

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gaye ŞİMŞEKYILMAZ

FLORLU RODOKSİM SENTEZLERİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORLU RODOKSİM SENTEZLERİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Gaye ŞİMŞEKYILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 25/09/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği / Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza..... İmza..... İmza.....
Doç.Dr. Bilgehan GÜZEL Prof.Dr.Osman SERİNDAG Doç.Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No :

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir

Proje No:FEF 2006 YL 13

- **Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FLORLU RODOKSİM SENTEZLERİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Gaye ŞİMŞEKYILMAZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL
Yıl : 2007, Sayfa:
Jüri : Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL
Prof. Dr. Osman SERİNDAG
Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Bu çalışmada, vic dioksim tipi ligandlardan bis[(2-triflorometil)fenilamino]glioksim, bis[(3-triflorometil) fenilamino] glioksim, bis[(3,5-ditrişlorometil)fenilamino]glioksim ligandları ve bu ligandların Rh(III) ve Co(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandların ve metal komplekslerin yapıları elementel analiz, ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR ve FT-IR spektrumları alınarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Vic-dioksim, Rodoksim, Kobaloksim, Metal kompleks

ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FLUORUS RHODOXIMES

Gaye ŞİMŞEKYILMAZ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor : Assoc. Prof. Bilgehan GÜZEL
Year : 2007, Pages:
Jury : Assoc. Prof. Bilgehan GÜZEL
Prof.Dr. Osman SERİNDAG
Assoc. Prof. Mesut BAŞIBÜYÜK

In this study, *vic*-dioxime type ligands such as bis[(2-trifluoromethyl) phenylamino] glyoxime, bis[(3-trifluoromethyl)phenylamino]glyoxime, bis[(3,5-ditrifluoromethyl) phenylamino]glyoxime and their Rh(III) and Co(III) complexes have been synthesized. The ligands and the metal complexes have been characterized using by ^1H -NMR, ^{19}F -NMR, FT-IR and elemental analysis.

Key Words: *vic*-dioxime, rhodoxime, cobaloxime, metal complexes

TEŞEKKÜR

Akademik çalışmalarım süresince değerli bilgi ve tecrübeleri ile beni teşvik eden ve yön veren danışmanım Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL 'e en içten saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlileri Göktürk AVŞAR ve Mustafa KELEŞ 'e teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen aileme ve çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Oksimler.....	3
1.1.1. Oksimlerin isimlendirilmesi.....	3
1.1.2. Oksimlerin Özellikleri.....	5
1.1.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu.....	6
1.1.4. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	7
1.1.5. Oksimlerin Eldesi.....	8
1.1.5.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksil Amin.....	8
1.1.5.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan.....	9
1.1.5.3. Nitrosolama Yöntemiyle.....	9
1.1.5.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden.....	10
1.1.5.5. Fulmünik Asit İle Friedel-Crafts Tipi Reaksiyondan.....	11
1.1.5.6. Primer Aminlerin Sodyum Tungstat Kat.....	11
1.1.5.7. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla.....	11
1.1.6. Oksimlerin Reaksiyonları.....	13
1.1.6.1. Isı Etkisi.....	13
1.1.6.2. Asitlerle Reaksiyon.....	13
1.1.6.3. Nükleofillerle Reaksiyonları.....	14
1.1.6.4. Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu.....	14
1.1.6.5. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu.....	15
1.1.6.6. Beckman Çevrilmesi.....	15
1.1.6.7. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu.....	16

1.1.6.8. Halojenleme Reaksiyonu.....	16
1.1.6.9. Oksitleme Reaksiyonu.....	17
1.1.6.10. İndirgenme Reaksiyonları.....	17
1.1.7. Oksimlerin Kompleksleri.....	18
1.1.8. Oksimlerin Kullanım Alanları.....	21
1.2. Rodoksimler.....	22
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	24
3. MATERYAL VE METOD.....	37
3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	37
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	38
3.2. Metod.....	38
3.2.1. Ligand ve Çıkış Maddelerinin Sentezleri.....	39
3.2.1.1. Dikloranti-glioksim Sentezi.....	39
3.2.1.2. Bis[(2-triflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi.....	39
3.2.1.3. Bis[(3-triflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi.....	40
3.2.1.4. Bis[(3,5-ditrioflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi.....	41
3.2.2. Metal Kompleks Sentezleri.....	42
3.2.2.1. Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato] kobalt(III) Sentezi.....	42
3.2.2.2. Bis[di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato] kobalt(III) Sentezi.....	43
3.2.2.3. Bis{ Bis[di-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksimato} Kobalt(III)Sentezi.....	44
3.2.2.4. Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato] rodyum(III) Sentezi.....	44
3.2.2.5. Bis[di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato] rodyum(III) Sentezi.....	45
3.2.2.6. Bis{ Bis[di-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksimato} rodyum(III)Sentezi.....	46
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	48

4.1. Bis(3-triflorometil-fenilamino)glioksim Ligandı ve Rh (III)	48
Komplekslerinin Verilerinin Değerlendirilmesi.....	
4.2. Bis[(3,5-ditriflorometil)fenilamino]glioksim Ligandı ve Rh (III)	49
Komplekslerinin Verilerinin Değerlendirilmesi.....	
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	60
EKLER.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ	SAYFA
Çizelge 2.1. Bazı rodoksimlerin bozunma sıcaklığı ve yüzde verimi	24

ŞEKİLLER DİZİNİ**SAYFA**

Şekil 1.1.	2-hidroksimino propiyonik Asit Bileşiği.....	3
Şekil 1.2.	<i>Syn</i> -benzaldoksim.....	4
Şekil 1.3.	<i>Anti</i> -benzaldoksim.....	4
Şekil 1.4.	<i>Syn</i> -metil etil ketoksim ve <i>Anti</i> -metil etil ketoksim.....	4
Şekil 1.5.	Vic-dioksimlerde OH'ın pozisyonuna göre izomerik yapı.....	5
Şekil 1.6.	Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu.....	6
Şekil 1.7.	<i>Anti</i> - , <i>amfi</i> - ve <i>syn</i> - Benzildioksim.....	7
Şekil 1.8.	Aldoksimlerin HCl ile Reaksiyonu.....	7
Şekil 1.9.	Aldehit ve Ketonların Hidroksil Amin İle Reaksiyonları.....	9
Şekil 1.10.	Ketiminlerden Oksim Eldesi.....	9
Şekil 1.11.	Nitrosolama Yöntemiyle Ketonlardan Oksim Eldesi.....	10
Şekil 1.12.	Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi.....	10
Şekil 1.13.	Friedel-Grafts Tipi Reaksiyonla Oksim Eldesi.....	11
Şekil 1.14.	Primer Aminlerin Yükseltgenme Reaksiyonu.....	11
Şekil 1.15.	Siyanojen-di- <i>N</i> - oksid'in Etilendiamine Katılması ile Oksim Eldesi	12
Şekil 1.16.	Siyanojen-di- <i>N</i> - oksid'in o-fenilendiamine Katılması ile Oksim Eldesi.....	12
Şekil 1.17.	Siyanojen-di- <i>N</i> - oksid ile Oksim Eldesi.....	13
Şekil 1.18.	Oksimlere Isı Etkisi.....	13
Şekil 1.19.	Aldoksimlerin HCl ile Reaksiyonları.....	14
Şekil 1.20.	Aldoksimlerin Fenilhidrazin ile Reaksiyonu.....	14
Şekil 1.21.	Oksimlerin Grignard reaktifleri ile Reaksiyonu.....	15
Şekil 1.22.	Oksimlerin Karbonil Bileşikleri ile Reaksiyonu.....	15
Şekil 1.23.	Beckman Çevrilmesi.....	16
Şekil 1.24.	Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu.....	16
Şekil 1.25.	Halojenleme Reaksiyonu.....	17
Şekil 1.26.	Oksitleme Reaksiyonu.....	17
Şekil 1.27.	İndirgenme Reaksiyonu.....	18

Şekil 1.28.	İndirgenme Reaksiyonu.....	18
Şekil 1. 29.	Oksimin Bağ Şekilleri ve Elektron Yapıları.....	19
Şekil 1.30.	Vic-Dioksimlerin İç Kompleks Tuzları.....	20
Şekil 1.31.	Oksalendiüreamiddioksimin Amonyaklı Ni(II) Kompleksi.....	20
Şekil 1.32.	Diaminoglioksim Cu (II) Kompleksi.....	20
Şekil 1.33.	Vic-Dioksim Metal Komplekslerin Genel Gösterimi.....	21
Şekil 1.34.	Rodoksimler.....	23
Şekil 2.1.	Rodoksimler.....	24
Şekil 2.2.	Dibenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraazza-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin ligandı.....	25
Şekil 2.3.	Mononükleer Pd(II) Kompleksi.....	25
Şekil 2.4.	(LH) ₂ M ₃ Tipinde Trinükleer Kompleksler.....	25
Şekil 2.5.	N-(-1-Naftil)aminoglioksim.....	26
Şekil 2.6.	1,1'-Bifenil-4,4'-bis(aminoglioksim) in Cd(II) Kompleksi.....	26
Şekil 2.7.	Benzen-1,2-bis(aminoglioksim).....	27
Şekil 2.8.	1,3-difenil-4,5 bis(hidroksimino)imidazolidin.....	27
Şekil 2.9.	N-Substituye arilamino glioksimler.....	28
Şekil 2.10.	Bis(1,2-dioksim) lerin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile Karedüzlem Polimer Kompleksleri.....	28
Şekil 2.11.	Bis(dimetilglioksim-N,N ¹)(trifenilfosfin-P)vinilrodyum(III) kompleksi.....	29
Şekil 2.12.	Bis(dimetilglioksim-N,N ¹)(etil)-(trifenilfosfin)rodyum(III).....	29
Şekil 2.13.	Azo Grubu İçeren Vic-dioksim Kompleksleri.....	30
Şekil 2.14.	Bis(dimetilglioksim-N,N ¹) (izopropil)-(trifenilfosfin) rodyum(III) kompleksi.....	31
Şekil 2.15.	Vic-dioksim Ligandının Metal Kompleksleri.....	32
Şekil 2.16.	5,6,13,14-dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,8,11- tetraazasiklotetradekan.....	32
Şekil 2.17.	[Rh] ⁻ kompleksinin ([Rh]=[Rh(dmgh) ₂ (PPh ₃)]; (dmgh) ₂ =dimetilglioksim)) CH ₂ X ₂ (X=Br,Cl) ile reaksiyonu.....	33
Şekil 2.18.	[Rh]-CH ₂ F kompleksinin kristal yapısı.....	34

Şekil 2.19.	<i>N,N'</i> -bis[4-(2-aminoetil)morpholin]glioksim.....	35
Şekil 2.20.	Mono ve Dikobalt Kompleksleri.....	35
Şekil 3.1.	Dikloranti-glioksim Eldesi.....	39
Şekil 3.2.	Di-[(2-triflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi.....	40
Şekil 3.3.	Di-[(3-triflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi.....	41
Şekil 3.4.	Di-[Bis-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi.....	42
Şekil 3.5.	Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato]kobalt(III) Sentezi.....	43
Şekil 3.6.	Bis [di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato] Kobalt(III) Sentezi.....	43
Şekil 3.7.	Bis{Bis[di-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksimato}Kobalt(III) Sentezi.....	44
Şekil 3.8.	Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato]rodyum(III) Sentezi.....	45
Şekil 3.9.	Bis[di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato]rodyum(III) Sentezi.....	46
Şekil 3.10.	Bis{Bis[di-(3,5- triflorometil)fenilamino]glioksimato}rodyum(III) Sentezi.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

^1L	: Bis (2-triflorometil-fenilamino) glioksim
^2L	: Bis(3-triflorometil-fenilamino) glioksim
^3L	: Bis[3,5-di(triflorometil)-fenilamino] glioksim
$\text{Co}(^1\text{L})_2$	: Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato] Kobalt(III)
$\text{Co}(^2\text{L})_2$	: Bis[di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato] Kobalt(III)
$\text{Co}(^3\text{L})_2$	: Bis{ Bis[di(3,5triflorometil)fenilamino]glioksimato] Kobalt(III)
$\text{Rh}(^1\text{L})_2$	: Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato] Rodyum(III)
$\text{Rh}(^2\text{L})_2$	: Bis[di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato] Rodyum(III)
$\text{Rh}(^3\text{L})_2$	: Bis{ Bis[di(3,5triflorometil)fenilamino]glioksimato] Rodyum (III)
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad Derece
mL	: mililitre
g	: gram
pH	: Asilik Derecesi
N	: Normalite
M_A	: Molekül Ağırlığı

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri, organik ve anorganik bileşiklerin kaynaşması ile oluştuğundan bu iki sınıf arasındaki sınırı da ortadan kaldırmıştır. Bu tip bileşiklerin yapılarıyla ilgili ilk bilimsel çalışmalar A.Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir (Bekaroğlu, 1972).

Bir merkez atomunun (M), Ligand (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Merkezi atom, ligandlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Merkezi atom genellikle pozitif yüklü geçiş elementidir. Ligandlar ise anyonik veya molekülerdir ve üzerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunur (Ölmez, Yılmaz, 1998). Metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler teşekkül eder. Bu reaksiyon sonunda oluşan koordinasyon bileşiğine 'metal şelat' denir.

Günlük hayatımızın her alanında kazandığı önemden dolayı çok değişik yapı ve kullanım şekliyle karşımıza çıkan milyonlarca koordinasyon bileşiğinin ilki Diesbach tarafından 18. yüzyılın başlarında elde edilen Prusya mavisi olarak kabul edilmektedir (Bekaroğlu, 1972). Ancak A.Werner'in kimya alanında 1913 yılında Nobel ödülü almasını sağlayan, 1893 yılında ortaya koyduğu teoriler koordinasyon kimyasının temelini oluşturmuştur (Huheey, 1978). Bundan sonra G.N. Lewis tarafından valans ve koordinasyon sayılarının açıklamaları yapılmış, N.V.Sidgwick tarafından da pek çok bileşiğin bağları açıklanmış ve böylece koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Ancak koordinasyon kimyasının teorik ve pratik esas gelişimi 1945 yılından sonra olmuştur. Bunun başlıca nedenleri, L.Pauling'in bağlar teorisi, enstrumetal metodların gelişmesi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması olmuştur. Zira atom pilleri ve uzay projeleri çok saf metallere ve bileşiklere ihtiyaç gösteriyordu ve bunlarda ancak koordinasyon bileşikleri üzerinden elde edilebiliyordu. Bu projeler

ilk defa Amerika Birleşik Devletleri ve Sovyetler Birliği tarafından ortaya atıldığından, koordinasyon kimyası esas olarak bu ülkelerde gelişmiştir. Bunlarda atom pillerini ilk gerçekleştiren ve uzaya ilk giden ülkeler olmuşlardır (Gündüz, 1994).

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zishen ve ark., 1987; Metzler ve Snell, 1952; Pesavento ve Soldi, 1983; Fay ve Howie, 1979; Meffin ve ark., 1977).

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobin, Fe^{+2} iyonunun porfirin ile yaptığı bir komplekstir (Keskin, 1975). Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B₁₂ de benzer öneme sahip koordinasyon bileşiklerindendir.

Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Halen bilinen ligandlar çok sayıda olmasına rağmen metal ile birleşen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Black ve Hartshorn, 1972).

Oksim yapısında ligandların fazlaca flor içeren türevlerinin ve metal komplekslerinin sentezlenmesi çalışmamızın temelini oluşturmaktadır. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerin yapıları analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

1.1. Oksimler

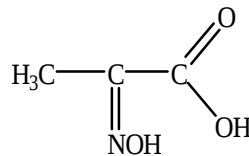
Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N-OH grubu taşıyan maddelere Mayer tarafından oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasıyla oluşan ‘oksim’ adı verilmiştir. Zayıf bazik karakterdeki azot atomu ve asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğundan oksimler, amfoterik maddelerdir (Panzio ve ark., 1930).

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. *Anti*- formu en kararlı kompleksleri oluştururken, *amfi*- formu en düşük kararlılıkta kompleksler oluştururlar. Buna karşılık sterik engellerden dolayı *syn*- formu kompleks oluşumunda etkili değildir. Ayrıca *anti*- formları *amfi*- formlarından daha asidiktir ve C=N grubundan dolayı da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazlıkları iminlerden çok daha az olup, derişik mineral asitlerde çözünürler.

1.1.1. Oksimlerin isimlendirilmesi

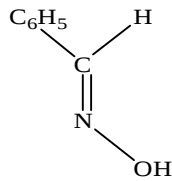
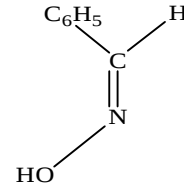
Yapılarında C=N-OH fonksiyonel grubu bulunduran bileşiklere oksim denir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla aldehit ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim ($\text{CH}_3\text{-CH=NOH}$), benzofenonoksim ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{=NOH}$) gibi (Smith, 1966).

Bugün ana grup aldehit veya keton olmak şartıyla, hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilir. Şekil 1.1’deki bileşik 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir.

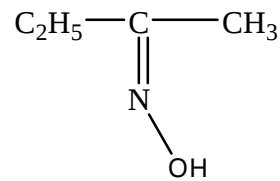
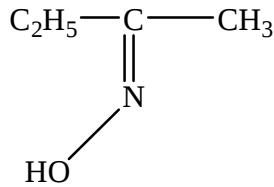


Şekil 1.1. 2-hidroksimino propiyonik asit bileşiği

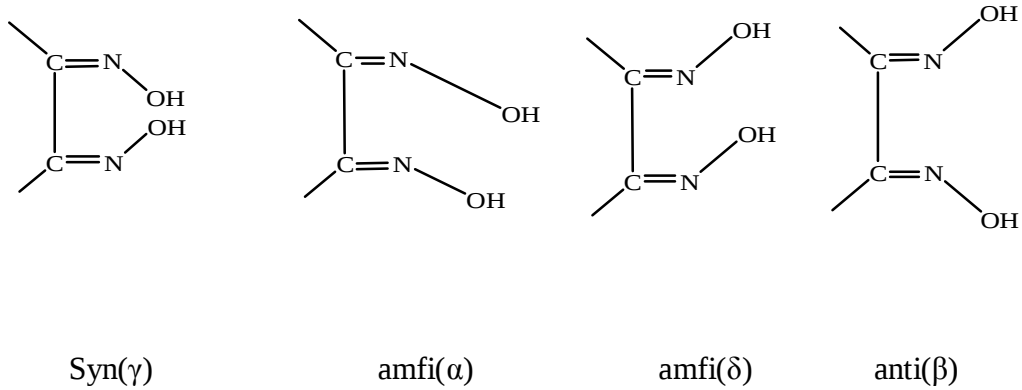
Organik kimyada kullanılan *cis*- ve *trans*- terimleri yerine oksimlerde *syn*- ve *anti*- terimleri kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu molekül düzleminin aynı tarafında bulunurlar. Bu iki grup, molekül düzleminin farklı tarafında bulunduğu ise *anti*- formdadır. Şekil 1.2’de *syn*-benzaldoksim şekil 1.3’de *anti*-benzaldoksim gösterilmektedir.

Şekil 1.2. *Syn*-benzaldoksimŞekil 1.3. *Anti*-benzaldoksim

Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelere ise bu ekler, referans olarak kullanılan süstitüentlerin yerine göre seçilir. *Cis*-ketoksimlerde, OH grubu ile keton isminden önce söylenilen alkil grubu molekül düzleminin aynı tarafındadır. *Trans*-ketoksimlerde ise bu gruplar molekül düzleminin farklı tarafında bulunurlar (Noller, 1966).

Şekil 1.4. *Syn* -metil etil ketoksim ve *Anti* – metil etil ketoksim

Vic-dioksimlerde –OH gruplarının birbirlerine olan pozisyonuna göre dört izomerik yapı söz konusudur (Nesmeyanov, 1976).



Şekil 1.5. Vic-dioksimlerde OH' ın pozisyonuna göre izomerik yapı

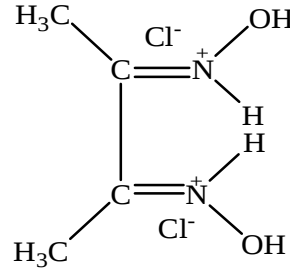
Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış bu alandaki tartışmalı konular ilk kez 1921' de Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur. Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonları kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir.

Genellikle anti- yapısındaki dioksimler, amfi- yapısındaki dioksimlere nazaran daha düşük enerjili yani daha karardır. Bu nedenle dioksimlerin anti-formunun erime noktası amfi- ve syn- formlarının erime noktalarından daha yüksektir.

1.1.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler genellikle renksiz, orta derecelerde eriyen organik maddelerdir. Suda az çözünürler. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar (Gök, 1980). Oksimler zayıf asidik özellik gösterirler, bu sebeple seyreltik sulu NaOH'de çözünürler ve CO₂ ile çökerler. α -dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asit özelliğine sahiptirler. Dioksimlerin sulu çözeltileri fark edilir derecede asidiktir. Oksimler yapısındaki çift bağdan (C=N) dolayı zayıf bazik karakterdedir. İminlerle bazlıkları karşılaştırıldığında on kat daha zayıftırlar. Bu hidroksil grubunun etkisinden kaynaklanmaktadır. Oksimlerin çoğu derişik mineral asit çözeltilerinde

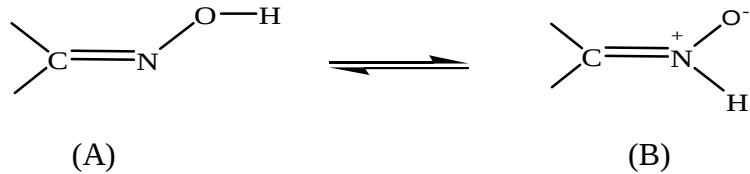
çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 1.6’ da DMG’ nin HCl ile oluşturduğu “dimetilglioksim hidroklorür tuzu” gösterilmektedir (Serin, 1980).



Şekil 1.6. Dimetilglioksimin hidroklorür tuzu

1.1.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

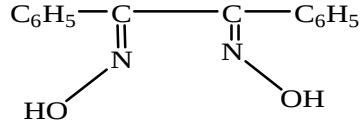
Oksimler şekilde görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir (Singh, 1978).



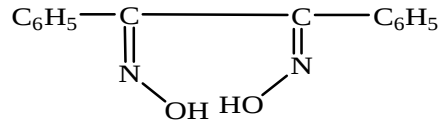
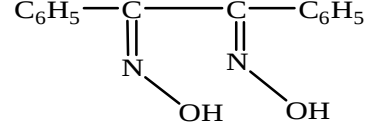
Dimetilglioksim üzerinde O-H bağı varlığında yapılan X-ray difraksiyon çalışması şekil B’nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde H bağları ile bir arada tutulurlar (Singh, 1978). Oksimler, çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterirler. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır (Serin, 1980). Benzildioksimin stereo izomeri için bu özellik şöyle gösterilmiştir. Dioksimlerin *amfi*-izomerleri, *anti* izomerlerinden daha yüksek enerjili olmasına rağmen erime noktaları genellikle daha düşüktür.

α -veya anti- benzildioksim (a)

(E.n. 237°C)

 γ -amfi-veya syn-anti-benzildioksim (b)

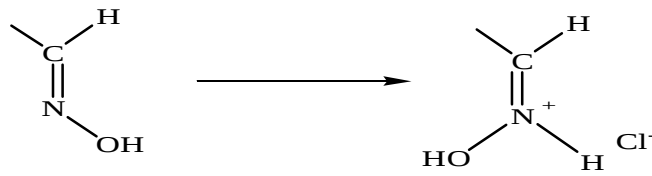
(E.n. 166°C)

 β -veya syn-benzildioksim (c)

(E.n.206°C)

Şekil 1.7. *anti*-(a) , *amfi*-(b) ve *syn*-(c) Benzildioksim

Syn- ve *amfi*- izomerleri hidrojen klorürle reaksiyona girerek *anti*-izomerlerin hidrojen klorürlerini oluştururlar.

**Şekil 1.8.** Aldoksimlerin HCl ile Reaksiyonu

1.1.4. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Gliksimlerin yapılarının aydınlatılması, spektroskopik araçların gelişmesi ile ilk kez 1921 yılında Meisenheimer tarafından açıklığa kavuşturulmuştur.

Gliksimlerin su ve alkol gibi çözücülerle çözeltileri hazırlanıp, ultraviyole spektrumları çekildiğinde, maksimum 230 nm’de geniş bir absorbands pikine sahip oldukları gözlenmektedir. Ancak absorbands piki çözelti pH’ına bağlıdır. Çözelti pH’ı 7 değerinin altında ise, bu absorbands piki, maksimum 280 nm dolaylarına kayar .

Oksimlerin IR spektrumlarında (C=N) bağına ait gerilim titreşim bandları 1660-1600 cm⁻¹, (N-O) bağına ait gerilim titreşimleri 1000-930 cm⁻¹ de görülür (Avram, 1972).

Aldoksimlerde *syn*-ve *anti* ekleriyle iki farklı yapının bulunduğu ¹H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorbsiyonun aynı anda olması *syn*- ve *anti*- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir (Pata, 1970). Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen O-H kimyasal kaymaları 11.0-10.00 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12.5-11.00 ppm arasında değerler ölçülmüştür.

Vic-dioksimlerde stero izomerlerinin tanınmasında ¹H-NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amfi* dioksimlerde O-H...N hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece OH protonları için iki tane singlet görülmektedir (Gül ve Bekaroğlu, 1982).

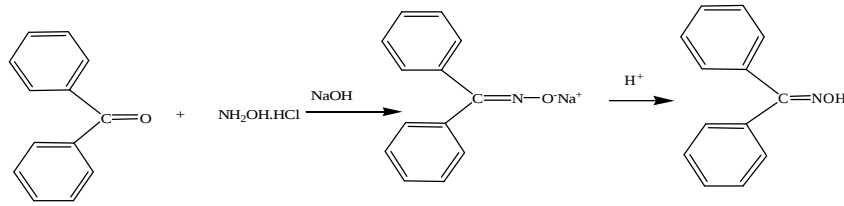
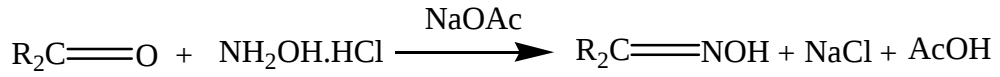
Amidoksimlerde oksim grubuna komşu –NH protonu diaminogliksimde 5,93 ppm’de (Lignade, 1958)., N-fenil- aminogliksimde 7,7 ppm’de (İrez ve Bekaroğlu, 1983)., N,N’-bis(‘4’-benzo-(15-crown-5)diaminogliksimde 8,2 ppm’de (Gül ve Bekaroğlu, 1983) ortaya çıkar.

1.1.5. Oksimlerin Eldesi

1.1.5.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksil Amin İle Reaksiyonundan

Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum PH’ larda gerçekleştirilir. Reaksiyon mekanizması

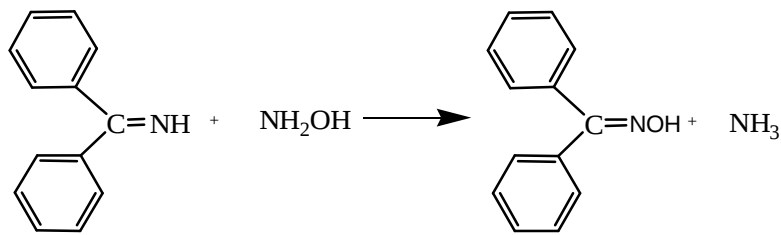
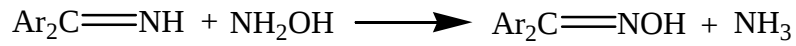
şekilde gösterildiği gibidir (Kantekin, 1996; Oskay, 1990; Kumar ve Sircar, 1927; Fosse ve ark., 1935; Smith, 1966).



Şekil 1.9. Aldehit ve Ketonların Hidroksil Amin İle Reaksiyonları

1.1.5.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

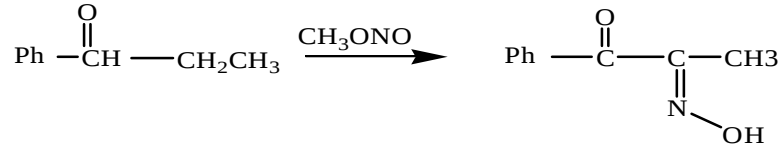
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Smith, 1966).



Şekil 1.10. Ketiminlerden Oksim Eldesi

1.1.5.3. Nitrosolama Yöntemiyle

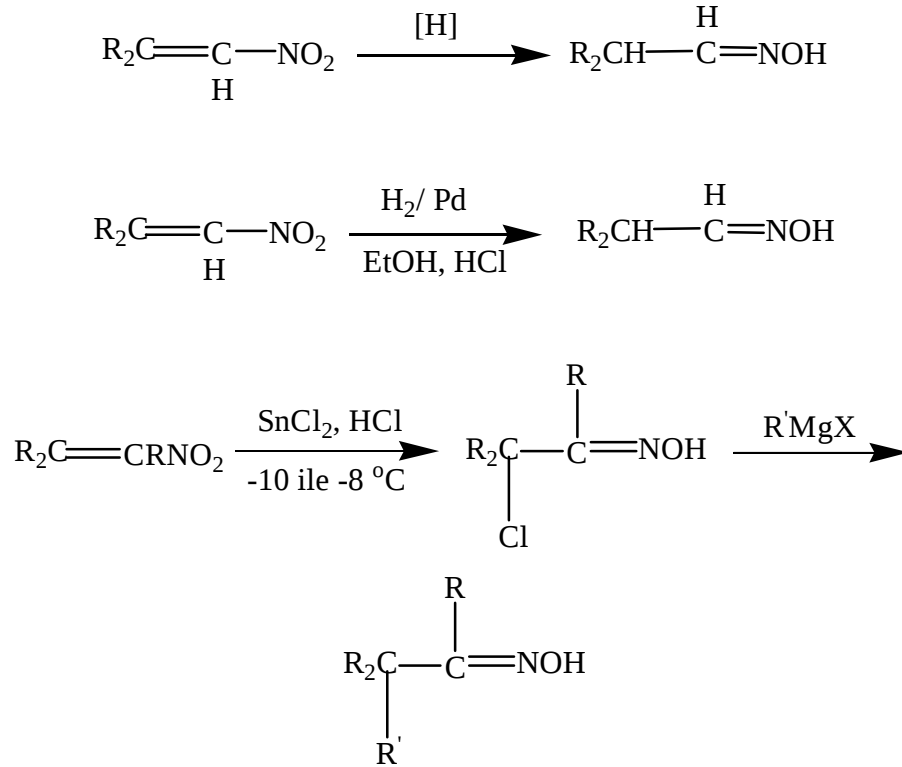
Bu yöntemle ketonlardan α -ketoksimlerin hazırlanması mümkündür. Bu reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur (Bischoff ve Nastvogel, 1980).



Şekil 1.11. Nitrosolama Yöntemiyle Ketonlardan Oksim Eldesi

1.1.5.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

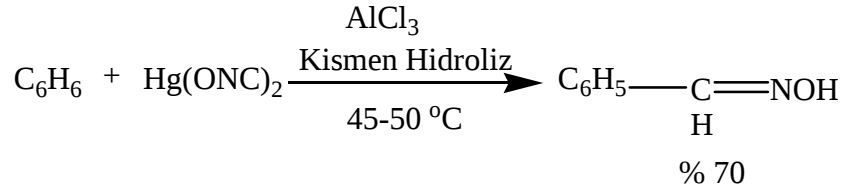
İndirgenme reaksiyonlarında indirgen aracı olarak kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 1.12’de gösterilmektedir (Smith, 1966).



Şekil 1.12. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

1.1.5.5. Fulmunik Asit İle Friedel-Grafts Tipi Reaksiyondan

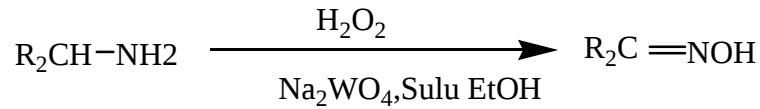
Direkt bir metot olmasına rağmen ihtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı kimyacılar bu yoldan kaçınırlar.



Şekil 1.13. Friedel-Grafts Tipi Reaksiyonla Oksim Eldesi

1.1.5.6. Primer Aminlerin Sodyum Tungustat Katalizörlüğünde Hidrojen Peroksit ile Yükseltgenmesi Yoluyla

(Bamberger, Seligman, 1903).



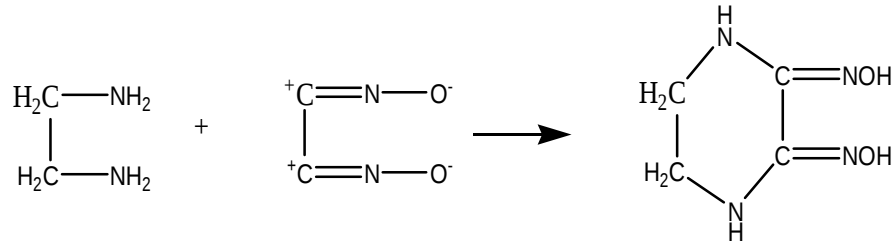
Şekil 1.14. Primer Aminlerin Yükseltgenme Reaksiyonu

1.1.5.7. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla

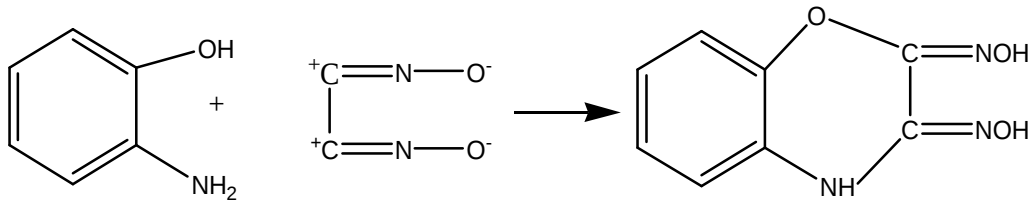
Primer aminlerin bazı yükseltgen maddelerle yükseltgenmesi ve o-hidrojeni taşıyan alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile elde edilmesi eskiden beri bilinmektedir. Fakat α -dikarbonil grupları N, O ve S gibi elektronegatif gruplar arasında bulunuyorsa, hidroksilamin hidroklorür ile oksim elde etmek mümkün olmadığından, doğrudan doğruya NH, OH ve SH gruplarına siyanogen-di-N-oksit ($\text{O}=\text{N}=\text{C}^+-\text{C}^+=\text{N}=\text{O}$) katılma reaksiyonu tercih edilir. Bu katılma, $\text{NH} > \text{SH} > \text{OH}$

gruplarının bağıl reaktivite sırasına göre olur (Steinkopf, 1911;Grundman, 1965; Alexandrou,1969).

Bu yöntem, dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yöntemdir. Her ne kadar siyanogen-di-N-oksid ile ilk olarak 1911’de (Bischoff ve Nastvogel, 1980) çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Aminlere ve 1,2-diaminlere siyanogen-di-N-oksid katılmasından sübstitüe amin oksimler elde edilmiştir (Grundman, 1965). Siyanogen-di-N-oksid’in etilendiamin ve o-fenilendiamin ile arasındaki reaksiyon şekilde gösterilmektedir.

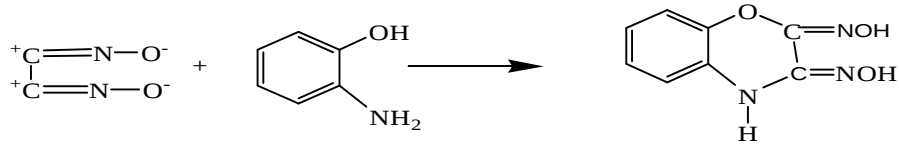


Şekil 1.15 Siyanogen-di-N-oksid’in Etilendiamine Katılması İle Oksim Eldesi



Şekil 1.16 Siyanogen-di-N-oksid’in o-Fenilendiamine Katılması İle Oksim Eldesi

Bu reaksiyonlar diklorglioksimin, metilen klorür, kloroform ve toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0°C’nin altında 1N Na₂CO₃ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen siyanogen-di-N-oksid çözeltisinin -10°C’de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir. Siyanogen-di-N-oksid çözeltisi 0°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda patlama özelliğine sahiptir. Bu yüzden çalışılırken dikkatli olunması gerekir.

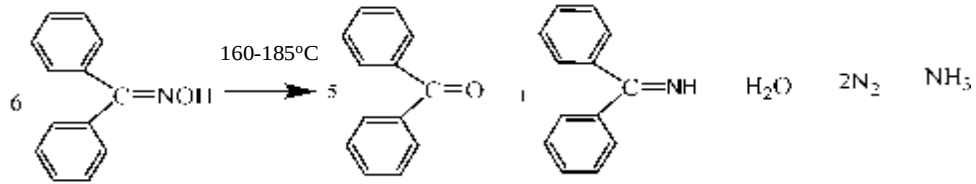


Şekil 1.17. Siyanojen-di-N- oksit ile Oksim Eldesi

1.1.6. Oksimlerin Reaksiyonları

1.1.6.1. Isı Etkisi

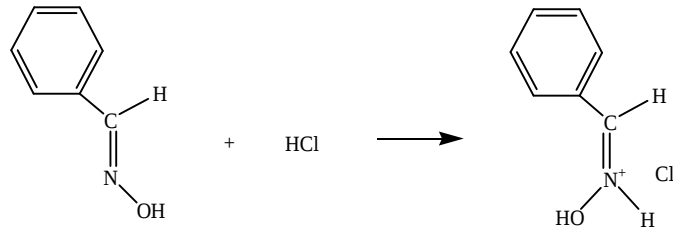
Oksimler kararlı bileşiklerdir fakat uzun süre ısı ve ışıktaki bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve ısıdan korunmayan oksimler, zamanla ana karbonil bileşiği ve azotlu organik bileşiklerin karışımına ayrışır. Şiddetli ısıtma sonucu oksimler bozunarak, benzofenonoksim’de olduğu gibi azot, amonyak, benzofenon ve imin’e ayrışırlar. Ayrışma reaksiyonu Şekil 1.18’de gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Oksimlere Isı Etkisi

1.1.6.2. Asitlerle Reaksiyon

Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuzlarını oluştururlar. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Oksimlerin izomer dönüşümlerinde, asit etkisinden faydalanılır. Aldoksimlerin syn-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*-izomerlerinin hidroklorürleri oluşur (Gök, 1980).



Şekil 1.19. Aldoksimlerin HCl ile Reaksiyonları

1.1.6.3. Nükleofillerle Reaksiyonları

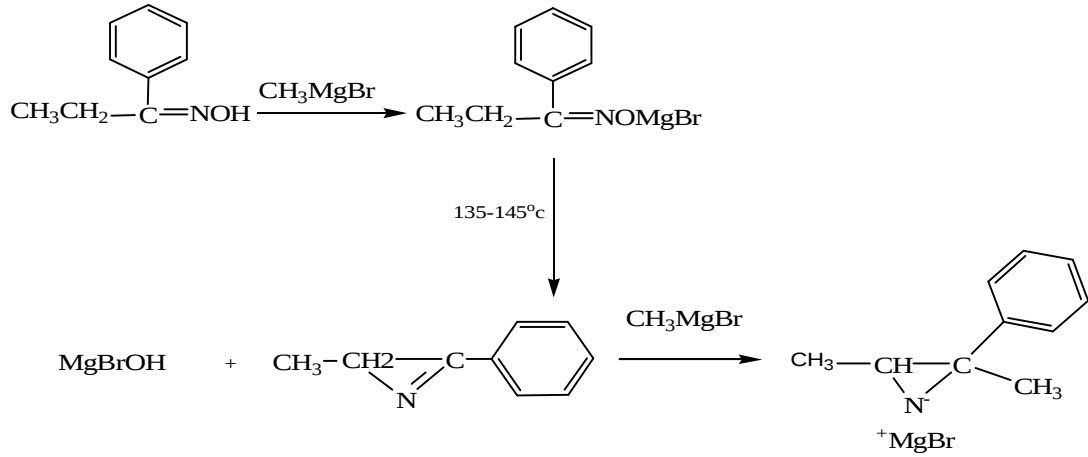
Oksimler çeşitli tipteki nükleofillerle reaksiyon verirler. Reaksiyonun ilk basamağında nükleofilik etki oksim karbonuna yapılır. Fenil hidrazin gibi reaktiflerle oksimlerin tamamı bir dengeye girerler, reaktiflerin fazlası kullanılmak suretiyle denge son bulur. Alifatik monoksimlerin fenilhidrazin ile reaksiyonu Şekil 1.20’de gösterilmektedir.



Şekil 1.20. Aldoksimlerin Fenilhidrazin ile Reaksiyonu

1.1.6.4. Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu

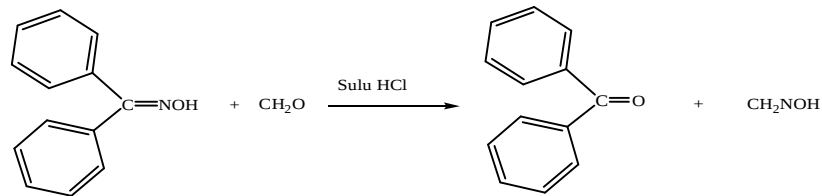
Benzaldoksimler, grignard reaktifleriyle çevrilmeyi en iyi izah edecek şekilde reaksiyona girerler. Bu yöntemle bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevleri elde edilebilmiştir.



Şekil 1.21. Oksimlerin Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonu

1.1.6.5. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

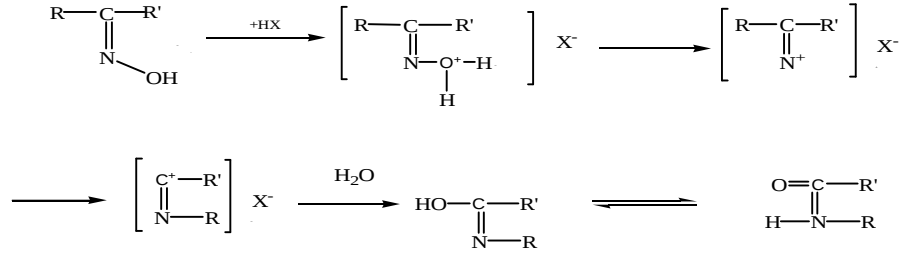
Oksimler, formaldehitte karıştırıldığında farmaldoksim oluşumundan dolayı sulu hidrolizde olduğundan çok kolay şekilde ketona dönüşürler (Kantekin, 1996). Difenilmonooksimin formaldehit ile reaksiyonu Şekil 1.22’de gösterilmektedir.



Şekil 1.22. Oksimlerin Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

1.1.6.6. Beckman Çevrilmesi

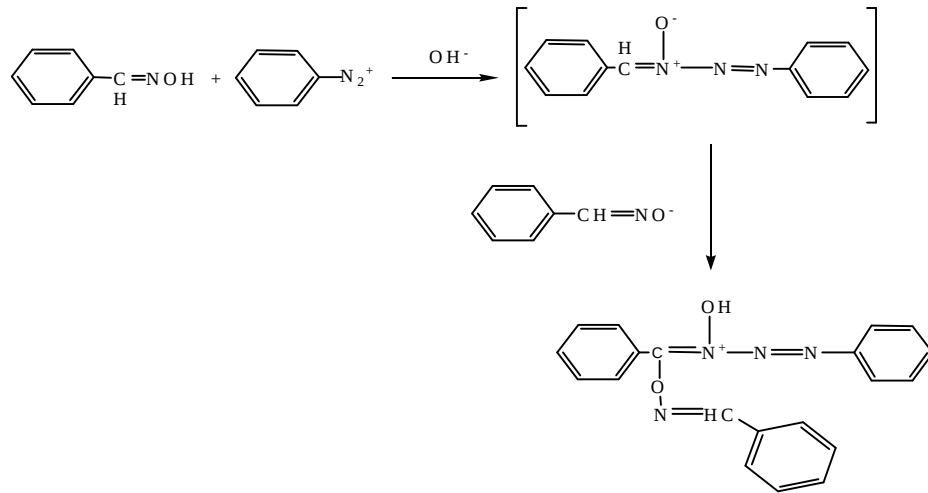
Oksimlerin en çok bilinen reaksiyonlarından biridir. Ketoksimler asitler ile muamele edildiğinde tekabül eden amid veya aniline dönüşür. Bu reaksiyonda en çok polifosforikasit, fosforpentaklorür ve sülfat asidi gibi reaktifler kullanılır.



Şekil 1.23. Beckman Çevrilmesi

1.1.6.7. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu

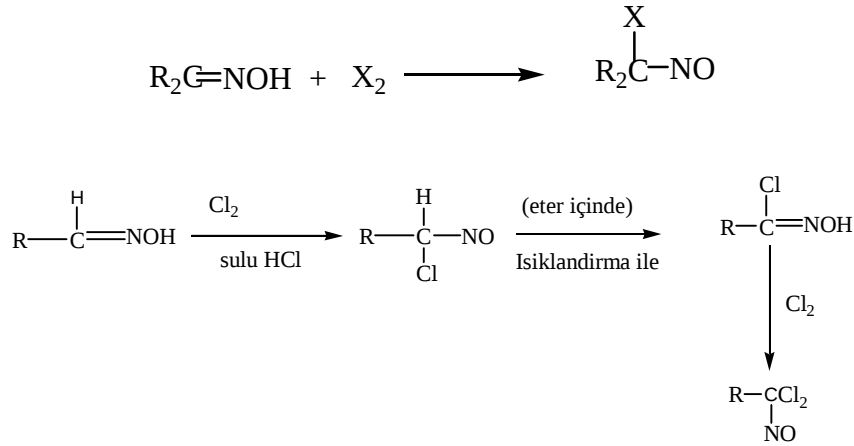
Diazonyum bileşikleri bazik çözeltiler halinde olup; bu bileşikler, oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Bakır bileşikleri bulunduğunda aldoksim hidrojeni, diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirerek serbest radikal reaksiyonu şeklinde oluşur. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu aşağıda görülmektedir.



Şekil 1.24. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu

1.1.6.8. Halojenleme Reaksiyonu

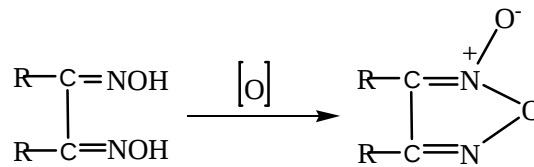
Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N'a etki ettikleri halde ,halojenler oksim karbonuna etki ederek ketoksimlere halonitrozo, aldoksimlerle klor nitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit klorürlerini verirler.



Şekil 1.25. Halojenleme Reaksiyonu

1.1.6.9. Oksitleme Reaksiyonu

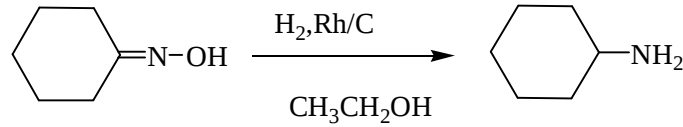
Mono oksimlerin kolaylıkla oksitlenmemesine rağmen α -dioksimler kolayca oksitlenerek furoksanlar elde edilir.



Şekil 1.26. Oksitleme Reaksiyonu

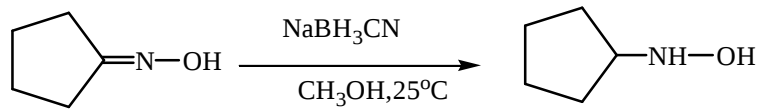
1.1.6.10. İndirgenme Reaksiyonları

Bir oksim bileşiğinin indirgenmesi ile bir primer amin oluşur. Bu tepkimeler katalitik hidrojenleme ile veya LiAlH_4 kullanılarak yapılabilir. Oksimler, kalay klorür ve kuru HCl , Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H_2 , LiAlH_4 gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebilirler. İndirgeme, genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak $-\text{NOH}$; $=\text{NH}$; $-\text{NH}_2$ gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür.



Şekil 1.27. İndirgenme Reaksiyonu

Oksimler çok kuvvetli bir baz olan etanolde çözülmüş metalik sodyum ile aminlere indirgenebilir. Örneğin; heptaloksimden etanol içindeki metalik sodyum ile n-heptalamin elde edilir. Oksimler, indirgenin gücüne bağlı olarak hidrosilaminlere veya aminlere indirgenebilir. Sodyumsiyanoborhidrid, oksimlerin hidroksil amin sentezinde seçimli bir indirgen olarak kullanılabilir (Mitland, 1997).

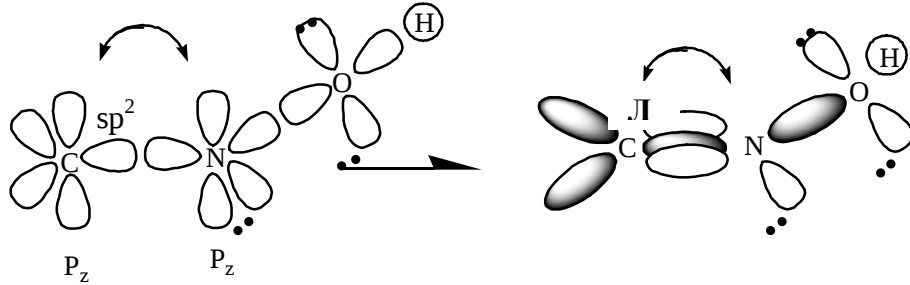


Şekil 1.28. İndirgenme Reaksiyonu

1.1.7. Oksimlerin Kompleksleri

Geçiş metalleriyle kompleks bileşik veren organik ligandlardan biri olan oksimler hakkında çok fazla çalışma yapılmıştır. Oksimler yapı olarak incelendiğinde, şekilde görüldüğü gibi sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip olan azot atomu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektrona sahip oksijen atomunun dörör karakterli (elektron verici)

atomlar olduğu görülür. Dönör karakterli bu atomlar geçiş metalleriyle koordine kovalent bağ oluşarak kompleks bileşikler meydana getirirler.

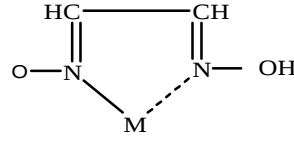


Şekil 1.29. Oksimin Bağ Şekilleri ve Elektron Yapıları

Oksim komplekslerinde yapıyı oksim ligandının sterokimyası belirlemektedir. Oksim ligandının *amfi*, *anti* ve *syn* izomerlerinin yapıları birbirinden çok büyük farklılıklar göstermektedir. *Anti* oksim kompleksleri *amfi* ve *syn* komplekslerinden daha kararlıdır. *Anti* oksimin nikel kompleksleri kırmızı renklidir. *Amfi* oksimin nikel kompleksi ise sarımsı yeşil renklidir ve daha az kararlıdır. *Amfi* kompleksleri uygun koşullar sağlandığında kolaylıkla *anti* komplekslerine dönüşebilirler (Smith, 1966). Oksimlerin komplekslerinin eldesinde ortam pH'sının önemi büyüktür. Genellikle, pH= 7 üzerinde olduğunda *amfi* izomerleri daha kararlıdır ve *amfi* komplekslerinin oluşması için uygun bir koşuldur. Reaksiyonun pH'ı 4.50-6.00 arasında *anti* izomerleri daha çok kararlıdır ve *anti*-oksım kompleksi olarak çöker.

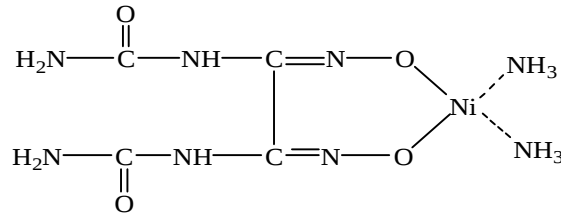
Syn izomerlerinin geçiş metal katyonları ile kompleks vermediği konusundaki görüşler, *syn* komplekslerinin eldesi ile değişmiştir (Ma ve Angelici, 1980).

Vic- dioksimlerin metallerle iç kompleks tuzları oluşumu sırasında şekilde gösterildiği gibi oksim gruplarından biri asidik diğeri bazik olarak davranırlar (Pfeiffer ve Richarz, 1928).



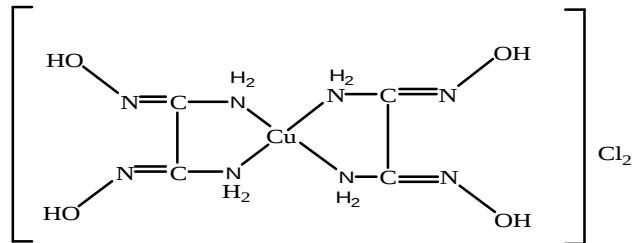
Şekil 1.30. Vic-Dioksimlerin İç Kompleks Tuzları

Fakat, kompleks oluşumu esnasında N-M bağı yerine O-M bağının oluşması durumunda bu kural geçerli değildir. Örneğin; oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel kompleksinin yapısı O-M bağı oluşumundan dolayı bu kurala uymaz.



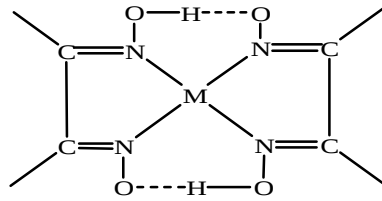
Şekil 1.31. Oksalendiüreamiddioksimin Amonyaklı Nikel (II) Kompleksi

Diaminoglioksim ligandında oksim grubunun yanı sıra $-NH_2$ gruplarından donör karakterli atomlar içermesi, bu bileşiğin bakırla oksim azotu üzerinden değil, amino azotu üzerinden koordinasyona girmesine sebep olur. Şekil 1.30'da gösterildiği gibi bir tetraamin bakır tuzu olması bu bileşiğin çok kararlı olmasını sağlar (Büyüктаş, 1993).



Şekil 1.32. Diaminoglioksim Cu (II) Kompleksi

Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle oksim komplekslerinin yapıları belirlenmiştir. Komplekste, iki dioksim üzerindeki dört azot atomu metal katyonu ile aynı düzlemde bulunur. Moleküller arasında oluşan hidrojen köprüleri kompleksin daha karalı olmasını sağlar ve suda çözünmeyi engeller.



Şekil 1.33. Vic-dioksim-Metal Komplekslerin Genel gösterimi

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir (Godycki ve Rundle, 1953).

Oksijen atomları arasındaki uzaklık x-ray difraksiyon analizi ile 2.44 °A olarak bulunmuştur. Bu tür kompleks yapısındaki C=N ve N-O bağ uzunlukları sırası ile 1.30 °A ve 1.34 °A dolayında sabit olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise değişmemiş olduğu gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesini, C=N bağına ait frekansında önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. *Anti* dioksim komplekslerinde H köprüsü oluşumu nedeniyle, ¹H-NMR spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar (Petersen ve Larsen, 1973; Gül ve Bekaroğlu, 1983). *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).

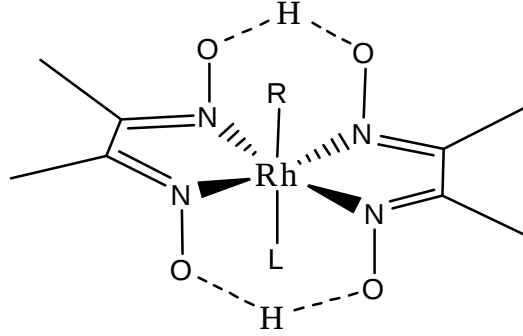
1.1.8. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Wermuth, Schwart, 1977).

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığı, ışığa, darbeye gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Bunların bu eksik özelliklerini ortadan kaldırmak için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yine doymamış oksimlerin polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir. Ayrıca Tshugaev tarafından 1907’de dimetilglioksim’in Co(III) ile verdiği kompleksin elde edilmesi ve daha sonra elde edilen *vic*-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için model bileşik olabileceği ortaya sürülmüştür (Musluoğlu, 1990). Bu komplekslerin genel formülü $CoX(D_2H_2)B$ şeklinde verilmiş olup, burada X bir asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- . . .) B ise piridin, imidazol v.b. gibi bir bazdır. Bu kompleksin açık formülü eski yıllarda verilmemesine rağmen, daha sonra oktahedral yapıda olduğu ve Co-X bağının reaksiyon verme yatkınlığından dolayı, sonraki çalışmalarda kobaltın B_{12} vitamini ve koenzim komplekslerinde olduğu gibi beş azot atomu, ihtiva eden ligand alanında olduğu gösterilmiştir (Uçan, 1989).

1.2. Rodoksimler

Ligand olarak oksim türevlerinin, merkez atom olarak Rh (Rodyum) atomunun kullanıldığı metal kompleksleri rodoksim şeklinde adlandırılır. İlk organorodoksimler 1970’ de Weber ve Schrauzer tarafından sentezlendi.

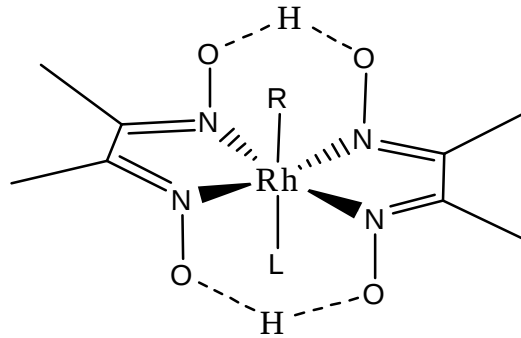


Şekil 1.34 Rodoksimler

Farklı aksiyal bazlar ($L=PPh_3$, PMe_3 , H_2O) ve organoligandlar kullanılarak ($R=alkil$, $aril$, $vinil$) pek çok organorodoksim sentezlenmiştir. Son zamanlarda özellikle trifenilfosfin kompleksleriyle çalışılmış ve bunların yapıları incelenmiştir (Powell, 1969).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Powell (1969), Rh (III) klorür çözeltisine dimetilglioksim ilavesiyle $Rh(dmgh)_2LX$ komplekslerini sentezlemiştir. ($R=Ph_3P, Ph_3As$; $L=Cl, Br, I$ yada $R=Ph_3Sb$; $L=Cl, Br$ $dmgh_2=Dimetilglioksim$)



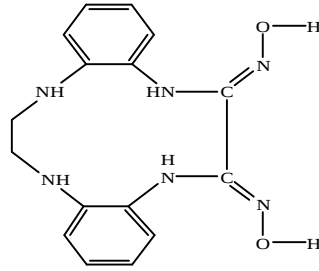
Şekil 2.1. Rodoksimler

L	X	Verim (%)	Bozunma Sıcaklığı (°C)
Ph ₃ P	Cl	78	240-244
Ph ₃ P	Br	89	234-236
Ph ₃ P	I	70	245-250
Ph ₃ As	Cl	69	247-249
Ph ₃ As	Br	64	248-253
Ph ₃ As	I	73	242-248
Ph ₃ Sb	Cl	64	214-216
Ph ₃ Sb	Br	18	222-227

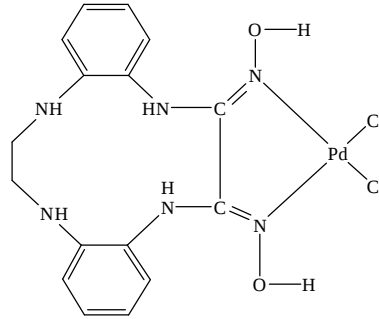
Çizelge 2.1. Bazı rodoksimlerin bozunma sıcaklığı ve yüzde verimi

Bank ve ark. (1983), etilalkol içerisinde *anti*-diklorglioksim, 1,2-bis(o-aminofenilamino)etan ve sodyum bikarbonat'tan dibenzo-2,3-bis (hidrok- simino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahidroksiklododesin bileşiğini sentezlemiştir.

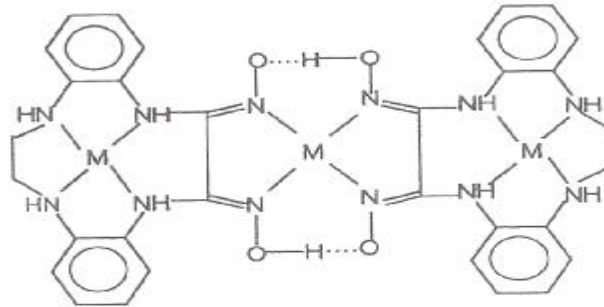
Ligandın Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II) ve UO₂(VI) ile (LH)₂M₃ formüllü trinükleer komplekslerini elde etmişlerdir. Oda sıcaklığında Pd(II) katyonu ile mono nükleer bir kompleks sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapıları UV-Vis., IR ve elementel analiz sonuçları temel alınarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin önerilen yapıları Şekil 2.2, şekil 2.3, Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Dibenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraazza-2,3,8,9-tetra hidro siklododesin ligandı



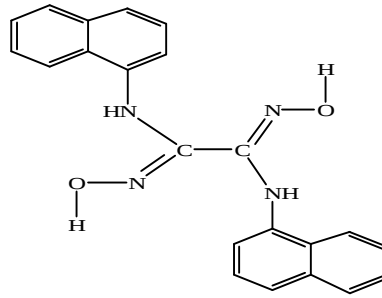
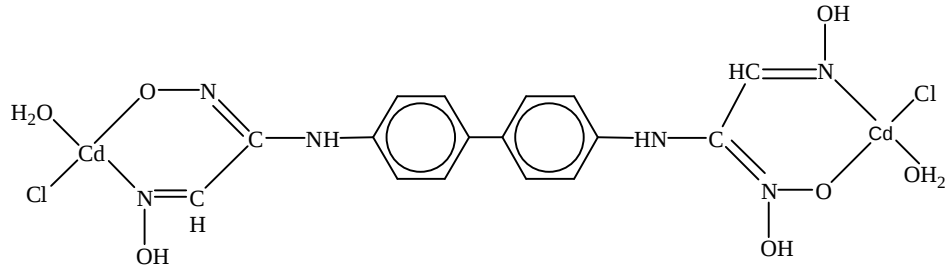
Şekil 2.3. Mononükleer Pd(II) kompleksi



M=Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), UO₂(VI)

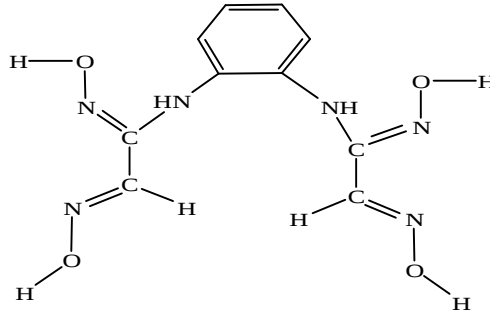
Şekil 2.4. (LH)₂M₃ Tipinde Trinükleer Kompleksler

İrez ve ark. (1983), diaminogliksim ve çeşitli sübstitüye amino bileşiklerini ((N-(fenil)aminogliksim, N-(1-naftil)aminogliksim, N-(2-naftil) amino gliksim, 1,1'-bifenil-4-amino-4'-aminogliksim, 1,1'-bifenil-4,4'-bis (aminogliksim), N,N'-bis(1-naftil)diaminogliksim), N,N'-bis(2-naftil)diamino gliksim) ligandlarını sentezlemişlerdir. Ligandların Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II)ve UO₂(VI) komplekslerini hazırlamışlardır. Bileşiklerin kimyasal yapıları ¹H-NMR, IR, UV-Vis., elemental analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Bileşiklerin önerilen yapıları Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

**Şekil 2.5.** N-(1-Naftil)aminogliksim**Şekil 2.6.** 1,1'-bifenil-4,4'-bis(aminogliksim) in Cd(II) Kompleksi

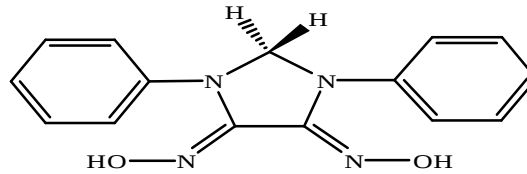
Koçak ve ark. (1984), -5 °C sıcaklıkta *anti*-klorgliksim ile o-fenilendiaminin reaksiyonu sonucunda LH₄ şeklinde simgeledikleri benzen-1,2-bis(aminogliksim) ligandını sentezlemişlerdir. Bu yeni ligandın polimerik yapıdaki Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini, binükleer yapıdaki Co(II) komplekslerini ve mononükleer yapıdaki

Cd(II), Zn(II) komplekslerini hazırlamışlardır. Komplekslerin kimyasal yapıları IR, UV-Vis., manyetik süsseptibilite sonuçlarına göre aydınlatmışlardır. Bileşiğin önerilen yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



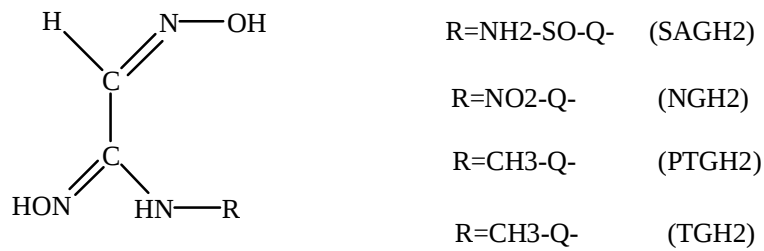
Şekil 2.7. Benzen-1,2-bis(aminogliksim)

Ahsen ve ark. (1985), 1,3-difenil-4,5 bis(hidroksimino) imida-zolidin bileşiği, N,N'-difenilmetilendiamin ile sodyumbikarbonatın alkollü ortamda reaksiyonu sonucunda sentezlenmiş ve Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), UO₂(VI) ile kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen komplekslerde metal ligand oranının 1:2 olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada Ni(II) kompleksinin tetrahedral, N atomları üzerinden koordinasyona giren Co(II) kompleksinin kareprimidal ve Cu(II), Pd(II), UO₂(VI) komplekslerinin karedüzlem yapıda olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları MS, elementel analiz, ¹H-NMR, IR, UV-Vis. ve manyetik süsseptibilite yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Bileşiğin önerilen yapısı Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



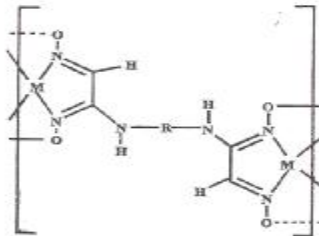
Şekil 2.8. 1,3-difenil-4,5 bis(hidroksimino)imidazolidin

Özcan ve ark. (1988), substitüe aminler ve anti-klorglioksiminle reaksiyonları sonucunda N-(4-sülfamidofenil)glioksim (SAGH₂), N-14-nitrofenil aminoglioksim (NGH₂), N-(4-tolyl) aminoglioksim (PTGH₂) ve N-(2-tolyl)aminoglioksim (OTH₂) olarak adlandırılan dört yeni substitüe amino glioksim sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin trans-anti formunda oldukları çeşitli spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Bu dioksimlerin bazı metal iyonlarıyla kompleksleri hazırlanmış ve yapıları ¹H-NMR, IR, UV-Vis, sonuçlarına göre aydınlatılmıştır.



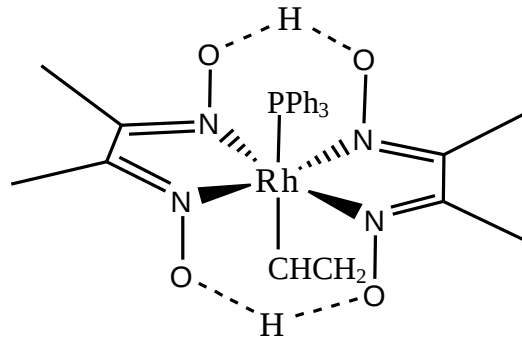
Şekil 2.9. N-Substitüye arilamino glioksimler

Karataş ve ark. (1991), yeni (bis aminoglioksim) ligandlarını, aromatik diaminler ile antiklorglioksimin reaksiyonu sonucu sentezlemişlerdir. Ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) ve Hg(II) metal katyonları ile polimerik metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin karedüzlem Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin tetrahedral olduğu belirlenmiştir. Ligand ve komplekslerin kimyasal yapıları ¹H-NMR, IR, UV-Vis, sonuçlarına göre aydınlatılmıştır. Bileşiğin önerilen yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



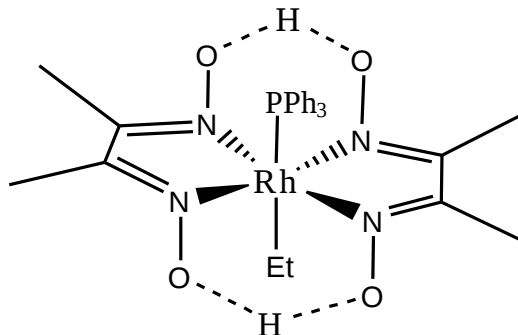
Şekil 2.10. Bis(1,2-dioksim) lerin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile Karedüzlem Polimer Kompleksleri

Dunaj-Jurco ve ark. (1994), Rh atomunun ekvatoryal pozisyonundaki dimetilglioksim ligand ve aksiyal pozisyonundaki vinil ve trifenilfosfin gruplarıyla oluşturduğu oktahedral yapıdaki kompleksin X-Ray ile kristal yapısını aydınlatmışlardır. Komplekste Rh-N uzaklığı $1,957 \text{ \AA}$, Rh-P uzaklığı $2,447 \text{ \AA}$ ve Rh-C uzaklığı $2,035 \text{ \AA}$ ölçülmüştür. Bu sonuçlarla vinil ligandın aksiyal pozisyonundaki P-Rh-C atomları üzerinde düşük trans etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir.



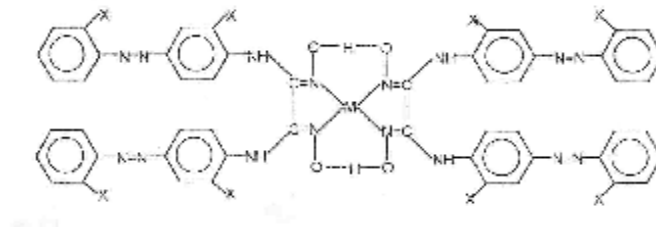
Şekil 2.11. Bis(dimetilglioksim-N,N')(trifenilfosfin-P)vinilrodyum(III) kompleksi

Kettmann ve ark. (1994), Bis(Dimetilglioksim-N,N')(etil)(trifenilfosfin)rodyum(III) kompleksinin X-ray ile kristal yapısını aydınlatmışlardır. Komplekste ekvatoryal pozisyonundaki dimetilglioksim Ligand ve aksiyal pozisyonundaki etil ve trifenilfosfin ligandlarıyla Rh atomu oktahedral kompleks oluşturmaktadır. Rh-N uzunluğu $1,903 \text{ \AA}$ ile $1,993 \text{ \AA}$ arasında iken Rh-P ve Rh-C uzunlukları sırasıyla $2,461 \text{ \AA}$ ve $2,064 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. Dimetilglioksim Ligandlar iki molekül içi H bağıyla kararlı halde bulunmaktadır.



Şekil 2.12. Bis(dimetilglioksim-N,N¹)(etil)-(trifenilfosfin)rodyum(III)

Büyüктаş ve ark. (1994), iki yeni vic-dioksim bileşliğini 4-aminoazobenzen ve 2',3-dimetil-4-aminoazobenzen'in *anti*-diklorglioksimin reaksiyonu sonucu elde ederek Ni(II) ve Cu(II) komolekslerini sentezlemişlerdir. Liganların ve metal komplekslerin yapılarını ¹H-NMR, IR, UV-Vis, elementel analiz sonuçlarına göre aydınlatılmıştır. Bileşiğin önerilen yapısı Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



X=H veya CH₃

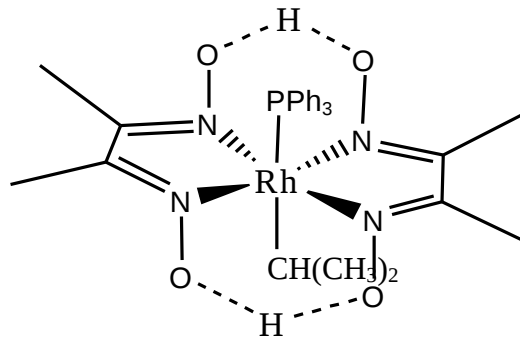
M= Ni(II) veya Cu(II)

Şekil 2.13. Azo Grubu İçeren Vic-dioksim Kompleksleri

Heinemann ve ark. (1996), 3-hidroksi-3-metil-but-1-enil-bis(dimetilglioksim-N,N¹)(trifenilfosfin)rodyum(III) kompleksinin X-ray ile kristal yapısını incelemişlerdir. Komplekste Rh atomunun dimetilglioksim ligand ile oktahedral yapı oluşturduğunu belirlemişlerdir. Rh-N bağ uzunlukları 2,001 Å ile 2,081 Å arasında ölçülmüştür. Rh-P ve Rh-C bağ uzunlukları ise 2,491 Å ve 2,058 Å olarak belirlenmiştir. Komplekste 3 molekül içi H bağı gözlenmiştir. Bunlardan birincisi iki oksim ligand arasında diğer iki tanesi ise aksiyal liganddaki OH ile ekvatoryal liganddaki OH arasındadır.

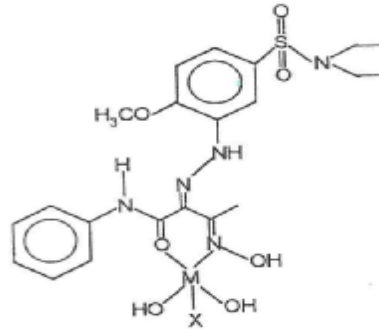
Jurco ve ark. (1996), Bis(dimetilglioksim-N,N¹)(izopropil)-(trifenilfosfin)rodyum(III) kompleksinin kristal yapısını aydınlatmışlardır. Rh atomu ekvatoryal pozisyonndaki dimetilglioksim ligand ve aksiyal pozisyonndaki

trifenilfosfin ve izopropil gruplarıyla oktahedral yapı sergilemektedir. Komplekste N atomunun Rh-N bağ uzunlukları 1,963 Å ile 1,990 Å arasında ölçülmüştür. Bu değerlerin kompleksin vinil ve ter-butil türevlerinden (1,957 Å- 1,995 Å) fazla olduğu belirlenmiştir. Komplekste Rh-P ve Rh-C bağ uzunlukları sırasıyla 2,489 Å ve 2,146 Å olarak ölçülmüştür. Rh-C bağ uzunluğu kompleksin etil ve metil türevleriyle karşılaştırıldığında izopropil türevde uzunluğun daha fazla olduğu ancak ter-butil türevinden ter-butildeki sterik etkiden dolayı daha kısa olduğu açıklanmıştır.



Şekil 2.14. Bis(dimetilglioksim-N,N') (izopropil)-(trifenilfosfin) rodyum(III) kompleksi

Güzel ve ark. (1997), yeni bir vic-dioksim ligandı ve bu ligandın bazı metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. Ligandın ve metal komplekslerin yapılarını ¹H-NMR, IR, UV-vis, elemental analiz sonuçlarına göre aydınlatmışlardır. Bileşiğin önerilen yapısı Şekil 2.15’de gösterilmiştir.

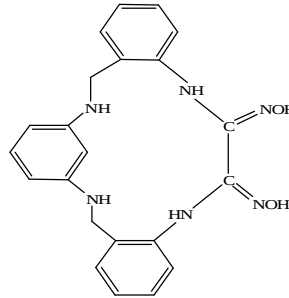


M=Cu, X= H₂O

M=Fe, X=OH

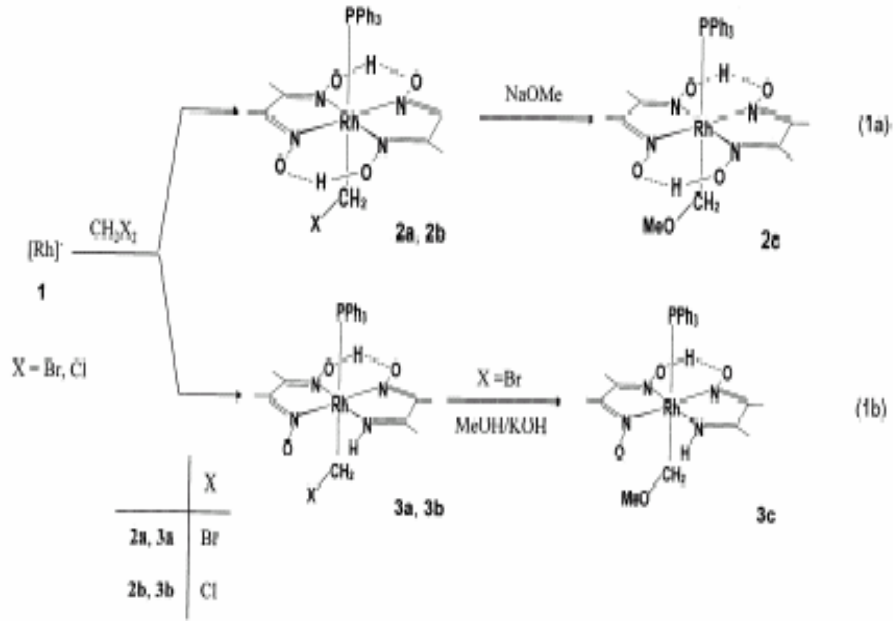
Şekil 2.15. Vic-dioksim Ligandının Metal Kompleksleri

Gök ve ark. (1997), 5,6,13,14-dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan bileşiğini, 1,2-bis(o-nitro benzili denimino)benzo(15-crown-5)'i indirgenmesi sonucu elde edilen 2,3,10,11-dibenzo-6,7-benzo(15-crown5)-1,5,8,12-teraazadodekan ile (E,E)-dioksim bileşiğinin reaksiyonu sonucu elde etmişlerdir. Bu ligandın kobalt (III) ve rutenyum(II) ile metal ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksleri sentezleyerek kimyasal yapılarını ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV-Vis, elementel analiz sonuçlarına göre aydınlatmışlardır. Bileşiğin önerilen yapısı Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16. 5,6,13,14-dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,8,11- tetraazasiklotetradekan

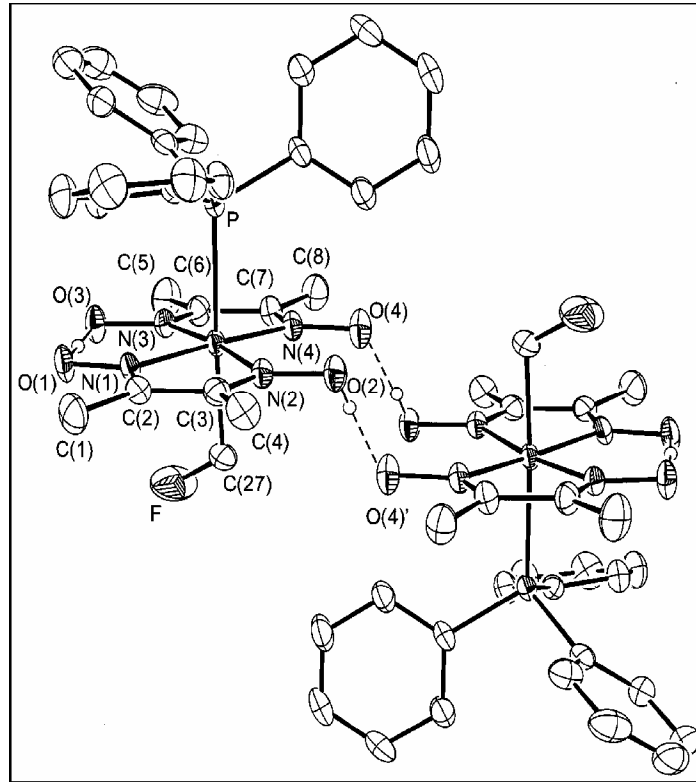
Steinborn ve ark. (1998), [Rh]-Cl' nin ([Rh]=[Rh(dmgh)₂ (PPh₃)]; (dmgh)₂= dimetilglioksim) metanolik KOH içerisindeki NaBH₄ ile indirgenmesiyle elde edilen [Rh]⁺ kompleksinin CH₂X₂ (X=Br,Cl) ile reaksiyonunu incelemişlerdir. Bu reaksiyon sonucu bilinen [Rh]-CH₂X kompleksinin yanında oksim gruplarından birinin imin gruba indirgendiği yeni bir kompleks gözlemlemişlerdir. Bu komplekslerin yapıları ¹H, ¹³C, ³¹P-NMR ile aydınlatılmıştır.



Şekil 2.17. $[Rh]^+$ kompleksinin ($[Rh]=[Rh(dmgH)_2(PPh_3)]$; $(dmgH)_2$ =dimetilglioksim)) CH_2X_2 ($X=Br, Cl$) ile reaksiyonu

Gupta ve ark. (2000), Benzil klorürün $NaBH_4$ 'lü ortamda $Co(dmgH)_2Py$ ve $Co(dpgH)_2Py$ ile reaksiyonundan elde edilen kompleksin kristal yapısını incelemişlerdir. Reaksiyon sonucunda üç farklı kompleks sentezlenmiştir. 1. $BnCo(dpgH)_2$; 2. $BnCo(dmgH)_2Py$; 3. $BnCo(dmgH)(dpgH)Py$. Ekvatoryal pozisyonda iki farklı ligandın bulunduğu $BnCo(dmgH)(dpgH)Py$ kompleksinin X-ray ile kristal yapısı incelenmiştir.

Rausch ve ark. (2001), $[Rh]-Cl$ 'nin ($[Rh]=[Rh(dmgH)_2(PPh_3)]$; $(dmgH)_2$ =dimetilglioksim) metanolik KOH içerisindeki $NaBH_4$ ile indirgenmesiyle elde edilen $[Rh]^+$ kompleksinin $ClCH_2F$, $Br(CH_2)_3F$ ve $Br(CH_2)_2F$ ile reaksiyonunu incelemişlerdir. $[Rh]^+$ kompleksi ile $ClCH_2F$ ve $Br(CH_2)_3F$ 'nin reaksiyonu sonucu $(Rh)-CH_2F$ ve $(Rh)-(CH_2)_3F$ kompleksleri sentezlenirken $Br(CH_2)_2F$ ile $(Rh)-CH_2CH_2-(Rh)$ dimer kompleksini sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin X-ray ile kristal yapısı incelenmiş yapıları 1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F -NMR ile aydınlatılmıştır.

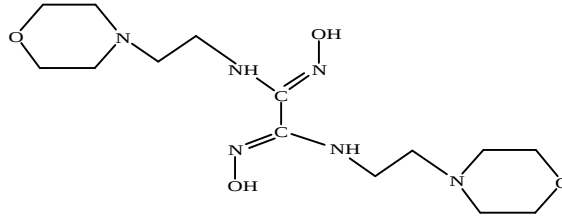


Şekil 2.18. [Rh]-CH₂F kompleksinin kristal yapısı

Kandaz ve ark. (2002), Siyanojen-di-N-oksit ve 1,2-bis(2'-aminofenilsülfoniletoksi)-4,5-dibromobenzen'den yola çıkarak 5,6,17,18-dibenzo-11,12-dibromobenzo,2,3-bis(hidroksiimino)-1,4-diaza,7,16-dithia-10,13-diazo-2,3,8,9,14,15-hekzahidrosiklodecine ligandını sentezlemişlerdir. Ligand iki N, iki O, iki S atomu içeren makrosiklik halka bulundurmaktadır. Ligandın mononükleer, dinükleer, trinükleer kompleksleri sentezlenmiş bu komplekslerin yapıları ¹H-NMR, IR, UV-Vis, MS, CV ile aydınlatılmıştır.

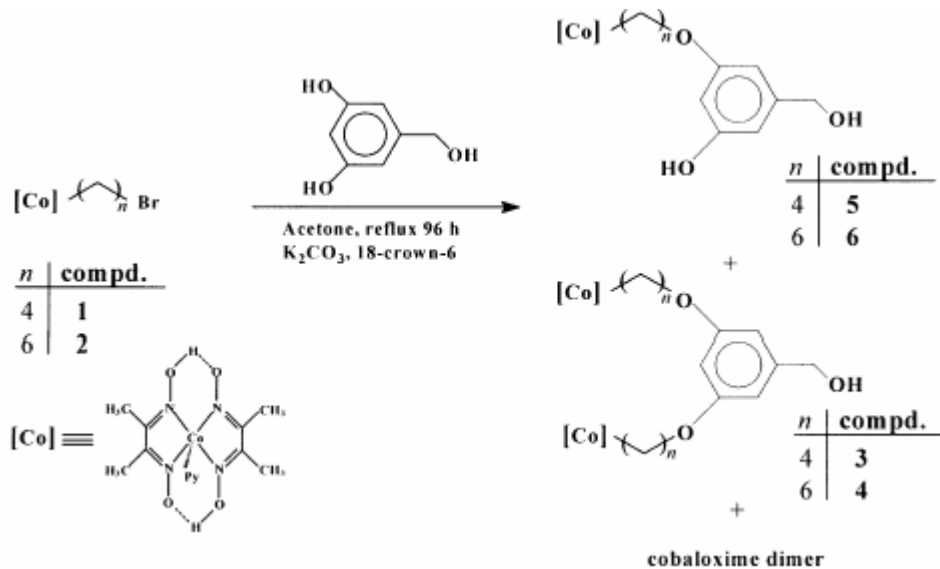
Durmuş ve ark. (2004), N,N'-bis[4-(2-aminoetil) morpho- lin] glioksim ligandını üç farklı yöntemle sentezlemiştir. Birinci metot: dietileter içerisindeki 4-(2-aminoetil)morpholin ile dietileterdeki siyanojen-di-N-oksit'in reaksiyonu sonucu H₂L ligandını sentezlemiştir. İkinci metod: 4-(2- aminoetil)morpholin'in NaHCO₃'lü ortamda etanolik (E,E)-diklorglioksim ile reaksiyonu sonucu

sentezlenmiştir. En etkili olan üçüncü yöntemde 4-(2- aminoetil)morpholin'in silika jelli ortamda mikro dalga ışınlarla muamele edilmesi sonucu sentezlenmiştir. Ligandın Ni(II) kompleksi hazırlanarak bileşiklerin yapıları ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, elementel analiz sonuçlarına göre aydınlatılmıştır. Bileşiğin önerilen yapısı Şekil 2.19'da gösterilmiştir.



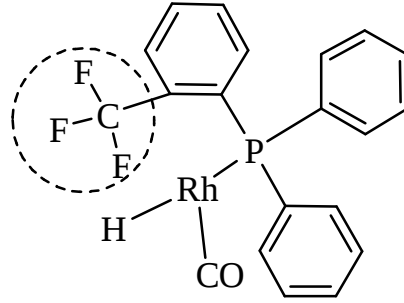
Şekil 2.19. *N,N'*-bis[4-(2-aminoetil)morpholin]glioksim

Mavunkal ve ark. (2004), Bromobutil ve Bromohekzil kobaloksim komplekslerinin 3,5-dihidroksi benzil alkol ile tepkimesinden mono ve di kobalt kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin yapısı NMR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır.



Şekil 2.20. Mono ve dikobalt kompleksleri

Suomalainen ve ark.(2001), çalışmalarında trifenilfosfinin fenil halkasının orto ve para pozisyonunda $-\text{SCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CF}_3$ içeren serilerini hazırlamışlardır. Sentezlenen ligantların rodyum komplekslerini hazırlayarak 1-hekzen ve propenin hidroformilasyonunda kullanmışlardır. Orto ve para pozisyonunda CF_3 içeren ligantlarla yapılan hidroformilasyon çalışmaları sonucunda orto- CF_3 'ün hidroformilasyonu sterik olarak etkilediğini ve bu nedenle dönüşümün gerçekleşmediğini, p- CF_3 de sterik engel olmadığını ancak muhtemelen molekülün polaritesini etkileyerek hidrit oluşumunu engelleyip aktivite gösteremediğini bildirmişlerdir.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- **2-triflorometil anilin** Ligand sentezinde kullanılmış olup Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edildi.
- **3-triflorometil anilin** Ligand sentezinde kullanılmış olup Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edildi.
- **3,5-Bis(triflorometil)anilin** Ligand sentezinde kullanılmış olup Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edildi.
- **Glioksim** Diklorglioksim sentezinde kullanılmış olup Fluka firmasından analitik saflıkta temin edildi.
- **Kobalttriklorür (CoCl₃)** Kompleks sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından analitik saflıkta temin edildi.
- **Rodyumtriklorür (RhCl₃)** Kompleks sentezinde kullanılmış olup Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edildi.
- **Trifenilfosfin (PPh₃)** Kompleks sentezinde kullanılmış olup Aldrich firmasından temin edildi.
- **Sodyum bikarbonat (NaHCO₃)** Ligand sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından temin edildi.
- **Potasyum Permanganat (KMnO₄)** Diklorglioksim sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından analitik saflıkta temin edildi.
- **Sülfürik Asit (H₂SO₄)** Diklorglioksim sentezinde kullanılmış olup % 98'lik olarak Merck firmasından temin edildi.
- **Dietileter (C₄H₁₀O)** Çözücü olarak kullanılmış olup Merck firmasından temin edildi.
- **Hidroklorik Asit (HCl)** Diklorglioksim sentezinde kullanılmış olup %37 'lik olarak Merck firmasından temin edildi.

- **Etil Alkol (C_2H_6O)** Çözücü olarak kullanılmış olup Carlo Erba Kurumu'ndan temin edildi.
- **Tetrahidrofur** Çözücü olarak kullanılmış olup Merck firmasından temin edildi.
- **Kloroform ($CHCl_3$)** Çözücü olarak kullanılmış olup Merck firmasından temin edildi.
- **Hekzan (C_6H_{12})** Çözücü olarak kullanılmış olup Merck firmasından temin edildi.
- **Aseton (C_3H_6O)** Çözücü olarak kullanılmış olup Merck firmasından temin edildi.
- **Magnezyum Sülfat ($MgSO_4$)** Çözücülerin kurutulmasında kullanılmış olup Merck firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- **Cam malzemeler:** Beher, geri soğutucu, balon, balonjoje, ekstraksiyon hunisi pipet, geri soğutucu, termometre vb.
- **Erime noktası cihazı:** Gallencamp set 09149 marka
- **Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı:** Chiltern hotplate manyetik stirrer HS 31
- **pH Metre:** Orion SA 720 marka pH metre
- **Mekanik Karıştırıcı:** Electromag Marka ve 11-88 06174 modeldir.
- **FT-IR:** Mattson 1000 cihazı Perkin EmLer Spektrum RXIFT-IR, First Marka Satellite cihazları
- **1H -NMR:** Bruker-Avance DPX-400 (Tübitak Enstrümental Analiz laboratuvarı)
- **Elektronik Terazisi:** Shimadzu marka libror AEG-220
- **Magnetik Süsseptibilite Ölçüm Cihazı:** Sherwood Scientific M.S.B

3.2. Metod

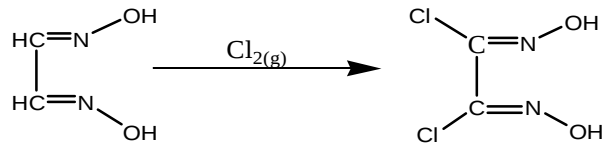
Çalışma üç aşamadan oluşmaktadır:

- i. Ligand ve Çıkış Maddelerinin Sentezi
- ii. Metal Kompleks Sentezleri
- iii. Metal Komplekslerin Yapılarının Aydınlatılması

3.2.1. Ligand ve Çıkış Maddelerinin Sentezleri

3.2.1.1. Dikloranti-Glioksim Sentezi

11 g Glioksim 130 mL % 5 lik HCl çözeltisinde 45–50 °C sıcaklığa ısıtılarak çözülüp buzla soğutulan çözeltiden Cl₂ gazı geçirildi. Diklorglioksimden ibaret beyaz çökelek oluşmaya başladıktan sonra 2 saat süreyle klorlama işlemine devam edildi. Çökelek süzülüp vakum desikatörde kurutuldu (Erime noktası 208 °C).



Şekil 3.1. Dikloranti-glioksim Eldesi

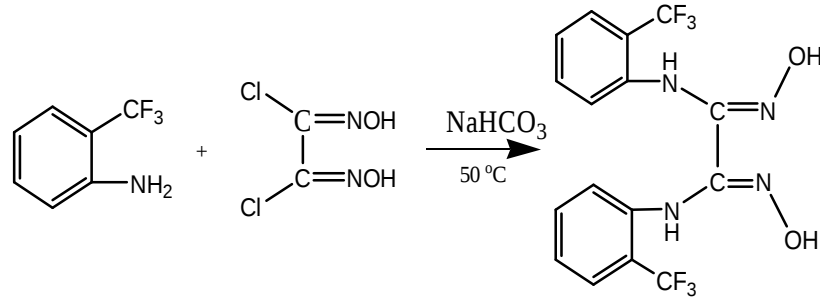
3.2.1.2. Bis[(2-triflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi; ¹L

0,78 g (0,005 mol) Diklorglioksim 20 mL susuz etil alkolde çözülüp çözeltiye 1,61 g (0,01 mol) 2-(triflorometil)anilin ilave edildi. 1,02 g NaHCO₃ eklenip 50 °C de geri soğutucu altında 3 saat süreyle ısıtılan çözelti süzülüp kristallendirildi. Vakum desikatörde kurutulan sarı kristaller 0,46 g olup % 23 verimle elde edildi. Erime noktası 187 °C olan ürünün kimyasal yapısı elemental analiz, ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR, IR spektrumları alınarak aydınlatıldı. Ürünün spektroskopik verileri aşağıda sentez reaksiyonu şekil 3.2’de belirtildi.

M.A : 406 g/mol
Elemental Analiz : C₁₆N₄O₂F₆H₁₂

Bulunan(%) : C, 47.40; H, 3.40; N,13,90

Hesaplanan(%) : C,47.29; H, 2.95; N,13.79



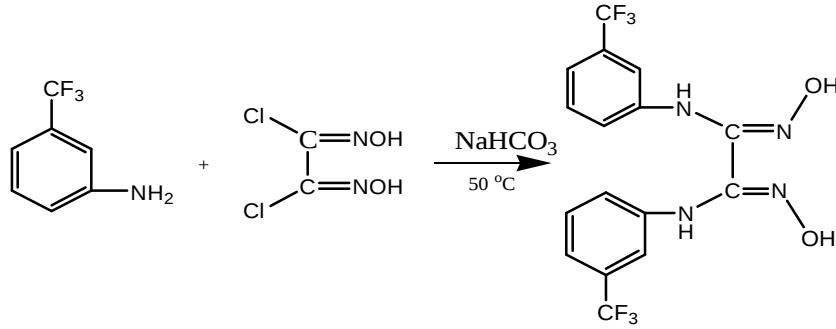
Şekil 3.2. Bis[(2-triflorometil)fenilamino]gliksim Eldesi

3.2.1.3. Bis[(3-triflorometil)fenilamino]gliksim Eldesi; ²L

0,78 g (0,005 mol) Diklorgliksim 20 mL susuz etil alkolde çözülüp çözeltiye 1,61 g (0,01 mol) 3-(triflorometil)anilin ilave edildi. 1,02 g NaHCO₃ eklenip 50 °C de geri soğutucu altında 3 saat süreyle ısıtılan çözelti süzülüp kristallendirildi. Vakum desikatörde kurutulan turuncu renkli kristaller 0,77 g olup % 38 verimle elde edildi. Erime noktası 190 °C olan ürünün kimyasal yapısı elemental analiz, ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR, IR spektrumları alınarak aydınlatıldı. Ürünün spektroskopik verileri aşağıda sentez reaksiyonu şekil 3.3’de belirtildi.

M.A	: 406 g/mol
Elemental Analiz	: C ₁₆ N ₄ O ₂ F ₆ H ₁₂
Bulunan(%)	: C, 47.36 H, 3,30; N,13.87
Hesaplanan(%)	: C,47.29; H, 2.95; N,13.79
IR (KBr pelleti, cm ⁻¹)	: 3407 (N-H), 3380-3100 (OH), 1497- 1446 (aromatik C-H), 1656, 1615 (C=N) , 1332 (C-N), 950, 933 (N-O)
¹ H-NMR (DMSO, 400 MHz)	: 6.9 -7,4 (m,8 H, Ph-H), 10.67 (s, 2 H, C=N- OH), 8.4 (s, 2H, N-H)

^{19}F -NMR (CDCl_3 , 376 MHz) : —61.8 (s, 3F, m- CF_3 -Ph)

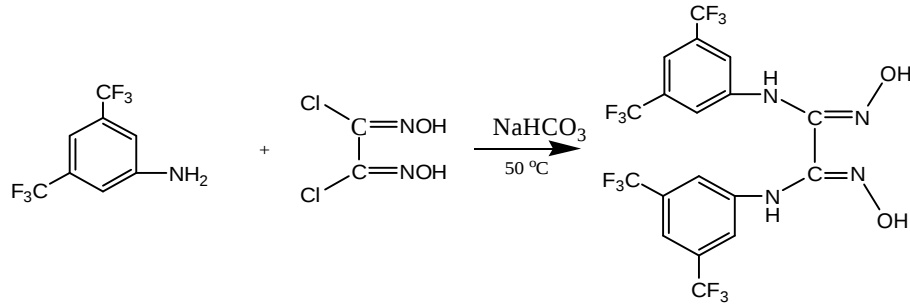


Şekil 3.3. Bis[(3-triflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi

3.2.1.4. Bis[(3,5-ditriflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi; ^3L

0,78 g (0,005 mol) Diklorglioksim 20 mL susuz etil alkolde çözülüp çözeltiye 2,36 g (0,01 mol) 3,5-Bis(triflorometil)anilin ilave edildi. 1,02 g NaHCO_3 eklenip 50 °C’de geri soğutucu altında 3 saat süreyle ısıtılan çözelti süzülüp kristallendirildi. Vakum desikatörde kurutulan turuncu renkli kristaller 1,29 g olup % 48 verimle elde edildi. Erime noktası 217,5 °C olan ürünün kimyasal yapısı elemental analiz, ^1H -NMR, ^{19}F -NMR, IR spektrumları alınarak aydınlatıldı. Ürünün spektroskopik verileri aşağıda sentez reaksiyonu şekil 3.4’de belirtildi.

M.A.	: 542 g/mol
Elemental Analiz	: $\text{C}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_{12}\text{H}_{10}$
Bulunan(%)	: C, 40.62 H, 2.28; N, 11.32
Hesaplanan(%)	: C, 39.85; H, 1.85; N, 10.33
IR (KBr pelleti, cm^{-1})	: 3440 (N-H), 2850-3500 (OH), 1779 (C=N), 1630,1473 (aromatik C-H), 946 (N- O)
^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz)	: 6,9 -8,1 (m, 8 H,Ph-H), 9,8 (s,2 H,C=N-OH), 9.1 (s, 2 H, N-H)
^{19}F -NMR (CDCl_3 , 376 MHz)	: -63.25 (s, 3F, 3,5- CF_3 -Ph)



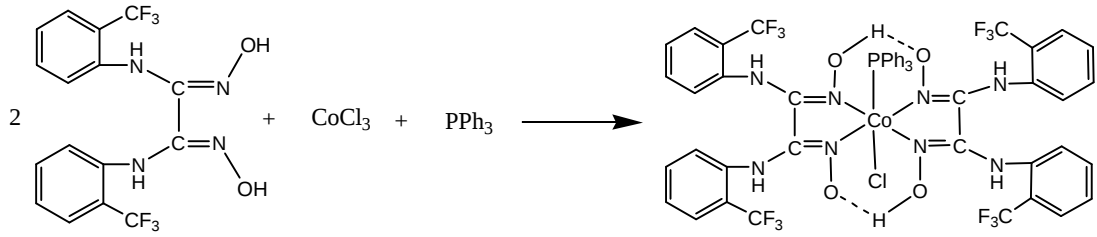
Şekil 3.4. Bis[(3,5-ditriflorometil)fenilamino]glioksim Eldesi

3.2.2. Metal Kompleks Sentezleri

3.2.2.1. Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato]kobalt(III) Sentezi; $\text{Co}(\text{L})_2$

0,35 g ($8,6 \times 10^{-4}$ mol) Bis[(2-triflorometil)fenilamino]glioksim ligandı, 20 mL sıcak etil alkolde çözülüp bu çözeltiye 15 mL saf suda çözülmüş 0,071 g ($4,3 \times 10^{-4}$ mol) CoCl_3 ilave edildi. 5 dakika süreyle geri soğutucu altında kaynatılan çözeltiye sıcak etil alkolde çözülmüş 0,12 g ($4,3 \times 10^{-4}$ mol) PPh_3 eklendi. 15 mL kalana kadar kaynatılan çözelti kristallenmeye bırakıldı. Vakum altında kurutulan sarı renkli kristaller 0,375 g olup % 75 verimle elde edildi. Kompleksin erime noktası 400°C den yüksek olduğu için belirlenemedi. Ürünün kimyasal yapısı ^1H -NMR, ^{19}F -NMR, IR spektrumları alınarak aydınlatıldı. Kompleks asetonda çözünüp eter, kloroform ve suda çözünmedi. Ürünün spektroskopik verileri aşağıda, sentez reaksiyonu şekil 3.5’de belirtildi.

M.A. : 1167 g/mol



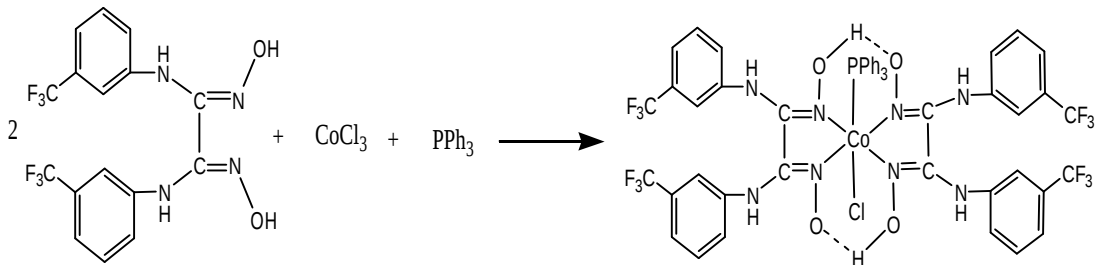
Şekil 3.5. Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato]kobalt(III) Sentezi

3.2.2.2. Bis[di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato]kobalt(III) Sentezi; $\text{Co}(\text{}^2\text{L})_2$

0,35 g ($8,6 \times 10^{-4}$ mol) Bis[(3-triflorometil)fenilamino]glioksim ligandı, 20 mL sıcak etil alkolde çözülüp bu çözeltiye 15 mL saf suda çözülmüş 0,071 g ($4,3 \times 10^{-4}$ mol) CoCl_3 ilave edildi. 5 dakika süreyle geri soğutucu altında kaynatılan çözeltiye sıcak etil alkolde çözülmüş 0,12 g ($4,3 \times 10^{-4}$ mol) PPh_3 eklendi. 15 mL kalana kadar kaynatılan çözelti kristallenmeye bırakıldı. Vakum altında kurutulan kahve renkli kristaller 0.345 g olup %69 verimle elde edildi. Kompleksin erime noktası 400°C den yüksek olduğu için belirlenemedi. Ürünün kimyasal yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, IR spektrumları alınarak aydınlatıldı. Kompleks aseton da çözünüp eter, kloroform, benzen, metilen klorür ve suda çözünmedi.

Ürünün spektroskopik verileri aşağıda, sentez reaksiyonu şekil 3.6'da belirtildi.

M.A : 1167 g/mol

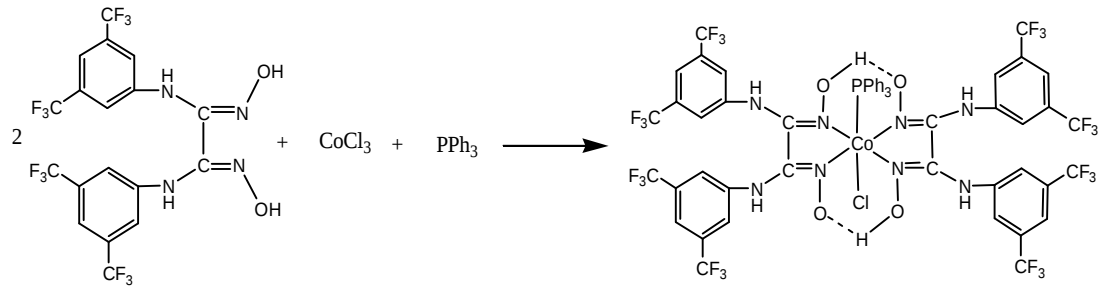


Şekil 3.6. Bis [di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato] Kobalt(III) Kompleksi

3.2.2.3. Bis{Bis[di-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksimato} Kobalt(III)Sentezi; $\text{Co}(\text{}^3\text{L})_2$

0,98 g ($1,8 \times 10^{-3}$ mol) Bis[(3,5-ditriflorometil)fenilamino]glioksim ligandı, 20 mL sıcak etil alkolde çözülüp bu çözeltiye 15 mL saf suda çözülmüş 015 g ($9,0 \times 10^{-4}$ mol) CoCl_3 ilave edildi. 5 dakika süreyle geri soğutucu altında kaynatılan çözeltiye sıcak etil alkolde çözülmüş 0,235 g ($9,0 \times 10^{-4}$ mol) PPh_3 eklendi. 15 mL kalana kadar kaynatılan çözelti kristallenmeye bırakıldı. Vakum altında kurutulan kahve renkli kristaller 0.21 g olup % 42 verimle elde edildi. Kompleksin erime noktası 400°C 'dan yüksek olduğu için belirlenemedi. Ürünün kimyasal yapısı ^1H -NMR, ^{19}F -NMR, IR spektrumları alınarak aydınlatıldı. Kompleks asetonda çözünüp eter, kloroform, benzen, metilen klorür ve suda çözünmedi. Ürünün spektroskopik verileri aşağıda, sentez reaksiyonu Şekil 3.7'de belirtildi.

M.A. : 1439 g/mol

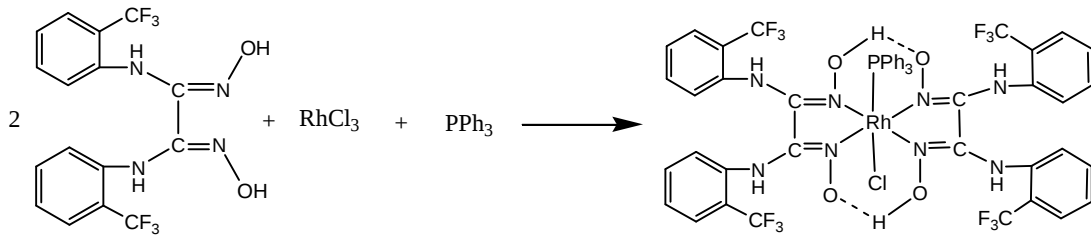


Şekil 3.7. Bis{Bis[di-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksimato}Kobalt(III) kompleksi

3.2.2.4. Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato]rodyum(III) Sentezi; $\text{Rh}(\text{}^1\text{L})_2$

0,33 g ($8,2 \times 10^{-4}$ mol) Bis[(2-triflorometil)fenilamino]glioksim ligandı, 20 mL sıcak etil alkolde çözülüp bu çözeltiye 15 mL saf suda çözülmüş 0,086 g ($4,1 \times 10^{-4}$ mol) RhCl_3 ilave edildi. 5 dakika süreyle geri soğutucu altında kaynatılan çözeltiye sıcak etil alkolde çözülmüş 0,107 g ($4,1 \times 10^{-4}$ mol) PPh_3 eklendi. 15 mL kalana kadar kaynatılan çözelti kristallenmeye bırakıldı. Vakumda kurutulan sarı renkli kristaller 0,15 g olup % 30 verimle elde edildi. Kompleksin erime noktası 400°C den yüksek olduğu için belirlenemedi. Ürünün kimyasal yapısı ^1H -NMR, ^{19}F -NMR, IR spektrumları alınarak aydınlatıldı. Kompleks asetonda çözünüp eter, kloroform ve suda çözünmedi. Ürünün spektroskopik verileri aşağıda, sentez reaksiyonu şekil 3.8’de belirtildi.

M.A. : 1211 g/mol



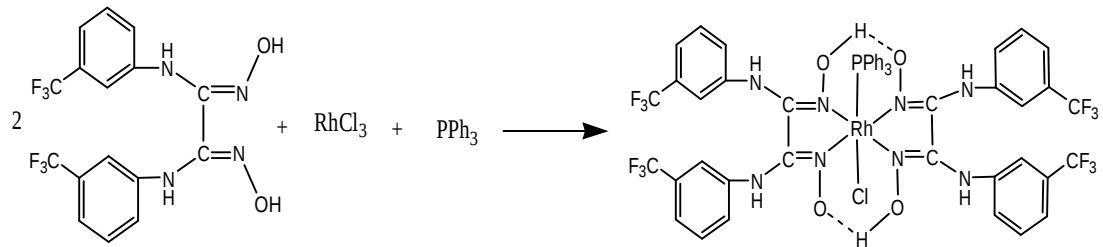
Şekil 3.8. Bis[di-(2-triflorometil-fenilamino)glioksimato]rodyum(III) Sentezi

3.2.2.5. Bis[di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato]rodyum(III) Sentezi; $\text{Rh}(\text{L})_2$

0,33 g ($8,2 \times 10^{-4}$ mol) Bis[(3-triflorometil)fenilamino]glioksim ligandı, 20 mL sıcak etil alkolde çözülüp bu çözeltiye 15 mL saf suda çözülmüş 0,086 g ($4,1 \times 10^{-4}$ mol) RhCl_3 ilave edildi. 5 dakika süreyle geri soğutucu altında kaynatılan çözeltiye sıcak etil alkolde çözülmüş 0,107 g ($4,1 \times 10^{-4}$ mol) PPh_3 eklendi. 15 mL kalana kadar kaynatılan çözelti kristallenmeye bırakıldı. Vakum altında kurutulan sarı renkli kristaller 0,17 g olup % 34 verimle elde edildi. Kompleksin erime noktası 400°C den yüksek olduğu için belirlenemedi. Ürünün kimyasal yapısı ^1H -NMR, ^{19}F -

NMR, IR spektrumları alınarak aydınlatıldı. Kompleks asetonda çözünüp eter, kloroform ve suda çözünmedi. Ürünün spektroskopik verileri aşağıda, sentez reaksiyonu şekil 3.9’da belirtildi.

M.A.	: 1211 g/mol
IR (KBr pelleti, cm^{-1})	: 3420 (N-H), 1540, 1598 (C=N), 1485 (aromatik C-H), 1437 (OH---O), 1000 (N-O)
^1H -NMR (DMSO, 400 MHz)	: 6,6-7,8 (m, 8 H, Ph-H), 8,5 (s, 2 H, N-H)
^{19}F -NMR (DMSO, 376 MHz)	: -61,4 (s, 3F, 3,5- CF_3 -Ph)

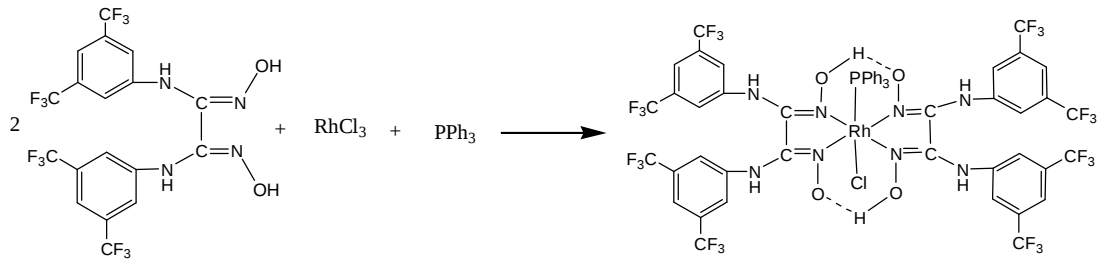


Şekil 3.9. Bis[di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato]rodyum(III) Sentezi

3.2.2.6. Bis{Bis[di-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksimato}rodyum(III) Sentezi; $\text{Rh}(\text{L})_2$

0,184 g ($6,8 \times 10^{-4}$ mol) Bis[(3,5-ditriflorometil)fenilamino]glioksim ligandı 20 mL sıcak etil alkolde çözülüp bu çözeltiye 15 mL saf suda çözülmüş 0,071 g ($3,4 \times 10^{-4}$ mol) RhCl_3 ilave edildi. 5 dakika süreyle geri soğutucu altında kaynatılan çözeltiye sıcak etil alkolde çözülmüş 0,089 g ($3,4 \times 10^{-4}$ mol) PPh_3 eklendi. 15 mL kalana kadar kaynatılan çözelti kristallenmeye bırakıldı. Vakum altında kurutulan sarı renkli kristaller 0,14 g olup % 28 verimle elde edildi. Kompleksin erime noktası 400°C den yüksek olduğu için belirlenemedi. Ürünün kimyasal yapısı ^1H -NMR, ^{19}F -NMR, IR spektrumları alınarak aydınlatıldı. Kompleks asetonda çözünüp eter, kloroform ve suda çözünmedi. Ürünün spektroskopik verileri aşağıda, sentez reaksiyonu şekil 3.10’da belirtildi.

M.A.	: 1483 g/mol
IR (KBr pelleti, cm^{-1})	: 3435 (N-H), 1619 (C=N), 1541, 1471 (aromatik C-H), 1437 (OH---O), 1009 (N- O)
^1H -NMR (DMSO, 400 MHz)	: 6,9-7,8 (m, 8 H, Ph-H), 9,5 (s, 2 H, N-H)
^{19}F -NMR (DMSO, 376 MHz)	: -61,6 (s, 3F, 3,5- CF_3 -Ph)



Şekil 3.10. Bis{ Bis[di-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksimato }rodyum(III)

Sentezi;

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Bis[(3-triflorometil)fenilamino]glioksim Ligandı ve Rh (III) Kompleksinin Verilerinin Değerlendirilmesi

Dikloranti-glioksim ile 3-(triflorometil)anilinin reaksiyonu sonucu 2L ile simgelenen vic-dioksim ligandı sentezlenmiştir. Bu vic-dioksim ligandının yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır (Şekil 3.3).

Sentezlenen 2L vic-dioksim ligandının FT-IR spektrum bantları düşünülen yapıyı desteklemektedir. 3380-3100 cm^{-1} aralığında görülen geniş ve yayvan bant OH gruplarının titreşim bandıdır (Serin ve Gök, 1988). 3407 cm^{-1} 'de görülen bant N-H gerilme bandıdır (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). 1656, 1615 cm^{-1} 'de gözlenen pikler vic-dioksimler için spesifiktir ve C=N grubunun gerilmesinden dolayı görülmektedir (Serin ve Bekaroğlu, 1983; Büyüktaş ve Serin, 1994). 1497-1446 cm^{-1} aralığında benzen molekülündeki H 'lerin C-H gerilme bantları görülmektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). 1332 cm^{-1} 'de görülen pik C-N grubuna aittir. 950, 933 cm^{-1} 'de ortaya çıkan gerilme pikleri N-O grubuna aittir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

Ligandın $CDCl_3$ çözücüsü içinde alınan ^{19}F -NMR spektrumunda -61,8 ppm'de görülen pik Ph- CF_3 grubuna aittir (Haris and Mann, 1978).

Ligandın DMSO çözücüsü içinde alınan 1H -NMR spektrumunda 10,67 ppm'de görülen singlet oksim grubundaki OH grubuna aittir. 6,9-7,4 ppm aralığındaki çoklu pik benzen halkasındaki protonlara ve 8,4 ppm 'de görülen pik N-H protonlarına aittir.

Ligandın $RhCl_3$ ile reaksiyonundan Rh(III) kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumunda 3380–3100 cm^{-1} aralığında görülen O-H gerilmesi kaybolmuş fakat yerine 1437 cm^{-1} 'de OH---O eğilme titreşimi görülmüştür. 3420 cm^{-1} 'de görülen pik N-H grubuna aittir. Ligandda 1656, 1615 cm^{-1} 'de görülen C=N pikleri azot atomu üzerindeki elektron çiftinin metal iyonu ile koordinasyonu sonucu 1540, 1598 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1485 cm^{-1} 'de görülen pik benzen protonlarına, 1000 cm^{-1} 'de görülen pik ise N-O grubuna aittir.

Rh(III) kompleksinin DMSO çözücüsü içinde alınan ^{19}F -NMR spektrumunda -61,4 ppm'de görülen pik Ph-CF₃ grubuna aittir (Haris and Mann, 1978).

Rh(III) kompleksinin DMSO çözücüsü içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda; ligandın ^1H -NMR spektrumunda 10,67 ppm 'de OH grubuna ait singlet kaybolmuştur. Spektrumda 6,6-7,8 ppm aralığındaki çoklu pik benzen halkasındaki protonlara aittir. 8,5 ppm 'de ise N-H protonlarına ait pik görülmektedir.

4.2. Bis[(3,5-ditriflorometil)fenilamino]glioksim Ligandı ve Rh (III)

Kompleksinin Verilerinin Değerlendirilmesi

Dikloranti-glioksim ile 3,5-bis(triflorometil)anilinin reaksiyonu sonucu ^3L ile simgelenen vic-dioksim ligandı sentezlenmiştir. Bu vic-dioksim ligandının yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır (şekil 3.4).

Sentezlenen ^3L vic-dioksim ligandının FT-IR spektrum bantları düşünülen yapıyı desteklemektedir. 2850-3500 cm^{-1} aralığında görülen geniş ve yayvan bant OH gruplarının titreşim bandıdır (Serin ve Gök, 1988). 3440 cm^{-1} 'de görülen bant N-H gerilme bandıdır (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). 1779 cm^{-1} 'de gözlenen pik vic-dioksimler için spesifiktir ve C=N grubunun gerilmesinden dolayı görülmektedir (Serin ve Bekaroğlu, 1983; Büyüктаş ve Serin, 1994). 1630, 1473 cm^{-1} 'de benzen molekülündeki H 'lerin C-H gerilme bantları görülmektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). 946 cm^{-1} 'de ortaya çıkan gerilme pikleri N-O grubuna aittir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

Ligandın CDCl₃ çözücüsü içinde alınan ^{19}F -NMR spektrumunda -63,25 ppm 'de görülen pik Ph-CF₃ grubuna aittir (Haris and Mann, 1978).

Ligandın CDCl₃ çözücüsü içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 9,8 ppm 'de görülen singlet oksim grubundaki OH grubuna aittir. 6,9-8,1 ppm aralığındaki çoklu pik benzen halkasındaki protonlara ve 9,1 ppm 'de görülen pik N-H grubuna aittir.

Ligandın RhCl₃ ile reaksiyonundan Rh(III) kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumunda 2850-3500 cm^{-1} aralığında görülen O-H gerilmesi kaybolmuş fakat yerine 1437 cm^{-1} 'de O-H---O eğilme titreşimi görülmüştür. 3435 cm^{-1} 'de görülen pik N-H grubuna aittir. Ligandda 1779 cm^{-1} 'de görülen C=N piki

azot atomu üzerindeki elektron çiftinin metal iyonu ile koordinasyonu sonucu 1619 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1541, 1471 cm^{-1} 'de görülen pikler benzen protonlarına, 1009 cm^{-1} 'de görülen pik ise N-O grubuna aittir.

Rh(III) kompleksinin DMSO çözücüsü içinde alınan ^{19}F -NMR spektrumunda -61,6 ppm'de görülen pik Ph-CF₃ grubuna aittir (Haris and Mann, 1978).

Rh(III) kompleksinin DMSO çözücüsü içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda; ligandın ^1H -NMR spektrumunda 9,8 ppm 'de görülen O-H grubuna ait pik kaybolmuştur. Spektrumda 6,9-7,8 ppm aralığındaki çoklu pik benzen halkasındaki protonlara aittir. 9,5 ppm 'de ise N-H grubuna ait pik görülmektedir.

5.1. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmamızda hedeflediğimiz bis[(3-triflorometil)fenilamino]glioksim (²L) ve bis[(3,5-ditriflorometil)fenilamino]glioksim (³L) ligandları sentezlenmiş ve bunların Rh kompleksleri hazırlanmıştır. Ancak bu ligandların Co kompleksleri sentezlenememiştir. Ligand ve komplekslerin yapıları elemental analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR spektrumları alınarak aydınlatılmıştır

Tez çalışmamızda sentezlemeyi hedeflediğimiz bis[(2-triflorometil)fenilamino]glioksim (¹L) ligandı ve ligandın Co (III), Rh (III) kompleksleri hazırlanamamıştır. Bu ligandın sentezinin neden gerçekleşmediğine ilişkin yapılan literatür araştırmalarında direkt bir sonuca ulaşılamasada, **Suomalainen ve ark.(2001)** tarafından yapılan çalışma triflorometil grubunun kendisine göre orto pozisyonunu bloke ederek deaktive ettiği bildirilmiştir.

KAYNAKLAR

- AHSEN , V. ve BEKAROĞLU, Ö.**,1985. Synthesis of 1,3-diphenyl-4,5 - Bis(hidroksimino) imidazolidine and It's Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(VI) and Uranyl(VI). Synth.React. Inorg. Met.-Org. Chem. 15(1) p. 61-73.
- AHSEN ,V., GÖKÇELİ, F. ve BEKAROĞLU, Ö.**, 1987, "Synthesis of S,S'- Bis(4'-benzo[15-crown-5])ditiyo glyoxime and its complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II) Platinum(II) and Platinum(IV)", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1827-1831.
- AHSEN ,V., GÜREK, A., GÜL, A. ve BEKAROĞLU, Ö.**,1990, "Synthesis of 13-Membered Macrocyclic Tetrathiadioxime and its Mono- and Tri- nuclear Complexes with Tetrahedrally Coordinated Palladium (II) ",J. Chem. Soc. Dalton Trans., 5-8. Complexes.
- ALEXANDRAU, E.N., NİCOLADIES, N.N.**, 1969. Adition Reactions of Cyanogen –Di-N-Oxyde, Journal of The Chemical Society © s.2319-2322.
- AVRAM, M., ve MEES, C.U.** 1972. "Infrared Spectroscopy", Willey Interscience, New York
- BAMBERGER, E., SELIGMAN, R.**, 1903. Ber.Dtsch.Chem.Ges., s. 36, 3831.
- BANK, C. ve BEKAROĞLU, Ö.**, 1983, "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-Bis(hidroksimino)-1,4,7,10-Tetraaza-2,3,8,9-Tetrahidroksiklododecine", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 13, 1047-1058.
- BEKAROĞLU, Ö.** 1972 Koordinasyon Kimyası,İ.Ü Kimya Fakültesi Yayını. İstanbul.
- BISCHOFF, A.C ve NASTVOGEL, O.**, 1980, "Diphenyl α , χ ve α , β - diacipiperazine", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 23,2027-2037.
- BLACK, D. S. C. ve HARTSHORN, A. J.**, 1972, Coord. Chem. Rev., 9, 219-274
- BÜYÜKTAŞ, B.S.**, 1993, "Yapısında Azo Grubu İçeren Yeni vic-dioksim ve bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Pigment

- Boyarmadde Olarak Kullanımlarını İncelenmesi”, Doktora Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Adana.
- BÜYÜKTAŞ, B.S. ve SERİN, 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.
- BY PAUL POWELL**, 1969, *J. Chem. Soc. (A)*
- CLIFFORD, T. ve BARTLE, K.**, 1996. *Chemical Reaction in Supercritical Fluids. Chemistry -Industry, England, June 17.*
- DUNAJ-JURCO, M., KETTMENN, V., STEINBORN, D., LUDWIG, M.**, *Acta Cryst.* (1994). C50, 1427-1430.
- DUNAJ-JURCO, M., MIKLOS, D., POTOČNAK, I., LUDWIG, M. ve STEINBORN, D.**, *Acta Cryst.* (1996). C52, 315-317.
- DURMUŞ, M., AHSEN, V., LUNEAU, D., PÉCAUT, J.**, 2003. “Synthesis and Structures of Morpholine Substituted New *Vic*-dioxime Ligand and its Ni(II) Complexes.*inorg.Chimica Acta xxx* (2003) xxx-xxx
- ERGENÇ, N.**, 1988. *Aktif Metilen Bileşiklerinin Diazonyum Tuzları ile Kenetlenme Ürünlerinde Spektral Veriler, Spektroskopi 88 Yaz Okulu Seminer Notları, Trabzon (Yayınlanmış)*
- ERKEY, C.**, 2000. *Supercritical Carbon dioxide Extraction of Metals from aqueous Solutions. A review. Journal of Supercritical Fluids*, 17: 259-287.
- ERKEY, C., CROSS, W., AKGERMAN, A.**, 1996. *Determination of Metal-Chelate Complex Solubilities in supercritical Carbon Dioxide. Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 1765-1770.
- ERTAŞ, M., GÜL, A., AHSEN, V. ve BEKAROĞLU, Ö.**, 1987, “Synthesis of Bis(ferrocenylamino)glyoxime and Its Nickel(II) Complexes”, *J. Of Organomet. Chem.* 333, 383-385.
- ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V. ve BEKAROĞLU, Ö.**, 1986, “Synthesis of Diferrocenylglyoxime and Some of its Transition Metal Complexes”, *J. Of Organomet. Chem.*, 317, 301-306.
- FAY, R. C. ve HOWIE, J. K.**, 1979, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 115.
- FOSSE, R., THOMAS, E., GRAVE, P.**, 1935. *Compt. Rend.*, 200, 126-264.

- GEBERT, B., SAUS, W., KNITEL, D., BUSHMAN, H.J. ve SCHOLLMAYER, E.,** 1994. Dyeing Naturels Fibers with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide. *Textile Res. J.*, Vol. 64., 7:371-374.
- GLENNON, J.D., HUTCHINSON, S., WALKER, A., HARİS, S.J., MCSWEENEY, C.C.,** 1997. New Fluorinated Hydroxamic Acid Reagents for the Extraction of Metal Ions with Supercritical CO₂. *Journal of Chromatography A.*, 770: 85-91
- GODYCKİ, E. ve RUNDLE, R. E.,** 1953, *Acta cryst.*, 6, 478.
- GÖK, Y.,** 1980, Yeni α -dioksim sentezleri, geometrik izomerleri ve bazı metallerle kompleks formasyonlarının incelenmesi, Doktora tezi, K.T.Ü. Fen Bil. Enst., Trabzon.
- GÖK, Y. ve KANTEKİN, H.** 1990. Synthesis of 1,3- Bis(Benzo-15-Crown-5)-2-Thixo-4,5-Bis(hidroxyimino)imidazoline and its complexes with bileşigini ,4- amino(15-crown-5), tiyokarbonil Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II) and Uranyl(VI). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1085-1102.
- GÖK, Y. ve KANTEKİN, H.,** 1997, “ Synthesis and Characterisation of Novel (E,E)- dioxime and Its Mono- and heterotrinnuclear Complexes”, *Acta Chemica Scandinavica*, 51, 664-671.
- GÖK, Y. ve 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. ve SERİN, S.,** 1988, “Synthesis and Complex Formation of the Structural İsomers 2,3-Bis(hydroximino)-2,3-dihydro-4H-1,4-benzothiazine”, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 18, 975-988
- GRUNDMAN, C., MINI, V., DEAN, S. M. ve FRAMMELD, H. D.,** 1965, “Dicyan-Di- N-Oxyd”, *Leibigs ann. Chem*, 687, 191-214
- GUPTA, B. D., SINGH, V., QANUNGO, K., VIJAIKANTH, V., YAMUNA, R., BARCLAY, T., CORDES, W.,** *J. of Organometallic Chemistry* 602 (2000) 1-4.
- GÜL, A., ve BEKAROĞLU, Ö.,** *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1983) 2537.

- GÜL, A., ve BEKAROĞLU, Ö.,** 1982. *Synth. React., Inorg. Met. Org. Chem.*, 12, 889
- GÜL, A. ve BEKAROĞLU, Ö.,** 1983, “Syntheses of *N,N'*-Bis(4'-benzo[15-crown-5]) diaminoglyoxime and Its Complexes with Copper (II), Nickel(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II) and Uranyl(IV)” *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2537-2541.
- GÜL, A., OKUR, A. İ., CİHAN, A., TAN, N. ve BEKAROĞLU, Ö.,** 1986, “Syntheses of 2,3-bis(hydroximino)-1,2,3,4-tetrahydro[15-crown-5] quinoxaline and its Complexes with Sodium(I), Uranyl(VI), Nickel(II) and Palladium(II).” , *J. Chem. Research(S)* 90-91.
- GÜNDÜZ, T.,** 1994. “Koordinasyon Kimyası”, A.Ü. Fen Fakültesi, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- GÜROL İ., AHSEN, V. ve BEKAROĞLU, Ö.,** 1992,), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2283-2286.
- GÜZEL, B., AKGERMAN, A.,** 1999. Solubility of Disperse and Mordant Dyes in Supercritical CO₂. *Journal of Chemistry, England*, 44: 83-85.
- GÜZEL, B., SERİNDAG O. ve SERİN, S.** 1997, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 27, 301-309.
- HARRIS, R.K., MANN, B.E.,** 1978. *NMR And the Periodic Table*, Academic Press, s.417, New York.
- HEINEMANN, F. W., AHMED AISA, A. M. ve STEINBORN, D.,** 1996, *Zeitschrift für Kristallographie* 211, 837-838.
- HUHEEY, J.E.,** 1978. *Inorganic Chemistry, Second Edition* , Harper International Edition, s.877, London.
- İREZ, G., ve BEKAROĞLU, Ö.,** 1983. “The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes” , *Synth. React. Inorg. Met – Org. Chem.*, 13, 781-797.
- KANDAZ, M., YILMAZ, İ., KESKİN, S., KOCA, A.,** *Polyhedron* 21 (2002) 825-834.

- KANTEKİN, H.**, 1996, “Yeni (E,E)-Dioksimlerin Mono ve Hetero-Trinükleer Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Trabzon.
- KANTEKİN, H., OCAK, Ü., GÖK, Y., ALP, H.**, 2002 “Synthesis and Characterization of New (E,E)-dioxime and Homo and Heterotrinnuclear Complexes Containing Dioxadithiadiazamacrobicycle moiety” polyhedron 21 (2002) 1865-1870.
- KARATAŞ, İ., İREZ, G., SEZGİN, M., UÇAN, H.İ., ve BEDÜK, A.D.** 1991. The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and their Polymeric Metal Complexes. İrez ve Bekaroğlu.
- KESKİN, H.**, 1975, Gıda Kimyası, İstanbul Üniv. Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1046s.
- KETTMENN, V., DUNAJ-JURCO, M., STEINBORN, D., LUDWIG, M.**, Acta Cryst. (1994). C50, 1239–1241.
- KOÇAK, A. ve BEKAROĞLU, Ö.**, 1984, “Synthesis of Benzen-1,2-Bis(aminoglyoxime) and Its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Cadmium(II), Zinc(II) and Uranyl(IV) “, Synth.React. Inorg. Met.-Org. Chem. 14, 753-761.
- KUMAR, P. ve SIRCAR, A. C.**, 1927, Quart. J. Indian Chem. Soc., 4, p. 531-534.
- LIGNADE, H.E. KISSINGER, L.W. NARATH, A., ve BARHAM**, 1958. D.L., J. Org. Chem., 28,134
- MA, M. S. ve ANGELICI, R. J.**, 1980, “ Novel Transition Metal Complexes of Camphorequinone Dioxime Ligands”, Inorg. Chem., 19, 363-370.
- MAVUNKAL, IPE J., HEARSHAW, MEREDITH A., MOSS, JOHN R., BACSA, JOHN**, Inorganica Chimica Acta 357 (2004) 2748-2754.
- MAYER, S.G., YOSCA, L.M., GACH, J.M., PARIS, S.F., TACKETT, P.J.**, 2002. A Highly Repeatable Technique for Introducing Solids and Liquids into a Supercritical Fluid Solvent. Journal of Supercritical Fluids, 22: 167-172.
- MEFFIN, P. J., WILLIAMS, R. L., BLASCHKE, R. F. ve ROWLAND, M.**, 1977, J. Pharm. Sci., 66, 135.

- MESIANO, A.J., ENICK, R.M., BECKMAN, E.J., RUSSEL, A.J.,** 2001. Fluid Phase. Equilibria, 178: 169-177 .
- METZLER, D. E. ve SNELL, E. E.,** 1952, J. Am. Chem.Soc., 74,979.
- MITLAND,J.,** 1997, “Organic Chemistry “, W.W. Norton company,New York, USA
- MURPHY, J.M., ERKEY, C.,** 1997.Thermodynamics of Extraction of Coppe(II) from Aqueous Solutions by Chelation in Supercritical Carbon Dioxide.Environmental Science&Technology/ Vol, 31:6
- MUSLUOĞLU, E., GÜREK., AHSEN, V., TAN, N., ve BEKAROĞLU, Ö.,** 1990.”Synthesis and compexation of 1,2-bis (2,3,5,6,8,9,11,12-actahydro 1,4,10,13,7-benzotetraoxa-azacylopentadecin-7yl)Glyoxime”,J.Chem.Resarch (s); 146
- NESMEYANOV, A. N.,** 1976, “Fundementals of Organic Chemistry”,Mir Published,Moscova.
- NOLLER, C.R.** 1966. Chemistry of Organic Compounds, 3rd Edition W.B. Saunders Company Philodelphia and London Reprinted October.
- OSKAY, E.,** 1990, Organik Kimya, Hacettepe Üniv. Yay., A-62, Ankara, 478 s.
- ÖLMEZ, YILMAZ , (1998)**
- ÖZCAN, E., ve MİRZAOĞLU, R., 1988** Synthesis of four New Substituted Arylaminoglyoximes and their complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II) Synth.React. Inorg. Met.-Org. Chem., 18(6), 559- 574.
- PANZIO, G. ve BALDROCCO, F.,** 1930, Ricerche Sulle Diossime, Gazzetto Chemica Italiana, 60, 415-429.
- PATA, S.,** 1970. “The chemistry of the Carbon –Nitrogen Double Bond”, 38 London.
- PETERSEN,B. S. ve LARSEN, E.,** 1973,”Anti-amphi and Isomerism in some bis(dioksimato)nicel(II) Complexes”,Acta Chem.Scand., 27, 3271-3301.
- PESAVENTO, M. ve SOLDI, T.,** 1983, Analyst, 108, 1128-1134.
- PFEIFFER, P. ve RICHARZ, J.,** 1928, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1-103.
- RAUSCH, M., BRUHN, C., STEINBORN, D.,** J. of Organometallic Chemistry 622 (2001) 172-179.

- SARIKAYA, Y.**, 1997. Fizikokimya. Gazi Kitapevi, Şafak Matbaacılık, Ankara,1151s.
- SATICI, H.**, 1996. Su kullanmadan Süperkritik Karbondioksit ile Boyama.Gemsan Teknik Bülteni, 18: 10-11
- SAUS , W., KNITTEL, D., ve SCHOLLMEYER, E.**, 1993 Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide. Textile Reserch Journal , New Jersey 63 (3): 135-142
- SEARS , F.W., ZEMANSKY, M.W. ve YOUNG, H.D.**, 1991. College Physics. Addison-Wesley Publishing Company, 7th Edition, USA
- SERİN,S.**,1980,“1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bis(hidroksimino-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol)Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları”, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Trabzon
- SINGH, R.B., GARG, B.S. ve SING, R.P.**, 1978, “Oximes as spectrometric reagent a review”, Talanta, 26, 425-444.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. ve NIEMAN, T.A.**, 1998.Principles of Instrumental Analysis, (E. Kılıç editör). Enstrumental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, 1. Baskı, s.366,768-777
- SMART, N.G., TINKER, N.D., COWEY, C.M., BARTLE, K.D., BURFORD, M.D., CLIFFORD, A.A., ZHU, S.**, 1995. Solubility of Ferrocene and a Nickel Complex in Supercritical Fluids.J. Chem.Eng.Data, 40: 1217-1221.
- SMITH, P. A. S.**, 1966. “The Chemistry of open-chain Organic Nitrogen Compounds”, Vol. III, Benjamin, New York.
- STEINBORN, D., RAUSCH, M., BRUHN, C.**, J. of Organometallic Chemistry 561 (1998) 191-197.
- STEINKOPT ,W., ve JURGENS, B.**, 1911. J. Parkt.Chem.s.83,415-457
- TAN, N.**, 1981. 1,2- Asenaftilendion Dioksim’den Bazı Organometalik Bileşiklerin Sentezi ve B₁₂ Modeli Bileşiklerle Karşılaştırılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul.

- UÇAN, H.İ. ve MİRZAOĞLU, R.,1990.** “ synthesis and complexe Formation of six New Unsymmetrical Vic-dioximes, Synth.React.Inorg.Met.-Org. Chem., 20, 437-449.
- WERMUTH, C.G., SCHWARTH 2, J., 1977,** “Improvements in or to o-Aminoalkyl Oximes Ing. Pat.N. 14743
- YAZDI, A.V., LEPILLEUR, E., SINGLEY, J., LIU, W., ADAMASKY, F.A., ENICK, R.M ve BECKMAN, E.J., 1996.** Highyl Carbon Dioxide Soluble Surfactants, Dispersants and Chelating Agents. Fluid Phase Equilibra, 117: 297-303
- ZISHEN, W., HUIXIA, W., ZHENHUAN, Y. ve CHANGHAI, H., 1987, XXV.** International conference on coordination chemistry, Book of Abstracts, p. 663.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Adana ili Seyhan ilçesinde doğdum. İlk öğrenimimi 29 Ekim ilkokulunda, orta öğrenimimi 23 Nisan Orta Okulun'da, lise öğrenimimi Adana Kız Lisesi'nde bitirdim. 1999 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde başladığım lisans eğitimimi 2003 yılında tamamladım. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya anabilim dalında yüksek lisansa başladım.

EKLER

EK-1 Sentezlenen Ligandların Elemental Analiz Sonuçları

Ligand	Hesaplanan			Bulunan		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
Di(2-triflorometil-fenilamino) glioksim	47.29	2.95	13.79	47.40	3.40	13.90
Di-(3-triflorometil-fenilamino) glioksim	47.29	2.95	13.79	47.36	3.30	13.87
Bis-[di-(3,5-triflorometil) fenilamino]glioksim	39.85	1.85	10.33	40.62	2.28	11.32

EK-2 Sentezlenen Ligand ve Metal Komplekslerinin FT-IR spektrum Sonuçları
(cm⁻¹)

Ligand ve Metal Kompleksleri	N-H	-O-H	C=N	OH-O	N-O
Di-(3-triflorometil-fenilamino) glioksim	3407	3380-3100	1656-1615	–	950, 933
Bis[di-(3,5-triflorometil) fenilamino]glioksim	3440	2850-3500	1779	–	946
Bis [di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato] rodyum(III)	3420	–	1540, 1598	1437	1000
Bis{Bis[di-(3,5-triflorometil) fenilamino]glioksimato} rodyum(III)	3435	–	1619	1437	1009

EK-3 Sentezlenen Ligand ve Metal Komplekslerinin ¹H-NMR Sonuçları (ppm)

Ligand ve Metal Kompleksleri	OH	Benzen Halkası	N-H
Di-(3-triflorometil-fenilamino) glioksim	10.67	6.9 -7.4	8.4
Bis-[di-(3,5-triflorometil) fenilamino]glioksim	9.8	6.9 -8.1	9.1
Bis [di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato] Rodyum(III)	—	6.6-7.8	8.5
Bis{Bis[di-(3,5-triflorometil) fenilamino]glioksimato} Rodyum(III)	—	6.9-7.8	9.5

EK-4 Sentezlenen Ligand ve Metal Komplekslerinin ¹⁹F-NMR Sonuçları (ppm)

Ligand ve Metal Kompleksleri	
Di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksim	-61.8
Bis-[di-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksim	-63.25
Bis [di-(3-triflorometil-fenilamino)glioksimato] Rodyum(III)	-61.4
Bis{Bis[di-(3,5-triflorometil)fenilamino]glioksimato} Rodyum(III)	-61.6