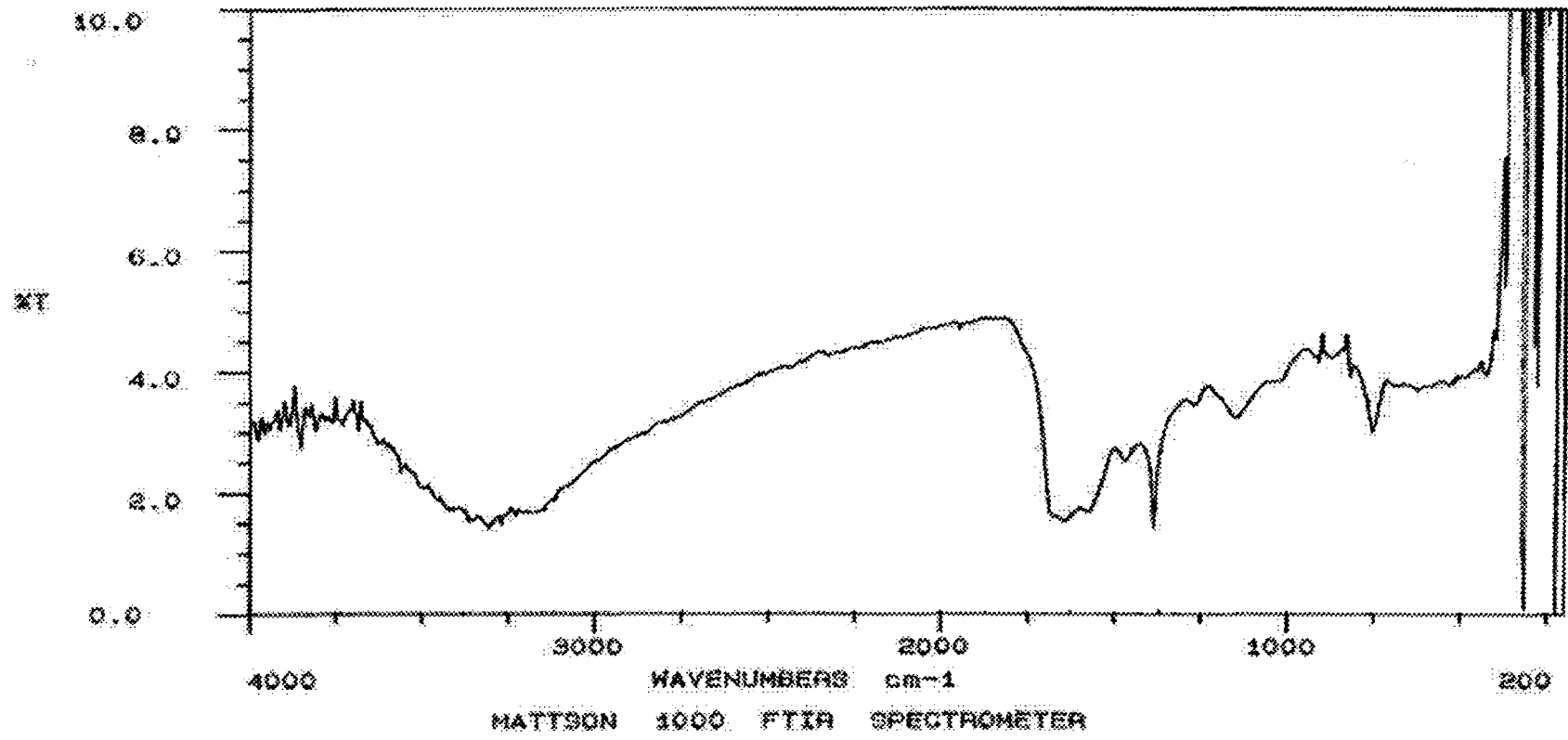
EK 6: 2-İminoglyksimbenzimidazol Bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



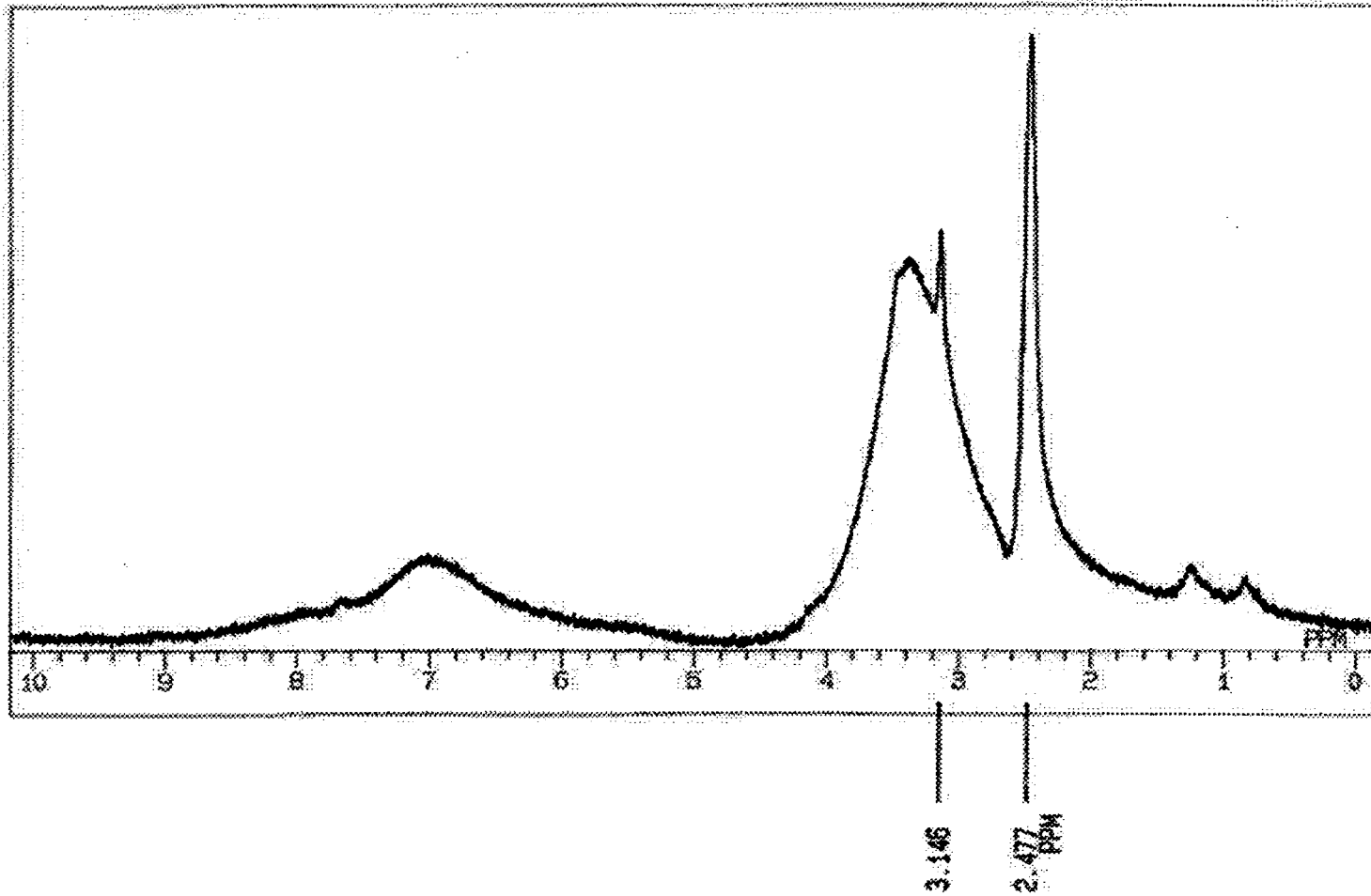
**EK 7:** Di-kloro-2-iminoglioksimbenzimidazol Nikel(II) Kompleksinin IR Spektrumu



EK 8: Di-kloro-2-iminoglioksimbenzimidazolnikel(II) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

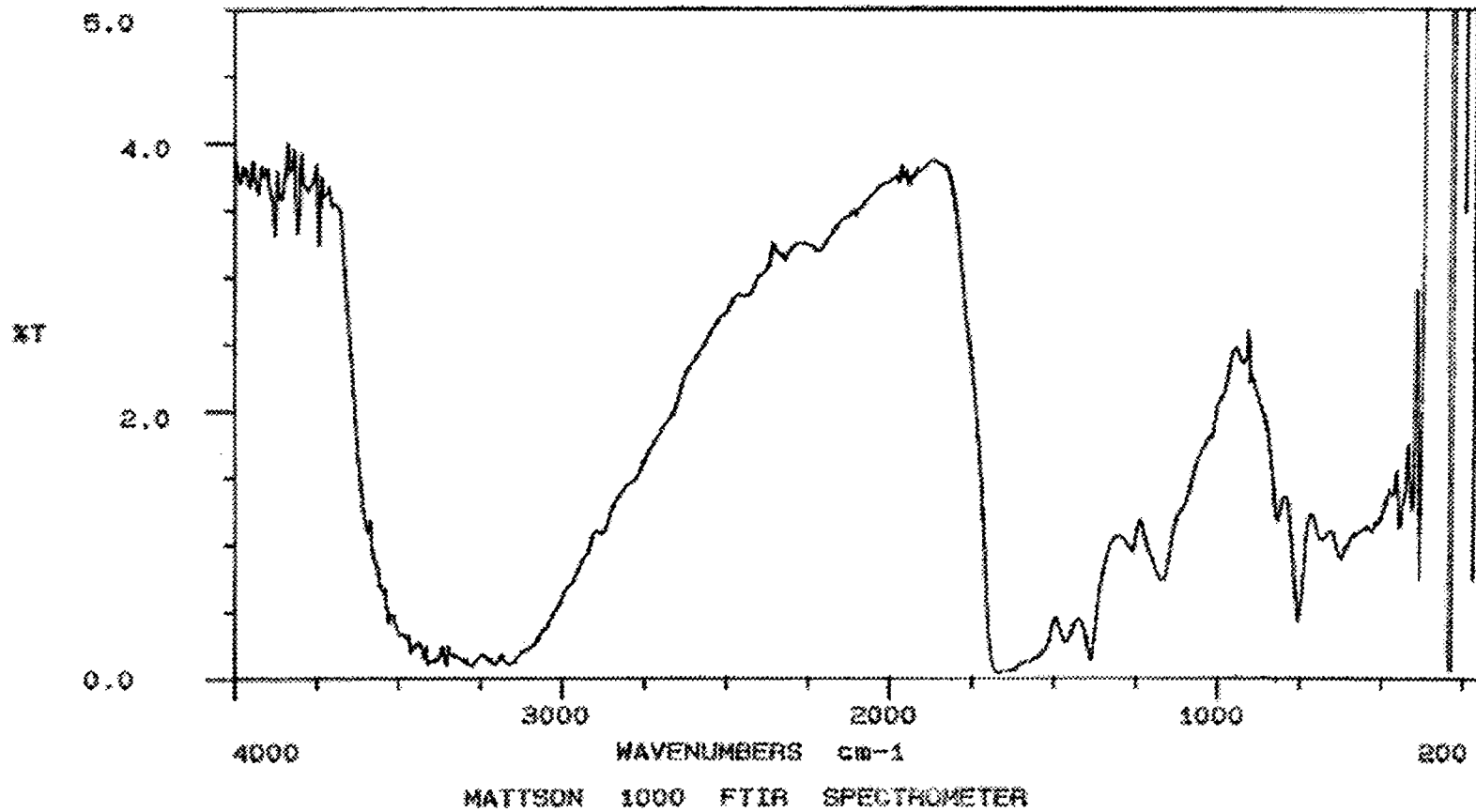


**EK 9:** Bis-(2-iminogliksimatobenzimidazol)diaquadiklorotribakır(II) Klorür Kompleksinin IR Spektrumu

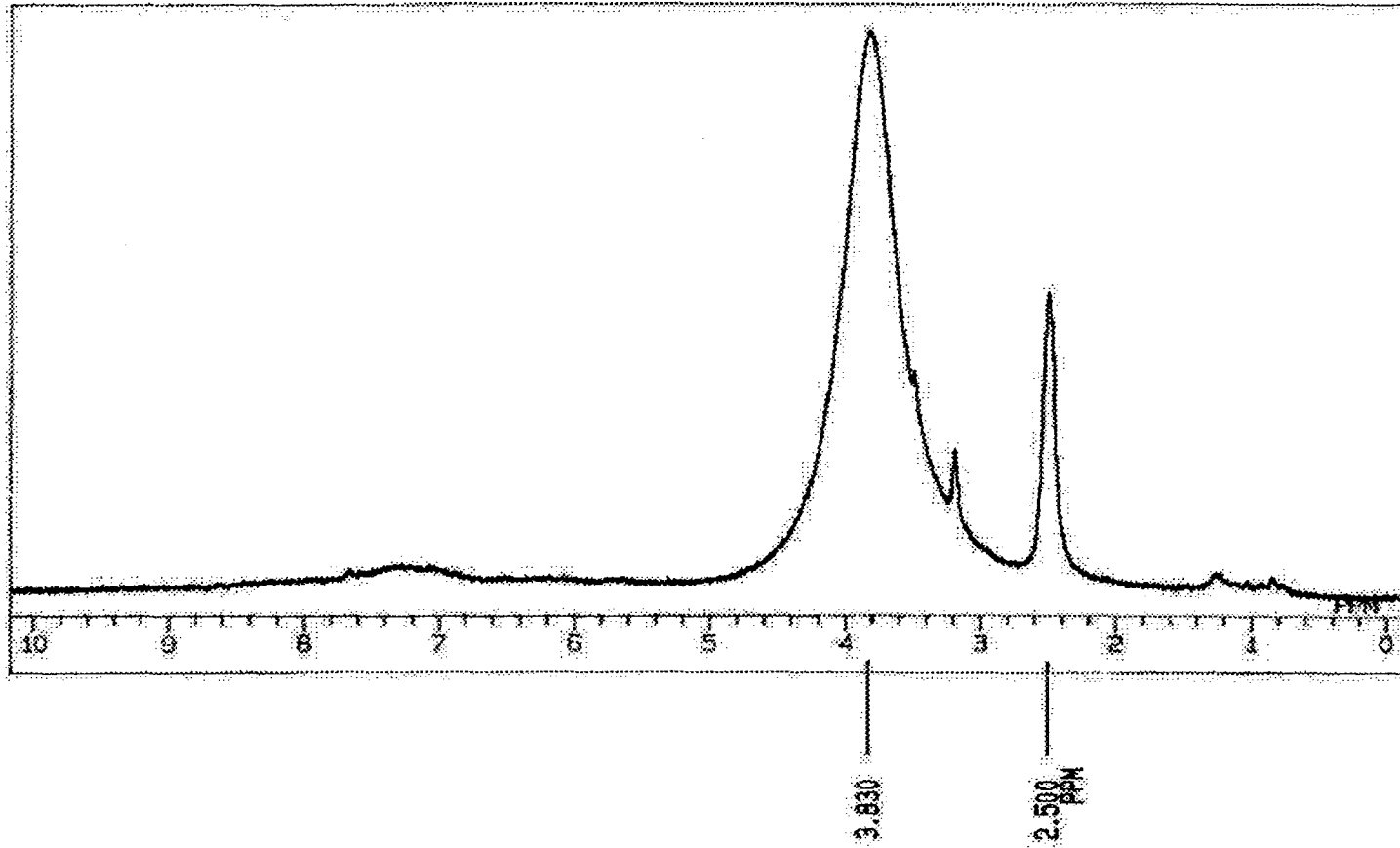


**EK 10:** Bis-(2-iminogliksimatobenzimidazol)diaquadiklorotribakır(II) Klorür Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu





EK 11: Bis-(2-iminogliksimatobenzimidazol)diaquadiklorotrikobalt(II) Klorür Kompleksinin IR Spektrumu



EK 12: Bis-(2-iminogliksimatobenzimidazol)diaquadiklorotrikobalt(II) Klorür Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu