

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TİP VİC-DİOKSİM KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Mutlu ÜNÜGÜR**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet KANDAZ**

**Ocak 2015**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP VİC-DİOKSİM KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mutlu ÜNÜGÜR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 26/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Mehmet KANBAZ

Jüri Başkanı

  
Prof. Dr. İbrahim OKUR

Üye

  
Doç. Dr. M. Nilüfer  
YARASIR  
Üye

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Ana Bilim Dalı öğretim üyesi Prof. Dr. Mehmet KANDAZ yönetiminde yapılarak, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuŐtur.

Tezimi yöneten ve çalıŐmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, bana gerekli olan her türlü imkanı sağlayan tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet KANDAZ'a saygı ve Őukranlarımı sunar, sonsuz teşekkür ederim.

ÇalıŐmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren kimya bölümü öğretim üyesi değerli hocam Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŐIR'a ve Uzm. Dr. Ahmet Turgut BİLGİLİ'ye teşekkür ederim.

Hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan anneme, babama ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ .....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Oksimler ve Özellikleri .....	3
2.1.1. Oksimlerin genel özellikleri .....	3
2.1.2. Oksimlerin adlandırılması .....	4
2.1.3. Oksimlerin eldesi.....	6
2.1.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksil aminle reaksiyonundan	6
2.1.3.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden.....	7
2.1.3.3. Nitrosolama metoduyla.....	7
2.1.3.4. Kloral hidrat ile hidroksi aminin reaksiyonundan .....	7
2.1.3.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla.....	7
2.1.3.6. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden.....	8
2.1.4. Oksimlerde geometrik izomeri.....	8
2.1.5. Oksimlerin reaksiyonları .....	11
2.1.5.1. Asitlerin etkisi.....	11

2.1.5.2. Isı ve ışık etkisi .....	11
2.1.5.3. Oksimlerin indirgenmesi.....	12
2.1.5.5. Beckmann çevrimi .....	12
2.1.5.6. Oksimleri diazonyum tuzları ile kenetleme reaksiyonu	13
2.1.6. Oksimlerin kullanım yerleri .....	13
2.1.7. Oksimlerin ligand ve kompleksleri .....	14
2.1.8. Monooksimler .....	16
2.1.8.1. Karbonil oksimler .....	16
2.1.8.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) .....	17
2.1.8.3. İmin oksimler .....	17
2.1.8.4. Pridin oksimler.....	18
2.1.8.5. Hidroksi oksimler .....	18
2.1.9. Dioksimler.....	19
2.1.9.1. Halkalı dioksimler.....	20
2.1.9.2. Halkalı olmayan dioksimler.....	20
2.1.9.3. Oksimlerin spektroskopik özellikleri.....	21
2.1.9.4. UV-VIS özellikleri .....	21
2.1.9.5. Infrared (IR) özellikleri.....	21
2.1.9.6. <sup>1</sup> H-NMR özellikleri.....	22
2.1.9.7. <sup>13</sup> C-NMR özellikleri .....	23
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>KULLANILAN MADDE VE ALETLER .....</b>	<b>24</b>
3.1. Maddeler .....	24
3.2. Aletler.....	24
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>25</b>
4.1. S,S-bis(metoksikarbonilmetil) Ditiyoglioksim (LH <sub>2</sub> ) .....	25
4.2. S,S-bis(2,2-aminoetoksietanol) Ditiyoglioksim (L'H <sub>2</sub> ).....	25
4.3. L'H <sub>2</sub> 'nin Cu(II) Kompleksi [Cu(L'H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	26
4.4. L'H <sub>2</sub> 'nin Ni(II) Kompleksi [Ni(L'H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].....	27

## BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	29
5.1. S,S-bis(metoksikarbonilmetil) Ditiyogliksim (LH <sub>2</sub> ).....	29
5.2. S,S-bis(2,2-aminoetoksietanol) Ditiyogliksim (L'H <sub>2</sub> ).....	32
5.3. Cu(L'H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksi .....	35
5.4. Ni(L'H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksi.....	36
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ .....	41

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\alpha$	: Alfa
Å	: Angström
$\beta$	: Beta
°C	: Santigrat Derece
cm	: Santimetre
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
°F	: Fahrenayt Derece
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
Kg	: Kilogram
Mg	: Miligram
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
Op	: Okta periferal
ppm	: Parts per Million
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV /Vis	: Morötesi /Görünür Alan Spektroskopisi
Vic-	: Vicinal

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	n-bütildoksım .....	4
Şekil 2.2.	Syn-benzaldoksım.....	5
Şekil 2.3.	Anti-benzaldoksım.....	5
Şekil 2.4.	Syn-p-tonilfenil ketoksım veya anti-fenil-p-tolil ketoksım .....	5
Şekil 2.5.	$\alpha$ -dioksımde syn- formu .....	6
Şekil 2.6.	$\alpha$ -dioksımde amphi- formu .....	6
Şekil 2.7.	$\alpha$ -dioksımde anti- formu .....	6
Şekil 2.8.	Basit aldoksımlerin geometrik izomerleri.....	9
Şekil 2.9.	Ketoksımlerde geometrik izomeri.....	9
Şekil 2.10.	Vic-dioksımlerde geometrik izomeri .....	9
Şekil 2.11.	1,4-ditiyo-2,3-bis(hidroksiimino) [4] (1,1')ferrosenopen'in amphi-formu .....	10
Şekil 2.12.	Bazı oksımilerin geometrik izomerlerinin erime noktaları.....	10
Şekil 2.13.	Nikel dimetilglioksım kompleksinin yapısı .....	14
Şekil 2.14.	Kobalt dimetilglioksım kompleksinin yapısı.....	15
Şekil 2.15.	Karbonil oksımiler .....	16
Şekil 2.16.	Karbonil oksımilerin tedrehedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri.....	16
Şekil 2.17.	Nitrozofenoller (Guinonmonooksımiler) (Y=H,CH <sub>3</sub> .....) .....	17
Şekil 2.18.	Nitrozofenol (Guinonmonooksımiler) Ni(II) kompleksi .....	17
Şekil 2.19.	İmin oksım ve metal kompleksi.....	18
Şekil 2.20.	Pridin oksımilerin metal kompleksi .....	18
Şekil 2.21.	Hidroksi oksımilerin metal kompleksi.....	19
Şekil 2.22.	Amphi-dioksımilerin Ni(II) kompleksleri.....	19
Şekil 2.23.	Anti-dioksımilerin Ni(II) kompleksleri .....	19
Şekil 2.24.	Siklohegzanondioksımilerin Nikel(II) kompleksi .....	20



Şekil 2.25.	N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi.....	20
Şekil 5.1.	LH <sub>2</sub> Bileşiğine Ait UV Spektrumu.....	29
Şekil 5.2.	LH <sub>2</sub> Bileşiğinin IR Spektrumu.....	30
Şekil 5.3.	LH <sub>2</sub> Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	31
Şekil 5.4.	LH <sub>2</sub> Bileşiğinin Mass (FAB) Spektrumu .....	31
Şekil 5.5.	L'H <sub>2</sub> Bileşiğine Ait UV Spektrumu.....	32
Şekil 5.6.	L'H <sub>2</sub> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	33
Şekil 5.7.	L'H <sub>2</sub> Bileşiğinin Mass (FAB) Spektrumu .....	33
Şekil 5.8.	L'H <sub>2</sub> Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	34
Şekil 5.9.	L'H <sub>2</sub> Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu D <sub>2</sub> O.....	34
Şekil 5.10.	L'H <sub>2</sub> Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	35
Şekil 5.11.	Cu(L'H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksine Ait UV Spektrumu.....	35
Şekil 5.12.	Cu(L'H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksine Ait IR Spektrumu .....	36
Şekil 5.13.	Ni(L'H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksine Ait UV Spektrumu .....	37
Şekil 5.14.	Ni(L'H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksine Ait IR Spektrumu .....	37

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pK <sub>a</sub> değerleri.....	3
Tablo 2.2.	Bazı vic-dioksimlerin sulu ortamdaki pK <sub>a</sub> değerleri.....	4
Tablo 2.3.	Oksim ve oksim eterlerinin <sup>13</sup> C-NMR değerleri (ppm) (Gordon 1984) .....	23

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Vic-dioksim, Geçiş Metali, Kondenzasyon, Metal Oksim Kompleksi (Ni(II) ve Cu(II))

Mono-, di-, tri- ve daha fazla nükleer türevlerinin çalışmasını içeren vic-dioksim ligandlarının yapısal modifikasyonlarının geliştirilmesinde mevcut ilgi devam etmektedir. Son yıllarda oksim türevleri ve onların geçiş metal kompleksleri likit kristal, gaz sensör, yarı iletken vb. alanda uygulamalara sahip elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özelliklerinin bir neticesi olarak bir hayli ilgi çekmektedir.

LH<sub>2</sub> ve 2-(2-Aminoetoksietanol) kondenzasyonu tekniği ile vic-dioksim (L'H<sub>2</sub>) elde edildi. Bu kompleksin metal:ligant oranı 1:2 olan L'H<sub>2</sub>'nin mononükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri elde edilmiştir. Dioksim komplekslerinin yapısı ve elementel analizleri NMR, UV-Vis, FT-IR ve MS-FAB spektrum verileri ile yapılmıştır.

# NEW TYPE VIC-DIOXIME COMPLEXES SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

## SUMMARY

Keywords: Vic-dioxime, Transition Metal, Condensation, Metal Oxime Complexes (Ni(II) ve Cu(II))

There has been current interest in exploring structural modifications to the vic-dioxime system, including the study of bi-, di-, tri- or more nuclear derivatives. For many years oxime derivatives and its transition metal complexes have attached considerable attention as a consequence of their derivative electronic, optical, structural and coordination properties which offer applications in the fields of liquid crystal, gas sensors and etc.

We have synthesized a vic-dioxime ( $L'H_2$ ), via  $LH_2$  and 2-(2-Aminoethoxyethanol) by using the condensation technique. The formation of mononuclear Cu(II) and Ni(II) complexes of  $L'H_2$  were also obtained simultaneously with metal:ligand ratios of 1:2. The structure of the dioxime and its complexes were investigated by the elemental analysis, NMR, UV-Vis, FT-IR and MS-FAB spectral data.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Organik ve inorganik bileşiklerin birleşmesi ile oluşan koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, elektrik verici ile bir bağ teşkil etmesi sonucu oluşan yeni maddeler, bunların yapılarının aydınlatılması, bu bilim dalının araştırma alanına girer.

Kimya bilim dalında kinetik stereokimyasal çalışmalar, reaksiyon mekanizmalarının detaylı bir şekilde araştırılmasında en iyi yöntemler olarak görülmüş olsa da kesin bilgilere bu yollarla ulaşmak mümkün olmamaktadır. Bu mekanizmalar deneysel olarak ele geçen bulgular yardımıyla tasarlanan teorileri açıklayıcı özelliktedir. Diğer teoriler gibi, mekanizmalar da yeni kavramlar ortaya çıkarmış ve bilimin çeşitli dallarında nedeni bulunamamış birtakım olaylara ışık tutmuştur. Yine de reaksiyon mekanizmalarına olan yaklaşımlar, kimyada sistematığı anlamak için önemli adımlardandır. İşte bu durumda kimyanın hızla gelişen koordinasyon kimyası adını alan yeni bir dalı devreye girerek birçok soruya cevap getirmiştir [1].

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin önemli bir sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını mümkün kılan teorilerin ortaya çıkması ve bunların çok geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır.

Koordinasyon bileşikleri sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemli olup, geniş bir araştırma alanına sahiptir.

Koordinasyon bileşiklerin endüstride önemli kullanım yerleri vardır. Katalizörlerin endüstrideki önemi çok iyi bilinmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya katkısı oldukça fazladır. Endüstride uygulanan birçok katalizör esas itibarıyla

koordinasyon bileşimidir. Örneğin; düşük baskı etilen polimerizasyonu, alüminyum ve titan komplekslerinden oluşan Zeigler-Natta katalizörü ile gerçekleşir. Bazı kompleksler pigment olarak etkilidir ve önemli kullanım alanları bulunmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerdeki önemi her geçen gün artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır. Bu çalışmalar daha çok biyoanorganik kimya dalı kapsamına girmektedir. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde hep koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur [2].

Günümüzde özellikle endüstrinin birçok dalında, biyolojik sistemlerde, ilaç, tekstil ve elektronik sanayinde çok çeşitli yollardan sentezlenmiş olan koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır.

Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan doğrudan metale bağlı olan atoma donör atom denir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle geçiş elementleridir.

Donör atomları olan moleküllerin geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksler, boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda kullanıldığından, bu bileşiklerin önemi daha da artırmıştır [3]. Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B12 vitamini ve B12 koenzimlerinin yapısını açıklamak da model bileşik olarak, kobalt atomu ile kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur [4]. Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla, başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşğin elde edilmesini mümkün kılmıştır [5].

## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Oksimler ve Özellikleri

#### 2.1.1. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler; suda az çözünen genellikle renksiz, orta derecede eriyen maddelerdir ve yapılarındaki azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (-OH) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir [4]. Amid oksimlerde, -R gruplarından birinin yerini -NH aldığından molekülün bazikliği hafifçe artar fakat yine de bu oksimler de amfoter maddelerdir [6].

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdikleri için sulu NaOH'te çözünür ve CO<sub>2</sub> ile çökerler. Basit oksimlerin pK<sub>a</sub>'ları 10,00-12,00 değerleri aralığındadır. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pK<sub>a</sub> değerleri Tablo 2.1'de verilmiştir [7].

Tablo 2.1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pK<sub>a</sub> değerleri

Oksim	pK <sub>a</sub>
Asetonoksim	12,42
3-pentanonoksim	12,60
Asetaldehitoksim	12,30

Ayrıca oksimler taşıdıkları (C=N) gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, konsantr mineral asitlerde çözünürken, su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir.

Dikloroglioksimler dışındaki oksimler organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabilirler. Birçok süstitüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, syn- izomerlerinin anti- izomerlerinden daha asidik oldukları syn- ve anti-

benzaldehit oksimlerin pKa değerlerinin sırası ile 10,68 ve 11,33 olduğu belirlenmiştir [8].

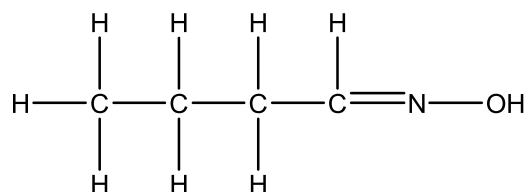
Vic-dioksim bileşiklerinde -NOH grupları komşu karbonlara bağlıdırlar. Yapıda bulunan  $\alpha$ - keto grupları asit gücünü arttırdığı için, monooksim komplekslerine göre daha asidiktir. Bunların pK<sub>a</sub>'ları 7,00-10,00 arasında değişir. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin fark edilebilir derecede asidik olduğu bilinmektedir. Bazı vic-dioksimlerin sulu ortamdaki pK<sub>a</sub> değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı vic-dioksimlerin sulu ortamdaki pK<sub>a</sub> değerleri

Oksim	pK <sub>a</sub>
Dihidroksiglioksim	6,81±0,02 8,66±0,05
Difenilglioksim	8,50±0,05
Glioksim	8,88±0,05
Difürilglioksim	9,51±0,02
Dimetilglioksim	10,14±0,03

### 2.1.2. Oksimlerin adlandırılması

“Oksim” ismi, oksi-imin isminin kısaltılmasıyla elde edilmiştir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla, bazı aldehit ve ketonlardan oluşan oksimler bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna “oksim” kelimesi getirilerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim, n-bütüaldoksim vb. (Şekil 2.1).



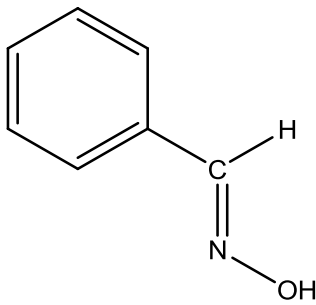
Şekil 2.1. n-bütüaldoksim

Oksimler, aldehit veya keton gruplarındaki oksijenin yer değiştirmesi ile aldehit veya ketonlardan oluşur. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Oksimlerde

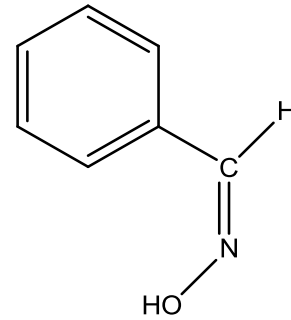


-OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Organik kimyada geometrik izomeride kullanılan cis ve trans terimleri monooksimlerde syn ve anti olarak verilmektedir.

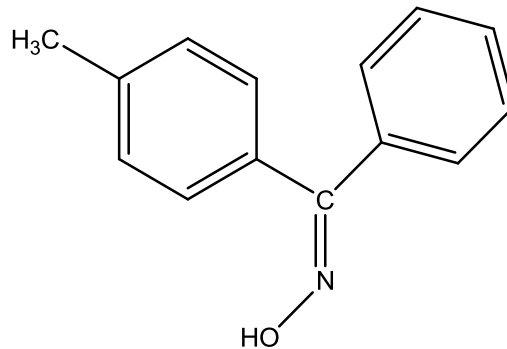
Bu durumda aldoksimlerde syn- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu anda konfigürasyon anti formundadır. Şekil 2.2’de syn-benzaldoksim, Şekil 2.3’te anti-benzaldoksim gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak kullanılan süstitüentlerin yerine seçilir. Şekil 2.4’te syn-p-tolil fenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Syn-benzaldoksim

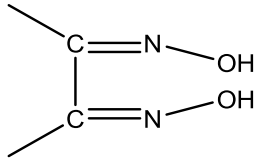
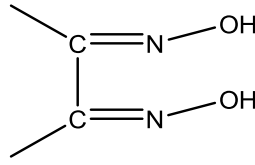
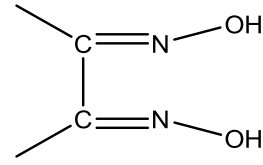


Şekil 2.3. Anti-benzaldoksim



Şekil 2.4. Syn-p-tolil fenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim

$\alpha$ -dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 2.5, Şekil 2.6, ve Şekil 2.7 sırasıyla syn-, amphi- ve anti-formlarını göstermektedir.

Şekil 2.5.  $\alpha$ -dioksimde syn- formuŞekil 2.6.  $\alpha$ -dioksimde amphi- formuŞekil 2.7.  $\alpha$ -dioksimde anti- formu

Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti- formu, amphi- formuna göre daha düşük enerjili, yani daha kararlı yapıdadır. Aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görülür. Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. Amphi ve syn formları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben anti- formuna dönüşebilmektedir [9].

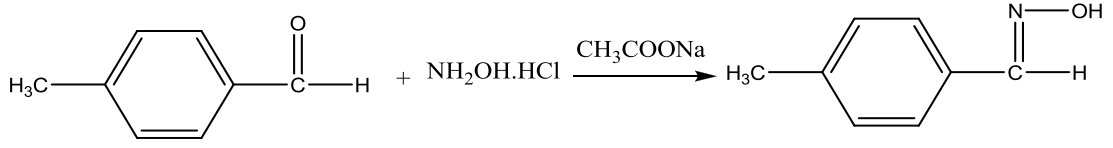
Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı form olan anti- formu izole edilebilmiştir [16]. Anti- formlarda erime noktaları amphi- ve syn- formlarına göre daha yüksektir. Örneğin; benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde anti-benzildioksim için 273 °C, syn-benzildioksim için 206 °C, amphi-benzildioksim için 166 °C olarak bulunmuştur. Karbon atomuna asimetric grupların bağlanmasıyla oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakterler göstermelerine de sebep olur. Örneğin; anti- formlar, amphi-formlara göre daha asidiktir.

### 2.1.3. Oksimlerin eldesi

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

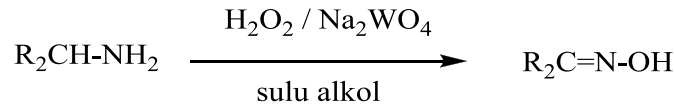
#### 2.1.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksil aminle reaksiyonundan

Oksimler; aldehit ve ketonların, hidroksilamin ile alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarındaki reaksiyonlarından elde edilmektedir [10].



### 2.1.3.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Oksimler, primer aminlerin sodyum tungstad varlığında hidrojen peroksit ile yükselttiğinde elde edilir [7].

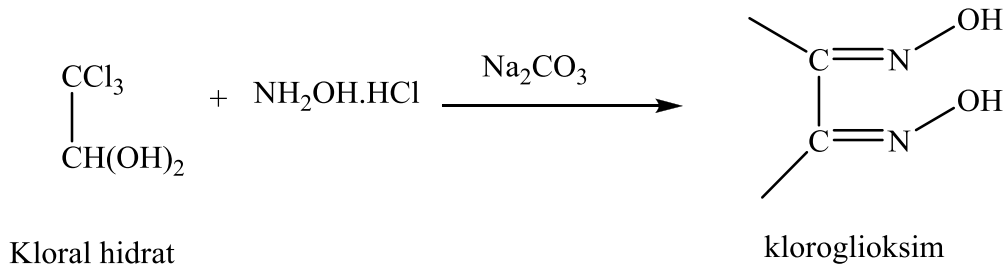


### 2.1.3.3. Nitrosolama metoduyla

Ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur ve aktif metilen grubuna ihtiyaç duyar [19].

### 2.1.3.4. Kloral hidrat ile hidroksi aminin reaksiyonundan

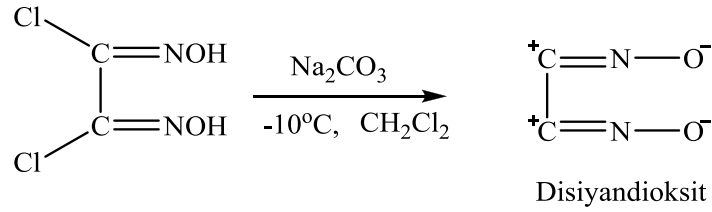
Bu metoduyla vic-dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliksimler elde edilir [11].



### 2.1.3.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla

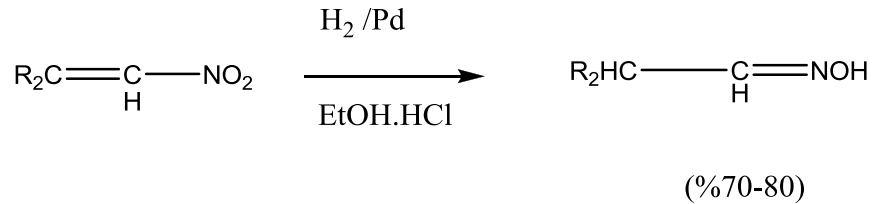
Dioksimlerin elde edilmesi için kullanılır fakat tehlikeli bir yoldur. Disiyan-di-N-oksit; diklorogliksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonun 0 °C'nin altında Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilir. Aminlere ve

1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit katılması ile süstitüe amidoksimler elde edilebilir [12].



### 2.1.3.6. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden

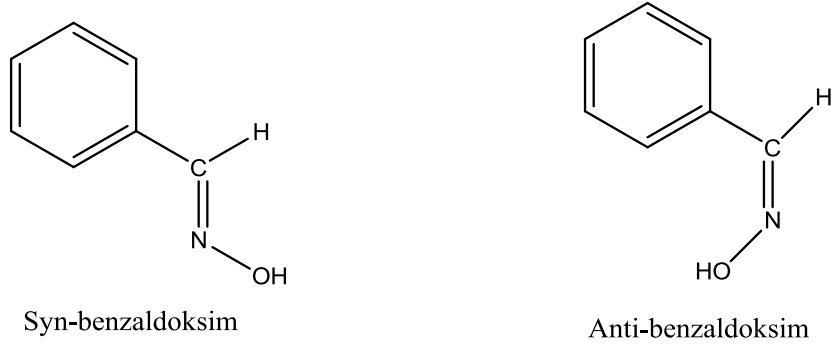
Alifatik Nitro bileşiklerinin  $\text{H}_2/\text{Pt}$  katalizörü ile etanol ve  $\text{HCl}$  varlığında indirgenmesinden oksimler elde edilir [13].



### 2.1.4. Oksimlerde geometrik izomeri

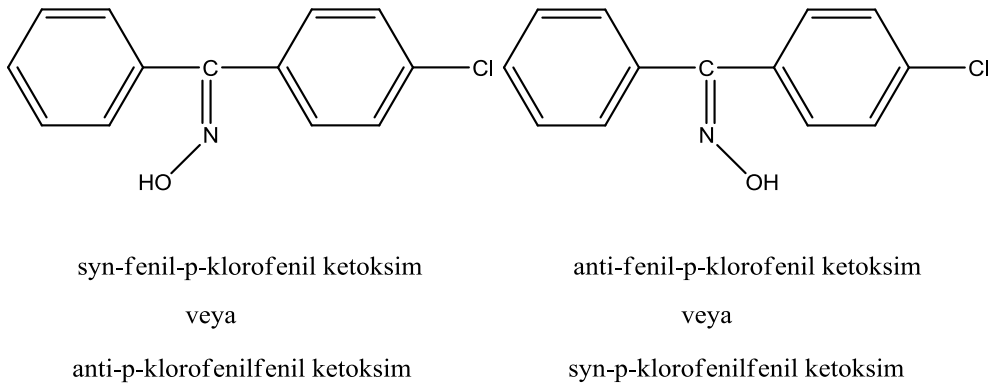
Oksimlerde ( $\text{C}=\text{N}$ ) bağının varlığında karbon atomuna  $\text{R}$  ve  $\text{R}'$  ( $\text{R}$  ve  $\text{R}'$ ; alkil, aril vb.) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür ve genellikle syn-, amphi- ve anti- ön ekleriyle gösterilir [13].

Asimetrik aldehit veya ketonlardan meydana gelen oksimlerin ayırt edilmesi gerekir [14]. Aldoksimlerde hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta olması durumunda syn- ön eki kullanılır, anti- ön eki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır. Şekil 2.8'de basit aldoksimlerin geometrik izomerleri gösterilmiştir.



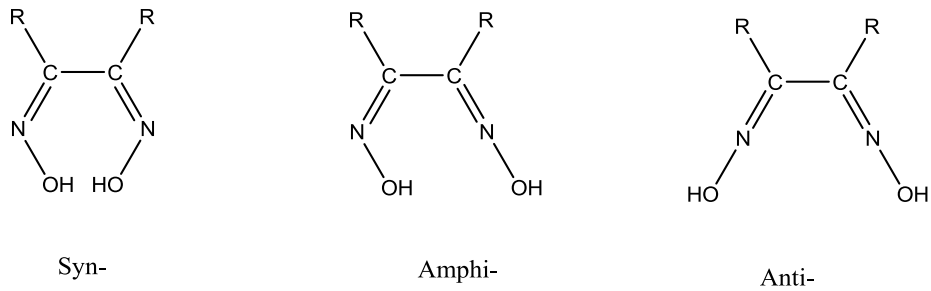
Şekil 2.8. Basit aldoksimlerin geometrik izomerleri

Asimetrik ketonlar ile ketoksim grupları bulunan oksimlerde, bu ekler referans olarak alınan sübtitüentün yerine göre seçilir. Şekil 2.9’da ketoksimlerde geometrik izomeri gösterilmiştir.



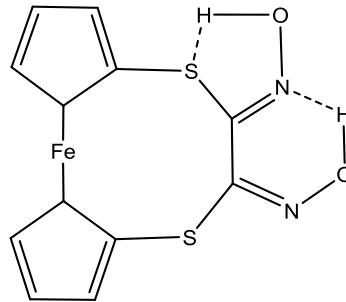
Şekil 2.9. Ketoksimlerde geometrik izomeri

Vic-dioksimlerde ise bu ekler –OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır. Şekil 2.10’da vic-dioksimlerde geometrik izomeri verilmiştir [15].



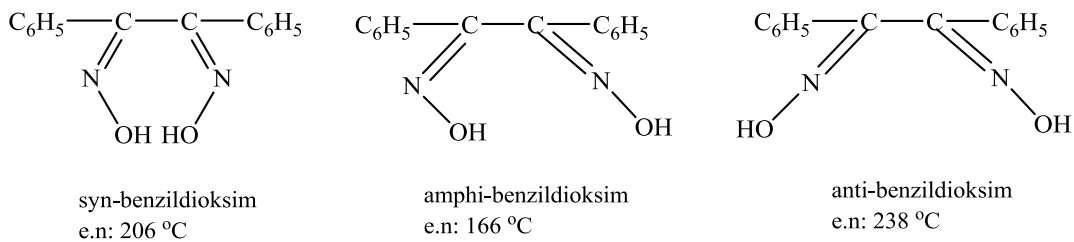
Şekil 2.10. Vic-dioksimlerde geometrik izomeri

Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak çoğunlukla az olduğundan, bu formları (syn-, anti- ve amphi-) ayrı ayrı izole etmek zordur ancak, bazılarını ayırmak mümkündür. Nitekim, bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic-Dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız anti- ve amphi- formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan anti-formu izole edilebilmiştir. Diğer taraftan ditiyoferrosenopen grubu ihtiva eden vic-dioksimlerde, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle altılı bir halkanın oluşması, amphi- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken eser miktarda anti- formuna rastlanmıştır [17]. Nihayetinde bu bileşiğin anti- formunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanında  $\text{D}_2\text{O}$  ile kaybolan 13,28 ppm'deki (-OH) protonu amphi- formu için karakteristik özelliğindedir. Şekil 2.11'de 1,4-ditiyo-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1')ferrosenopen'in amphi-formu gösterilmiştir [18].



Şekil 2.11. 1,4-ditiyo-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1')ferrosenopen'in amphi-formu

Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti- formu, amphi- formuna nazaran daha düşük enerjili, daha karardır. Aynı zamanda anti- formlarının erime noktası, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir. Şekil 2.12'de bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları gösterilmiştir [17].

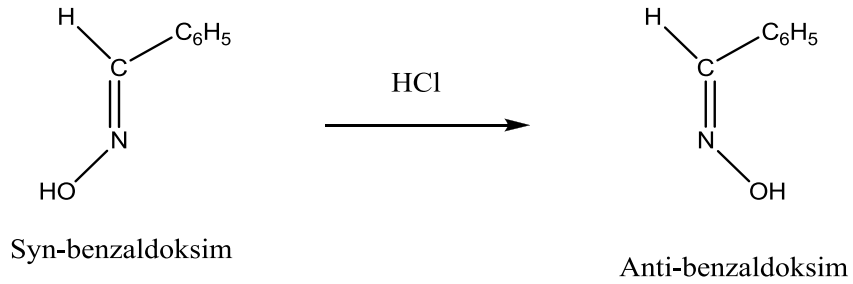


Şekil 2.12. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları

## 2.1.5. Oksimlerin reaksiyonları

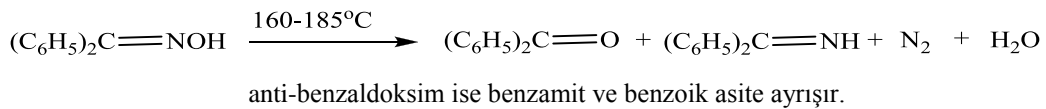
### 2.1.5.1. Asitlerin etkisi

Kuvvetli mineral asitlerle oksimler, tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izometrik dönüşüm yaparlar. Syn- ve amphi- izomerleri HCl ile anti- izomerlerine dönüşür [19].

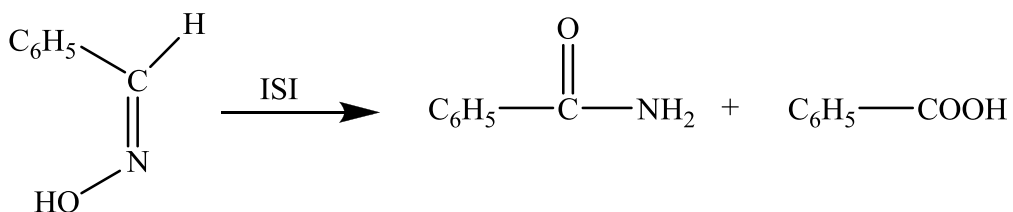


### 2.1.5.2. Isı ve ışık etkisi

Oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen oksimler, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar meydana gelir. Bu bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler oluşur. Örneğin; benzofenon oksim ısı tesiriyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon, ve imine ayrışır [13].

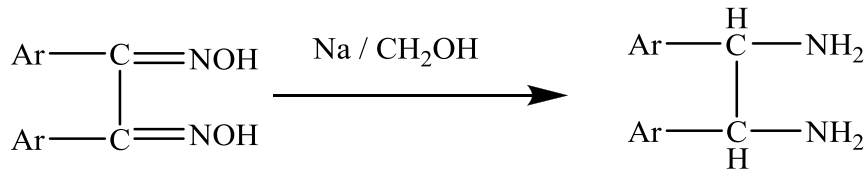
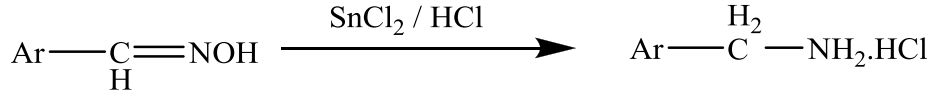


Oksimin yapısında  $\alpha$ -hidrojenleri varlığında ise bozunma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur.



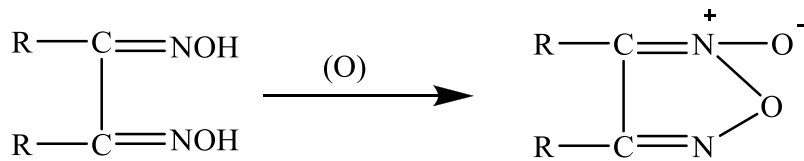
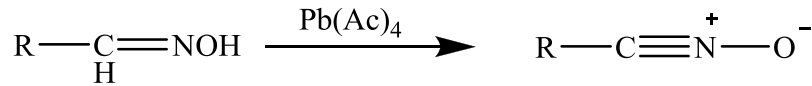
### 2.1.5.3. Oksimlerin indirgenmesi

Oksimler çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. Vic-dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler [4].



### 2.1.5.4. Oksimlerin yükseltgenmesi

Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oksitlendiğinde nitril oksitleri, vic-dioksimler ise furoksanları verir [20].

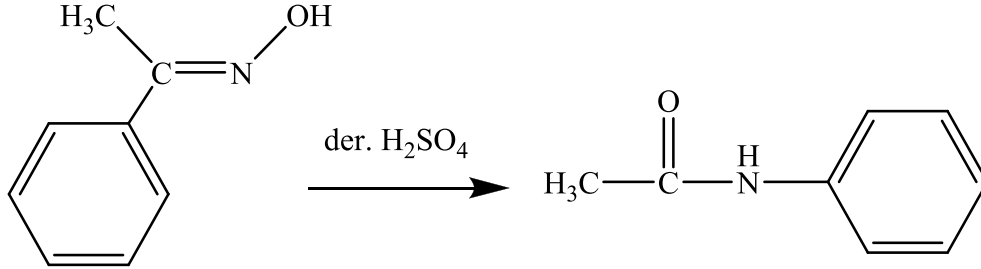


### 2.1.5.5. Beckmann çevrimi

Oksimlerin, katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikler keton oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine geçerek, N-süstitüe amidler meydana gelir.



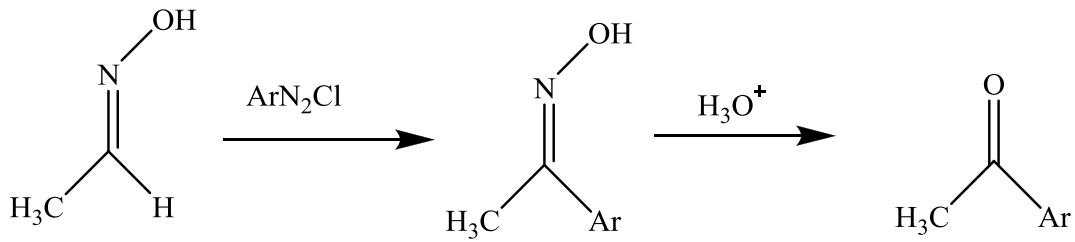
Örneğin asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak asetanilidi verir [22].



### 2.1.5.6. Oksimleri diazonyum tuzları ile kenetleme reaksiyonu

Diazyonyum bileşikleri bazik karakterde olup, oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Bakır bileşikleri varlığında aldoksim hidrojeni diazo bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirerek serbest radikal reaksiyonu şeklinde cereyan eder [13].

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



### 2.1.6. Oksimlerin kullanım yerleri

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Oksimler; tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanda kullanılmaktadır.

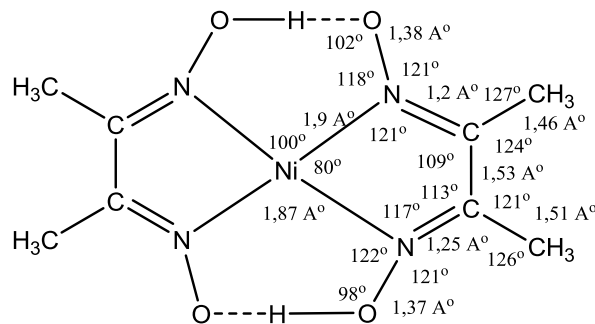
Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklerinin yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen

teknolojiye bağılı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidan ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda, hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının her geçen gün artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin bulunması, kompleksler, özellikle vic-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksil alkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Laboratuvarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır [23].

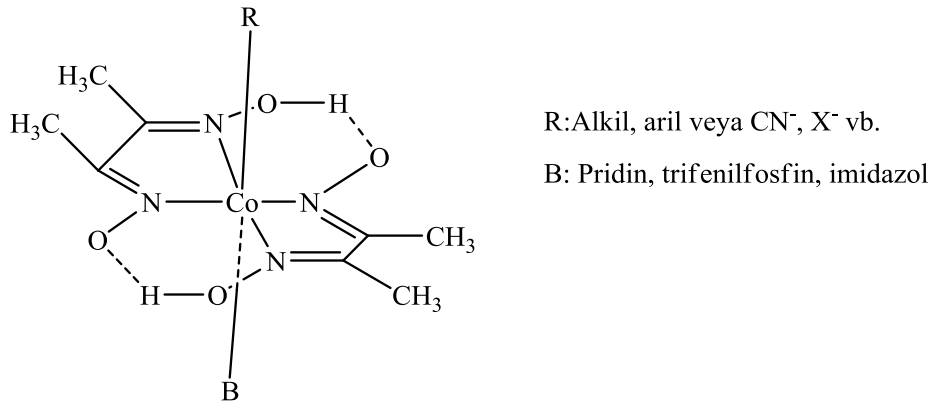
### 2.1.7. Oksimlerin ligand ve kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve vic-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. İlk defa 1905’de Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar sürmüştür. Şekil 2.13’te nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı verilmiştir.



Şekil 2.13. Nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Yine Tschugaeff tarafından 1907’de dimetilgliksimin Co(III) ile verdiği kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal bazı mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından  $CoX(D_2H_2)B$  olarak verilmiştir. Burada X; bir asit anyonu (Cl-, Br-, CN-, vb.), B; bir organik veya organometalik bazı (pridin, imidazol, trifenilfostin vb.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık bir formül verilmemesine rağmen yapının oktahedral olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 2.14’te kobalt dimetilgliksim kompleksinin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Kobalt dimetilgliksim kompleksinin yapısı

Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun aynen B12 (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır.

Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından bis(dimetilgliksimato)kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 2.14’te görüldüğü gibi iki dimetilgliksim molekülü bir squar planer düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yapmak suretiyle sağlam bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık kazandırır ki kompleks bozulmadan kobaltı (1+) değerliğine kadar indirgemek mümkündür.

Böyle indirgenmiş kobalt taşıyan komplekse vitamin B12 literatürüne uygun olarak kobaloksim denilmektedir. Azot atmosferinde  $NaBH_4$  indirgemesiyle oluşan bu kompleks indirgenmiş B12’ye benzer reaksiyonlar verilmektedir.

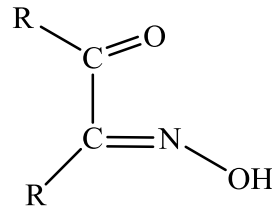
$\alpha$ -Dioksimlerin Nikel(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Nikel(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur.  $\alpha$ -dioksimler Nikel(II) ile farklı konfigürasyonda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedir. Genellikle  $\alpha$ -dioksimleri anti- formlarıyla kiremit kırmızımsı turuncu, amphi- formlarıyla yeşilimsi sarımsı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti- formuna dönüşüm genellikle hakimse de bunun istisnaları vardır.

## 2.1.8. Monooksimler

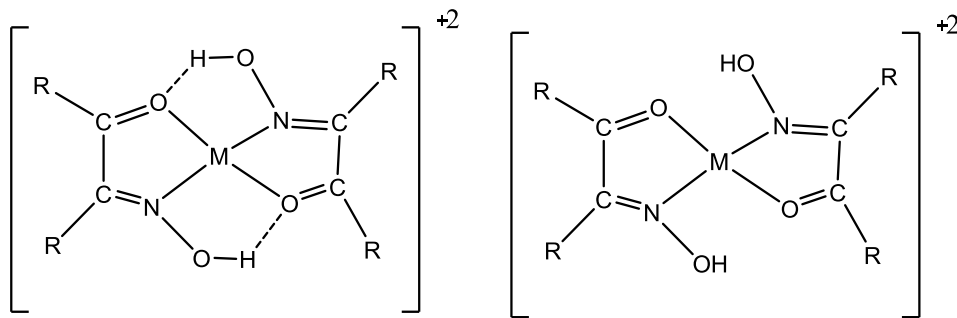
### 2.1.8.1. Karbonil oksimler

Komşu karbonlar üzerinde oksim karbonili bulunduran bu tür bileşiklerin açık yapısı Şekil 2.15'te görülmektedir [21].

Karbonil oksimler, geçiş metallere Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile  $(LH)_2M$  şeklinde kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin yapıları, genellikle kare düzlem veya tetrahedraldir. Şekil 2.16'da karbonil oksimlerin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri gösterilmiştir.



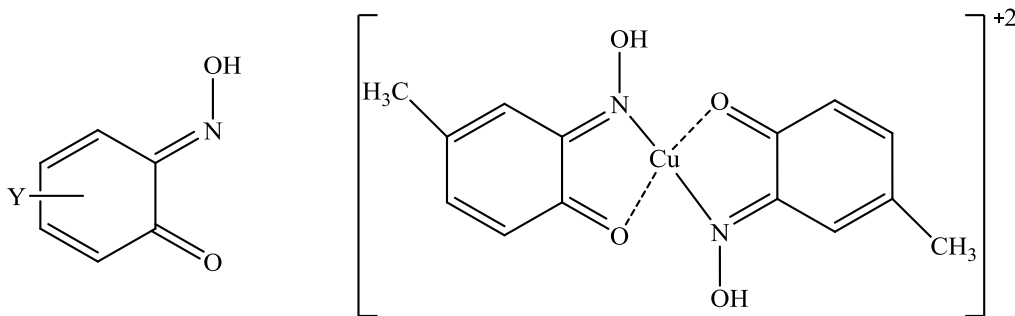
Şekil 2.15. Karbonil oksimler



Şekil 2.16. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

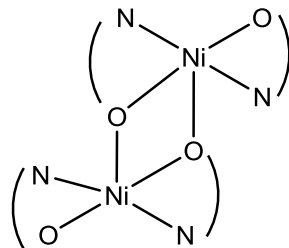
### 2.1.8.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

Halkalı yapıda olan bu bileşikler, Cu(II) ile tetrahedral yapıda kompleksler oluşturur; ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan komplekslerin kare düzlem yapıda oldukları X- ışınları analizi ile belirlenmiştir [4]. Şekil 2.17’de nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H,CH<sub>3</sub>,.....) gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H,CH<sub>3</sub>,.....)

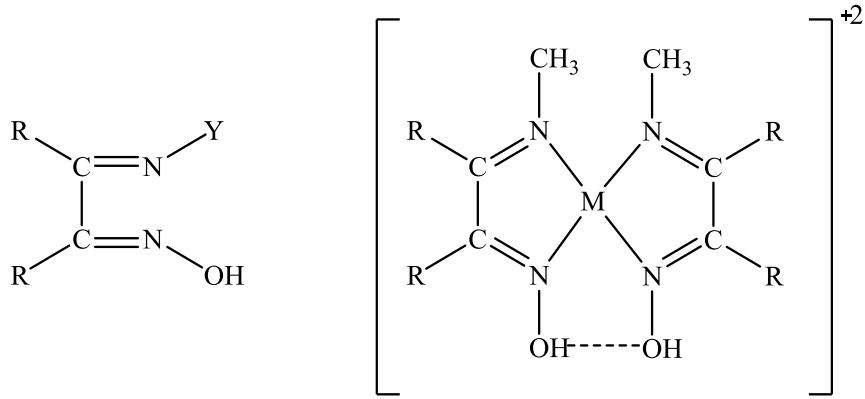
Ni(II) durumunda ise kompleksin yapısının dimerik olduğu anlaşılmıştır [4]. Şekil 2.18’de Nitrozofenol (Guinonmonooksimler) Ni(II) kompleksi gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Nitrozofenol (Guinonmonooksimler) Ni(II) kompleksi

### 2.1.8.3. İmin oksimler

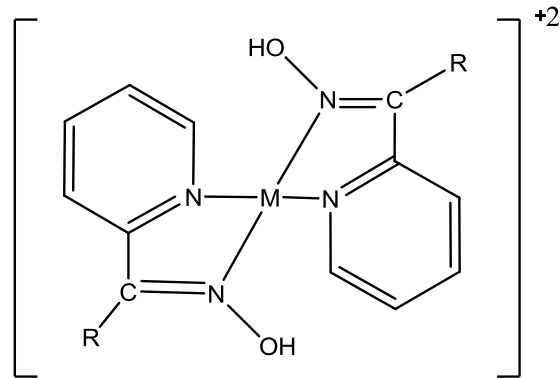
İmin oksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki -Y grubuna göre değişiklik gösterir. Y: CH<sub>3</sub>- olması durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve iki dişli ligand olarak davranır [21]. Şekil 2.19’da imin oksim ve metal kompleksi gösterilmiştir.



Şekil 2.19. İmin oksim ve metal kompleksi

#### 2.1.8.4. Pridin oksimler

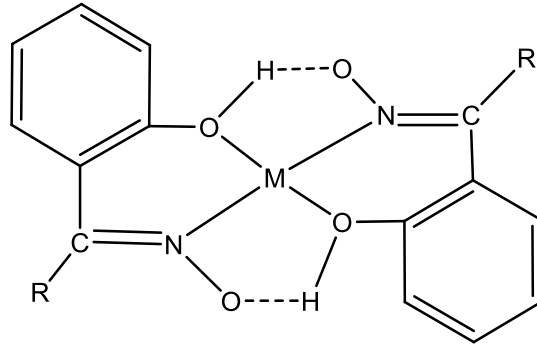
Bu tür ligandlarda bağlanma, halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur [20]. Şekil 2.20’de pridin oksimlerin metal kompleksi gösterilmiştir.



Şekil 2.20. Pridin oksimlerin metal kompleksi

#### 2.1.8.5. Hidroksi oksimler

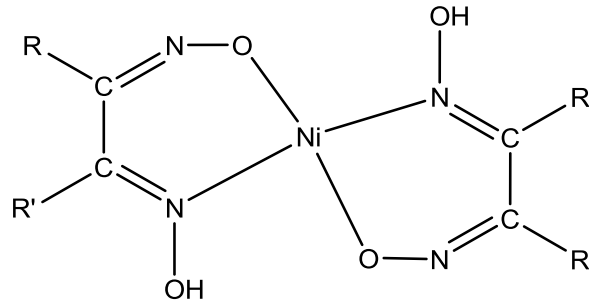
İki dişli ligand olarak davranan bu tür ligandlar, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır [20]. Şekil 2.21’de hidroksi oksimlerin metal kompleksi gösterilmiştir.



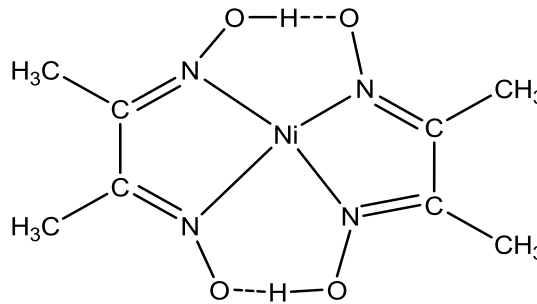
Şekil 2.21. Hidroksi Oksimlerin metal kompleksi

### 2.1.9. Dioksimler

Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin anti- ve amphi- durumunda olmasına bağlı olarak, farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların anti- formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır, amphi- dioksimler ise Ni(II)'ye N ve O atomları üzerinden bağlanırlar ve sarı yeşil renkte kompleksler verirler [25].



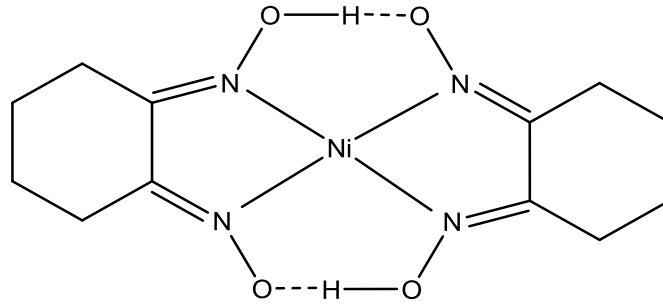
Şekil 2.22. amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 2.23. anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

### 2.1.9.1. Halkalı dioksimler

Nioksim olarak bilinen siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi, kırmızı renkli olup, diyamağnetik özellik gösteren kare düzlem yapıdadır. Metal ligand oranı 1:2 olan komplekste, Nikel(II) iyonu azot atomları üzerinden koordine olur [26].

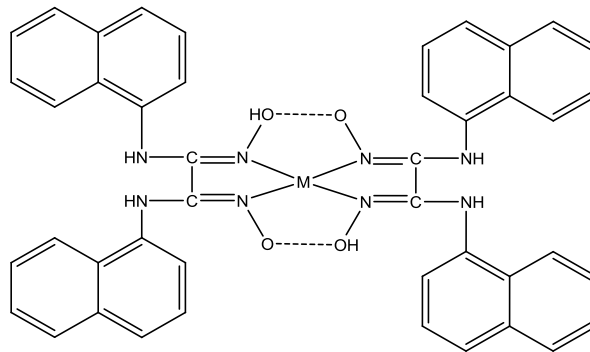


Şekil 2.24. Siklohegzanondioksimin Nikel (II) kompleksi

### 2.1.9.2. Halkalı olmayan dioksimler

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

1-Naftilaminin etil alkol içinde anti-kloroglioksimin ile etkileştirilmesiyle N-(1-naftil)aminoglioksim, anti-dikloroglioksim ile etkileştirilmesiyle ise simetrik yapıda N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksim elde edilmiştir [27]. Komplekslerin her iki türünde de metal ligand bağlanmaları azot atomları üzerinden olup, iki hidrojen bağı teşekkülü ile birlikte kare düzlem yapı oluşmaktadır.



Şekil 2.25. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi



### 2.1.9.3. Oksimlerin spektroskopik özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerinin birbirine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon çalışmaları ile birçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. X-ışını çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapılarını aydınlatmada UV-VIS, IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları da geniş ölçüde yardımcı olur.

### 2.1.9.4. UV-VIS özellikleri

Alkol, su gibi çözücülerde 230 nm civarında glioksimler tek bir geniş band verirler. Bu band çözeltinin pH'ına bağlıdır. Eğer pH 7'den büyükse 230 nm'deki molar absorptivite azalır ve 280 nm de yeni maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır [28].

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

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

### 2.1.9.5. Infrared (IR) özellikleri

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, C=N gerilim titreşimine ait bandların 1600-1605  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, N-O titreşim bandlarının 940-885  $\text{cm}^{-1}$

aralığında ve O-H titreşim bandlarının 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinden olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde az da olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları çok az bir kayma ile 1610-1671  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir [29].

Bilindiği gibi dioksimler eğer amphi- yapısında ise, oksim gruplarına azit protonlardan biri, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki O-H gruplarının çevreleri farklılaşmış olur. Siklohegzadiondioksim ve oluşturduğu kompleksin IR spektrumları karşılaştırıldığında ligand için 3380  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen O-H titreşim bandı kompleks için 1775  $\text{cm}^{-1}$ 'de, ligand için 1640  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen C=N titreşim bandı kompleks için 1575  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve yine ligand için 960  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen N-O bandı kompleks için 1066  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Komplekslerde 1175  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen absorpsiyon, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir [26].

Sentez kimyasında, sentezlenen bileşiklerin oluşup oluşmadıklarının belirlenmesinde IR spektroskopisi büyük yararlar sağlar.

N,N'-Difeniletildiamin'in anti-dikloroglioksim ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen 1,6-difenil-2,3-bishidroksiimino-piperazin'in IR spektrumunda 3250  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H, 1640  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=N ve 980  $\text{cm}^{-1}$ 'de N-O bandlarının gözlenmesi ve N,N'-difeniletildiamin'in 3230  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki amin piklerinin kaybolması, sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 2.1.9.6. $^1\text{H-NMR}$ özellikleri

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait  $^1\text{H-NMR}$  pikleri yaklaşık 9,00-13,00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak anti-, syn- ve amphi- geometrik izomer durumlarına göre  $^1\text{H-NMR}$  piklerinde farklılık gözlenir. anti- izomerler için 10,00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, amphi- izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen

bağı oluşturduğundan ve syn- izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D<sub>2</sub>O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve <sup>1</sup>H-NMR pikleri kaybolur [30].

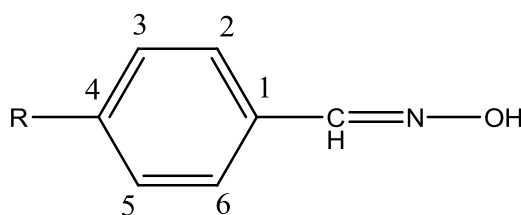
1,4-difenil-2,3-bis(hidroksimino)piperazin'in anti- formunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, O-H protonları için 11,40 ppm'de tek pik gözlenirken, amphiformunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ise 13,00 ve 12,20 ppm' de iki pik gözlenir [19].

1,2-asenaftilendioksim'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, oksim protonlarına karşılık 10,20 ppm'de tek pik gözlenmesi yapının anti- formunda olduğunu göstermektedir [32].

### 2.1.9.7. <sup>13</sup>C-NMR özellikleri

C=N-OH grubu karbonuna ait <sup>13</sup>C-NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm arasında, aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlenmektedir [17].

Gordon ve arkadaşları tarafından sentezlenen bazı anti-oksım ve oksım eterleri için <sup>13</sup>C-NMR değerleri Tablo 2.3'te verilmiştir. Bu bileşiklerde C=N-OH için <sup>13</sup>C-NMR piklerinin 140-150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Tablo 2.3. Oksım ve oksım eterlerinin <sup>13</sup>C-NMR değerleri (ppm) (Gordon 1984)

R	R	C=NOH	C-1	C-2-6	C-3-5	C-4
H	.....	145,54	130,71	128,00	129,25	130,33
Cl	.....	144,24	131,67	129,19	129,11	143,92
OMe	54,93	145,28	123,77	132,36	113,38	160,13
CO <sub>2</sub> Me	51,89	144,52	134,42	129,23	130,16	134,42

## **BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER**

### **3.1. Maddeler**

2-metiltiyoglikolat,  $\text{NaHCO}_3$ , DCGO, THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , S,S-bis (metoksikarbonilmetil) ditiyoglioksim,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{N}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Etanol, Metanol, 2,2-Aminoetoksietanol

### **3.2. Aletler**

Infrared Spektrofotometresi: Shimatzu IR-prestige-2

Ultraviyole-Visible Spektrofotometresi: Agilent Model 8453

NMR Spektrofotometresi: Bruker 300 MHz

Elementel Analizler: Carlo – Erba 1106

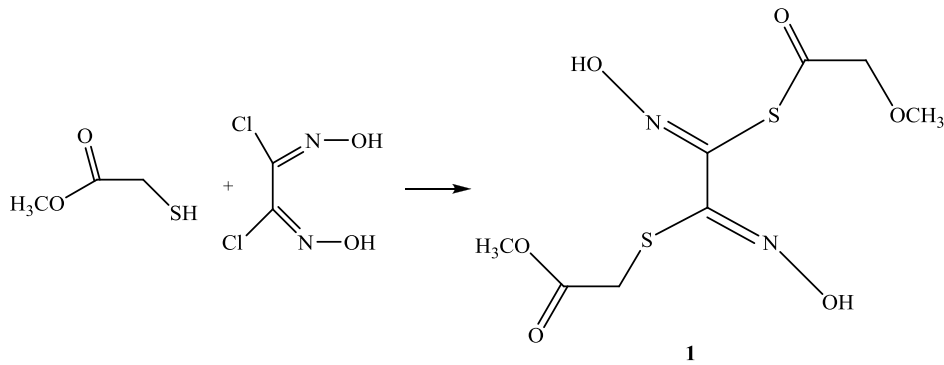
Mass Spektrometresi: Zabspec GSMS

## BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1. S,S-bis(metoksikarbonilmetil) Ditiyogliksim (LH<sub>2</sub>)

1,34 gram (12,74 mmol) 2-metiltiyoglikolat yaklaşık olarak 50 cm<sup>3</sup> THF’de çözüldü ve ortama 1,07 gram NaHCO<sub>3</sub> ilave edildi. 5-10 °C’ye soğutulan karışıma 1 gram (6,37 mmol) DCGO’in 20 cm<sup>3</sup> THF’deki çözeltisi dikkatlice azot altında damla damla ilave edildi. Renk açık sarıya döndü. Damlatma işlemi yarım saat sürdü. Reaksiyon gidişatı TLC ile takip edildi. Oda sıcaklığında 8 saat karıştırılan reaksiyon çözeltisi süzülüp solvent rotoevaporatörde çekildi. Yağimsı kristaller CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>’de çözülüp %2’lik NaCO<sub>3</sub> ile yıkandı. NaSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulan solventi çekildikten sonra beyazımsı kristaller oluştuğu görüldü.

Verim: 1,40 (%70,28) C<sub>8</sub> E.N.: 32 °C



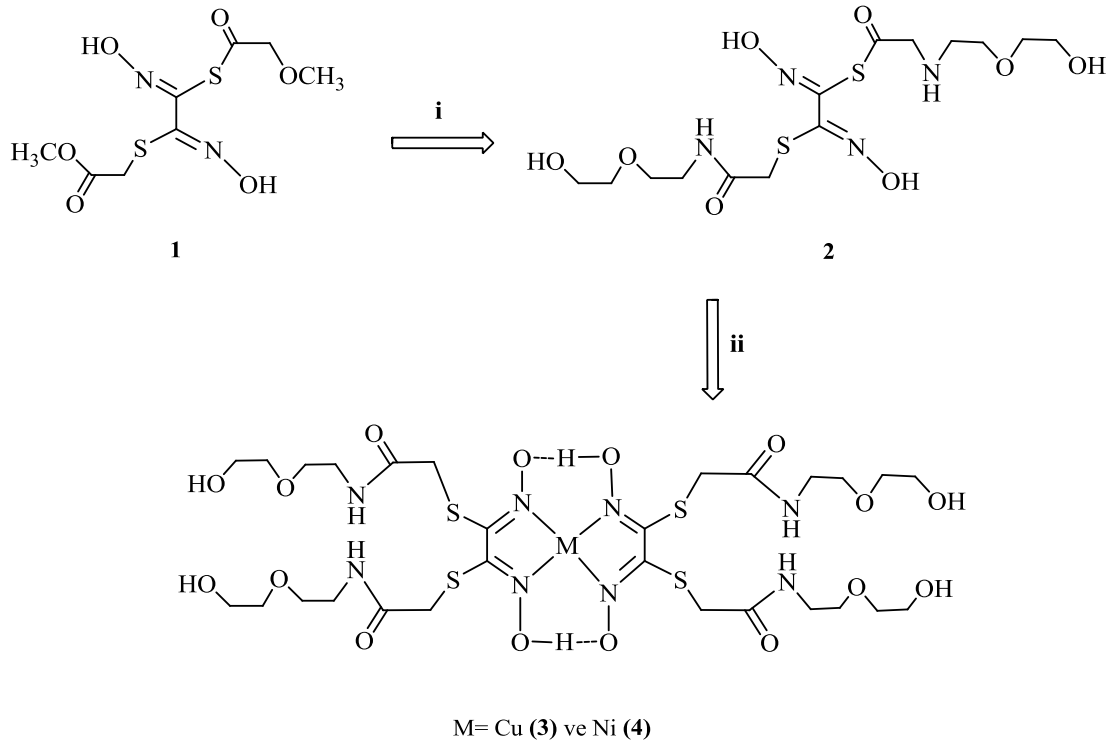
### 4.2. S,S-bis(2,2-aminoetoksietanol) Ditiyogliksim (L'H<sub>2</sub>)

0,5 gr (1,69 mmol) S,S-bis-(metoksikarbonilmetil) ditiyogliksim (LH<sub>2</sub>) yaklaşık 50 ml etanol içerisinde çözüldürüldü. 0,390 gr (3,38 mmol) 2,2-aminoetoksi etanolün 10 ml etanoldeki çözeltisi bir keredede ilave edildi. Reaksiyon refluks sıcaklığında 8

saat refluks edildi. Zamanla açık sarı kahverengi madde çökeleği oluştu. Bu süre sonunda çözelti oda sıcaklığında soğutulup süzülde, alkolle yıkandı ve saflaştırıldı.

Verim 0,6 gr (%85)  $C_{14}H_{26}N_4O_8S_2$

	C	H	N
Teorik	38,00	5,92	12,66
Analiz	37,50	5,80	12,57



i: EtOH, 60 °C ii: EtOH,  $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (M= Cu(II), Ni(II)),  $Et_3N$ , 60 °C

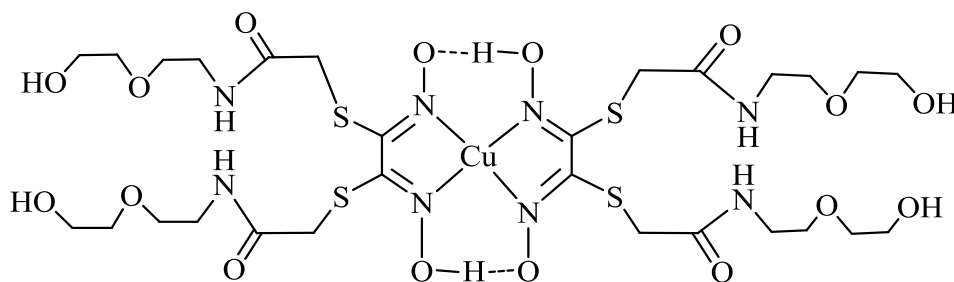
#### 4.3. L'H<sub>2</sub>'nin Cu(II) Kompleksi [Cu(L'H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

0,1 gram (0,225 mmol) L'H<sub>2</sub>'nin yaklaşık 10 cm<sup>3</sup> etanoldeki çözeltisine 0,05 gr (0,112 mmol)  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 'nun etanoldeki çözeltisine çok yavaş bir şekilde oda sıcaklığında ilave edildi. Çözeltini rengi koyu kahverengi-siyaha dönerken 2 saat 40 °C'de reaksiyon devam ettirilirken ortama ekivalent miktarı kadar trietilamin [ $(C_2H_5)_3N$ ] ilave edildi. Bu esnada ortam nötrale yakın tutularak reaksiyon 1 saat

daha devam ettirildi. Oda sıcaklığında bekletilen çözelti, çökeltiler oluşturulduktan sonra süzüldü. Kalan madde etanol ve eterle yıkandı. Vakum desikatöründe  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutuldu. Oluşan Cu kompleksi DMSO ve DMF’de az da olsa çözünmektedir.

Verim: 0,08 (%38)  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{CuN}_8\text{O}_{16}\text{S}_4$

	C	H	N
Teorik	35,53	5,32	11,84
Analiz	34,20	5,25	11,70

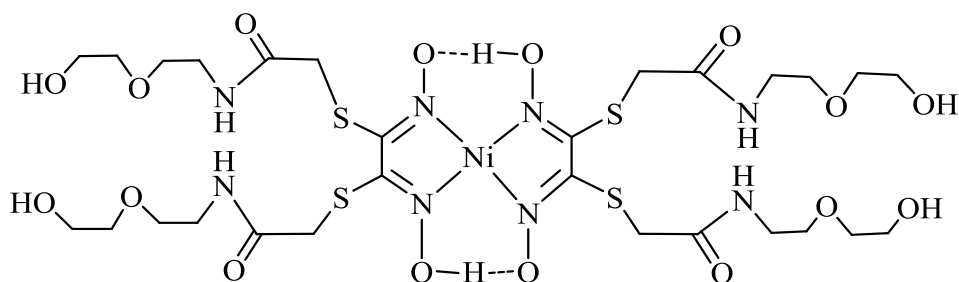


#### 4.4. L'H<sub>2</sub>'nin Ni(II) Kompleksi [Ni(L'H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

0,1 gram (0,225 mmol) L'H<sub>2</sub>'nin yaklaşık 10 cm<sup>3</sup> etanoldeki çözeltisine 0,049 gr (0,112 mmol)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun etanoldeki çözeltisine çok yavaş bir şekilde oda sıcaklığında ilave edildi. Çözeltini rengi koyu kahverengi-siyaha dönerken 2 saat 40 °C'de reaksiyon devam ettirilirken ortama ekivalent miktarı kadar trietilamin [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ] ilave edildi. Bu esnada ortam nötrale yakın tutularak reaksiyon 1 saat daha devam ettirildi. Oda sıcaklığında bekletilen çözelti, çökeltiler oluşturulduktan sonra süzüldü. Kalan madde etanol ve eterle yıkandı. Vakum desikatöründe  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutuldu. Oluşan Ni kompleksi DMSO ve DMF’de az da olsa çözünmektedir.

Verim: 0,12 (%57)  $C_{28}H_{50}NiN_8O_{16}S_4$

	C	H	N
Teorik	35,71	5,35	11,90
Analiz	35,35	5,21	11,83

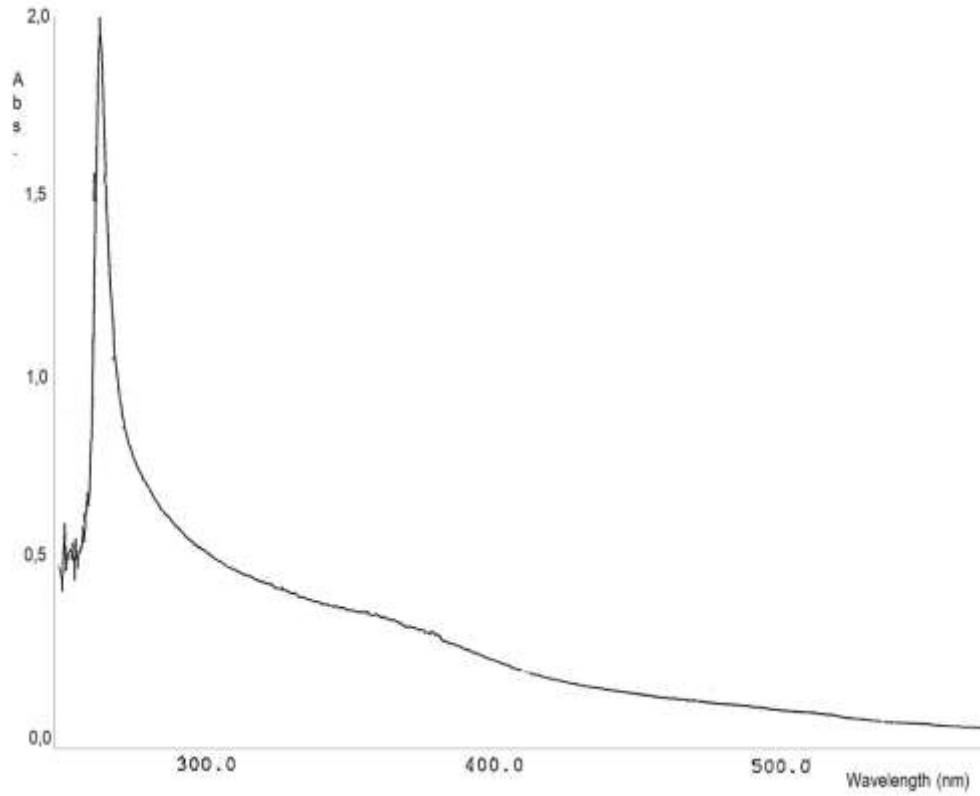




## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

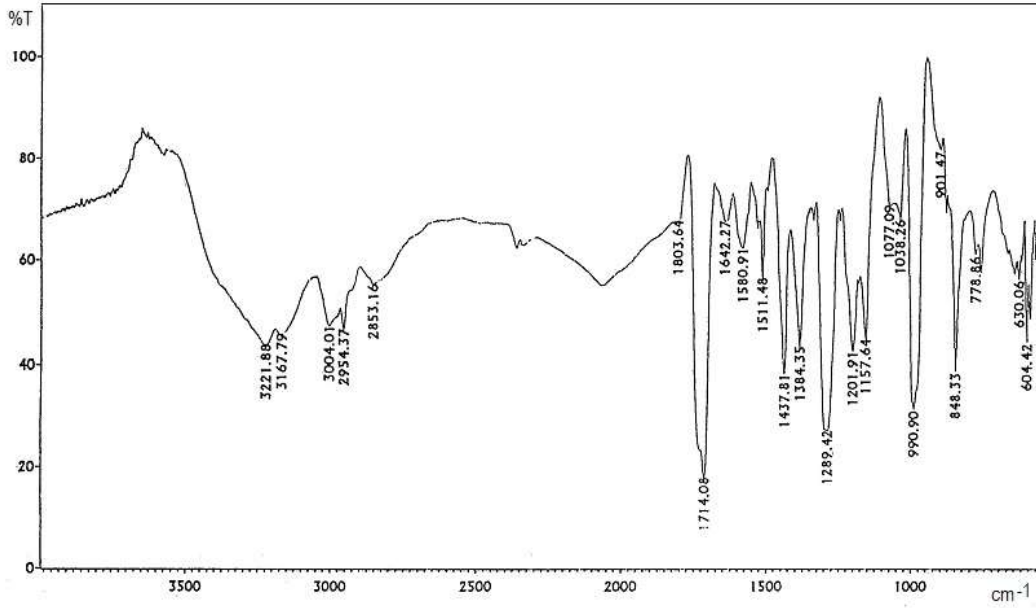
### 5.1. S,S-bis(metoksikarbonilmetil) Ditiyogliksim (LH<sub>2</sub>)

UV-Vis spektrumunda maddeye özgü band UV bölgesinde olup (C = N . n  $\longrightarrow$   $\pi^*$ ) 264 nm'de omuzlarıyla birlikte çıkmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. LH<sub>2</sub> Bileşiğine Ait UV Spektrumu

Maddenin IR spektrumunda N-OH gruplarına ait titreşim bandı  $3221\text{ cm}^{-1}$  ve  $3167\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gerilme frekansları  $2954$  ve  $2853\text{ cm}^{-1}$ 'de belirgin bir şekilde görülmektedir.  $\text{H}_2\text{L}$ 'yi karakterize eden en belirgin band  $1714\text{ cm}^{-1}$ , C-O gerilme titreşimidir. Ayrıca  $1803$ 'te zayıf hidrojen köprü bandı,  $990\text{ cm}^{-1}$ 'de N-O gerilme titreşim bandları karakterizasyonda belirgin bandlardır (Şekil 5.2).

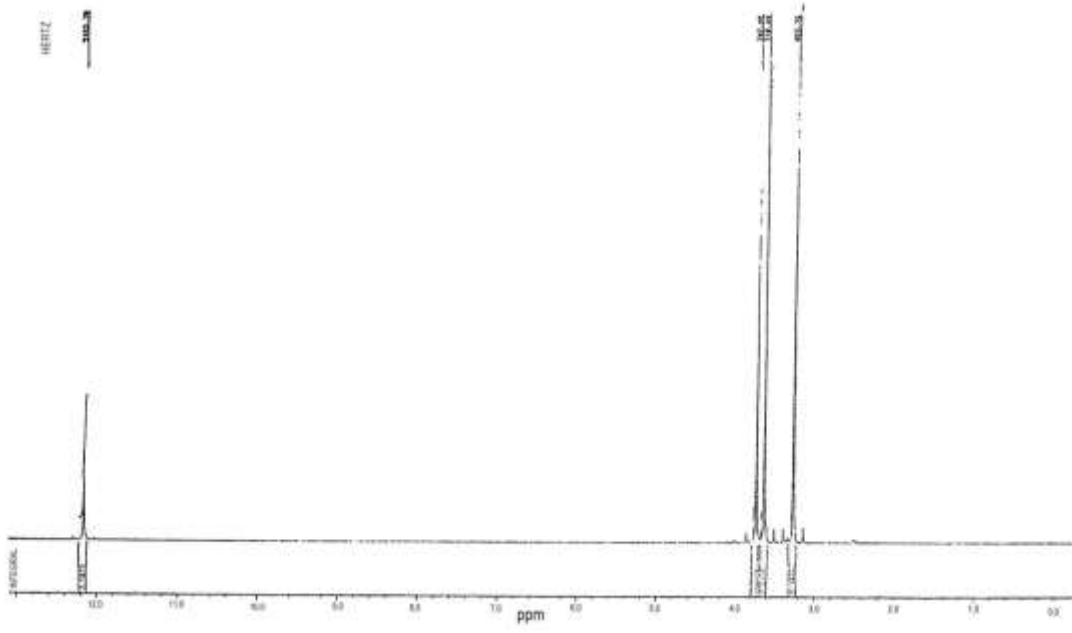


Şekil 5.2.  $\text{LH}_2$  Bileşiğinin IR Spektrumu

Maddenin DMSO'da alınan  $^1\text{H}$ NMR spektrumunda N-OH grubuna ait düşük

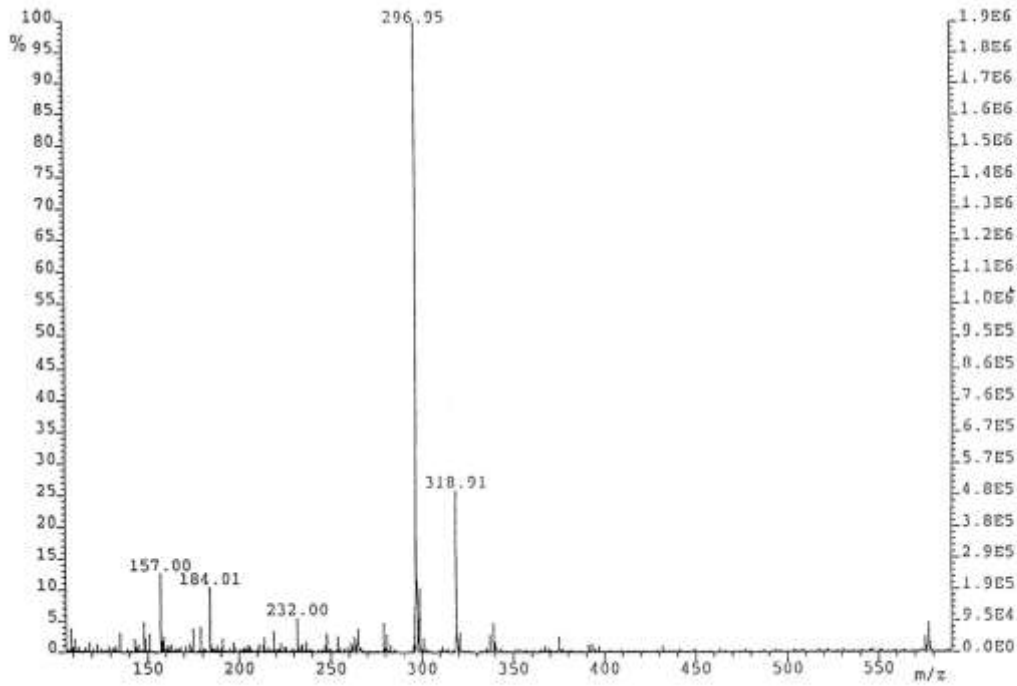
alandaki ( $12,16\text{ ppm}$ ) döteryum-exchange sinylidir. Ayrıca  $\text{—C(=O)—O—CH}_3$  ve

$\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—S}$  gruplarına ait sinyaller de singlet olarak  $3,26\text{ ppm}$  ve  $3,73\text{ ppm}$ 'de integrasyon oranları da sırasıyla  $1:3:2$  şeklinde çıkmıştır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. LH<sub>2</sub> Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

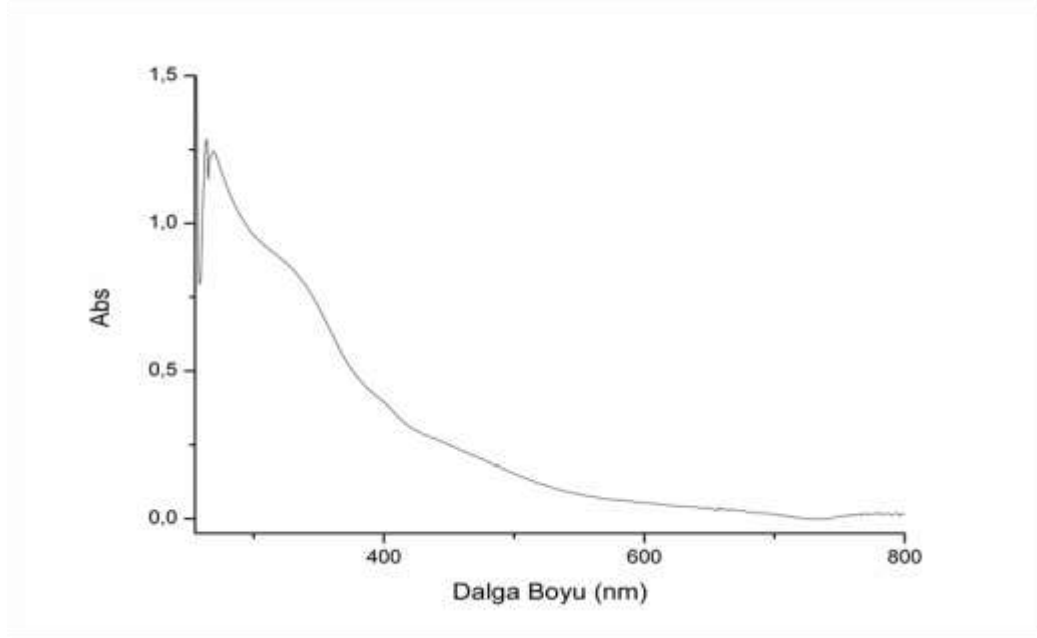
Ligandın MS / FAB yöntemiyle alınan Mass spektrumunda fragmentler (296,95 ve 232,0) beklenen değerlerindedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. LH<sub>2</sub> Bileşiğinin Mass (FAB) Spektrumu

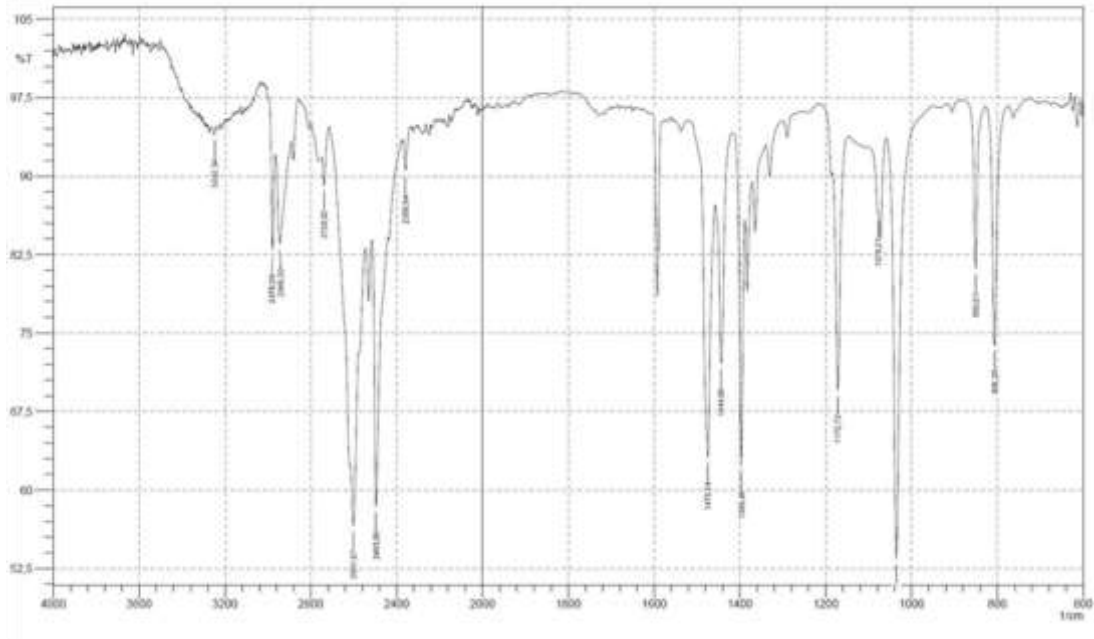
## 5.2. S,S-bis(2,2-aminoetoksietanol) Ditiyogliksim (L'H<sub>2</sub>)

Maddenin UV-Vis spektrumunda 265 nm'de oksim grubuna ait maksimum band vic-dioksim bandından beklenen bölgedir (Şekil 5.5).



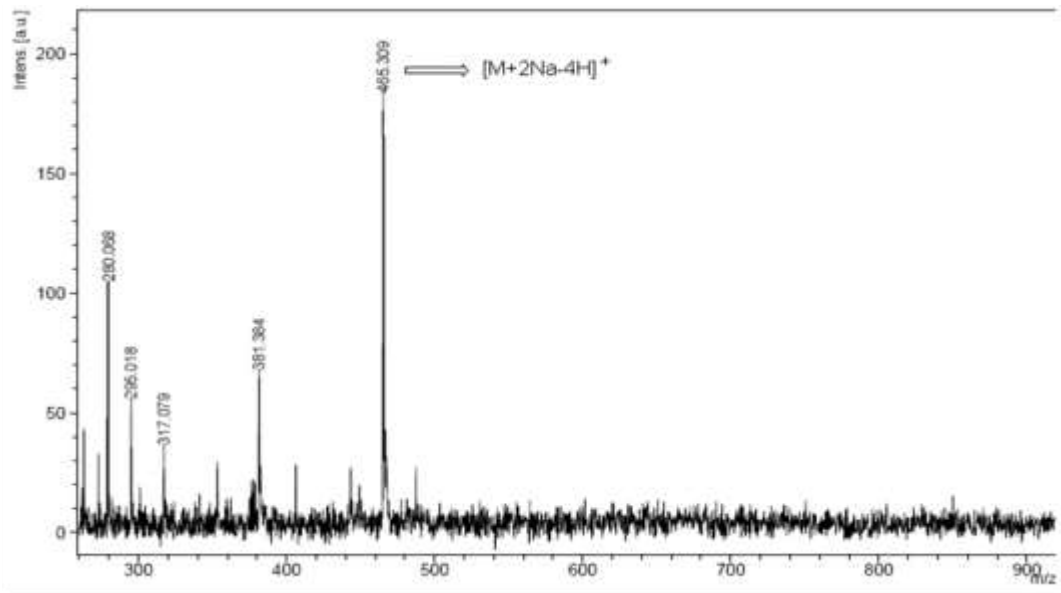
Şekil 5.5. L'H<sub>2</sub> Bileşiğine Ait UV Spektrumu

L'H<sub>2</sub> ligandını en iyi karakterize eden maddenin FTIR spektrum sonuçlarıdır (Şekil 5.6). Maddenin IR'de alınan spektrumunda amid yapısına ait 3242 cm<sup>-1</sup>'deki pik görülmektedir. Alifatik gruplara ait gerilmeler 2978, 2945 cm<sup>-1</sup>'de kendilerini açık bir şekilde belli etmektedir. Ayrıca ester grubuna ait pikin kaybolması yapının diğer bir karakteristiği olmaktadır. Bunlara ilave olarak 1596 cm<sup>-1</sup> ( C=C ), 1019 cm<sup>-1</sup> ( N-O, şiddetli ) bandları vic-dioksimler için karakteristiktir.



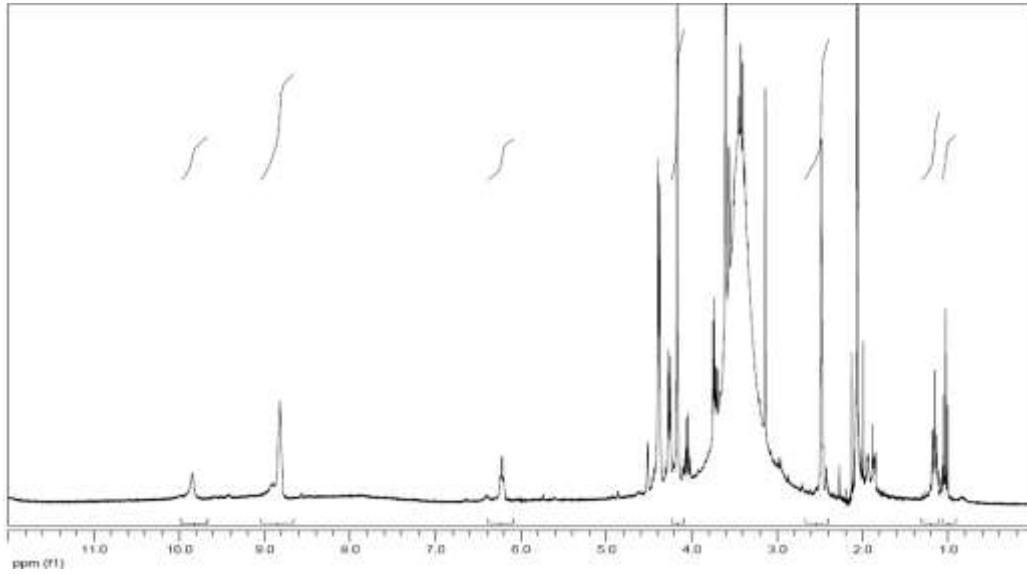
Şekil 5.6. L'H<sub>2</sub> Bileşiğinin IR Spektrumu

Sentezlenen ligandın Kütle spektrumu, Mass (FAB) tekniğiyle alındığında  $[M+2Na-4H]^+$  piki 465,309'da çıkmış olup yapıyla uyum içindedir (Şekil 5.7).

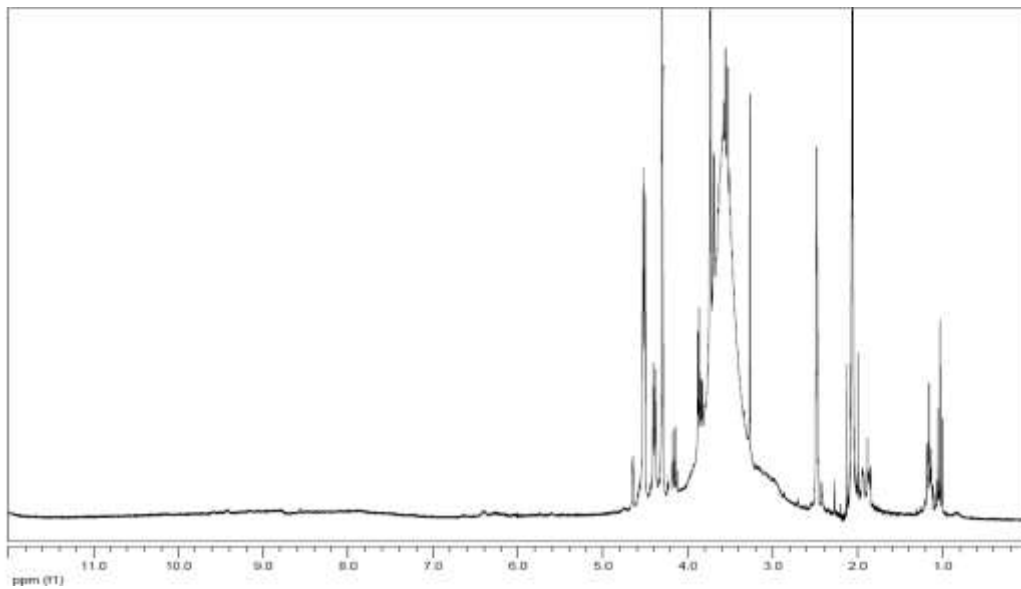


Şekil 5.7. L'H<sub>2</sub> Bileşiğinin Mass (FAB) Spektrumu

$^1\text{H}$  NMR tekniğiyle alınan spektrumda alifatik OH 6,3 ppm, köprü OH 9,8 ppm amide ait NH 8,8 ppm'de çıkmış olup  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesiyle piklerin kaybolması yapıyı karakterize etmektedir (Şekil 5.8 ve 5.9).

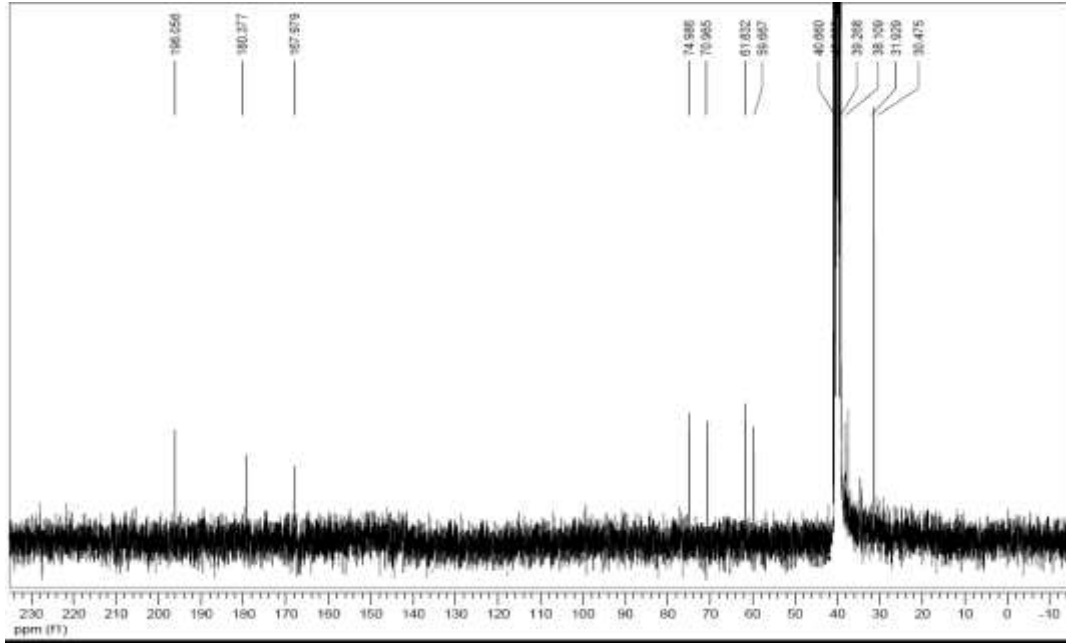


Şekil 5.8. L'H<sub>2</sub> Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 5.9. L'H<sub>2</sub> Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu  $\text{D}_2\text{O}$

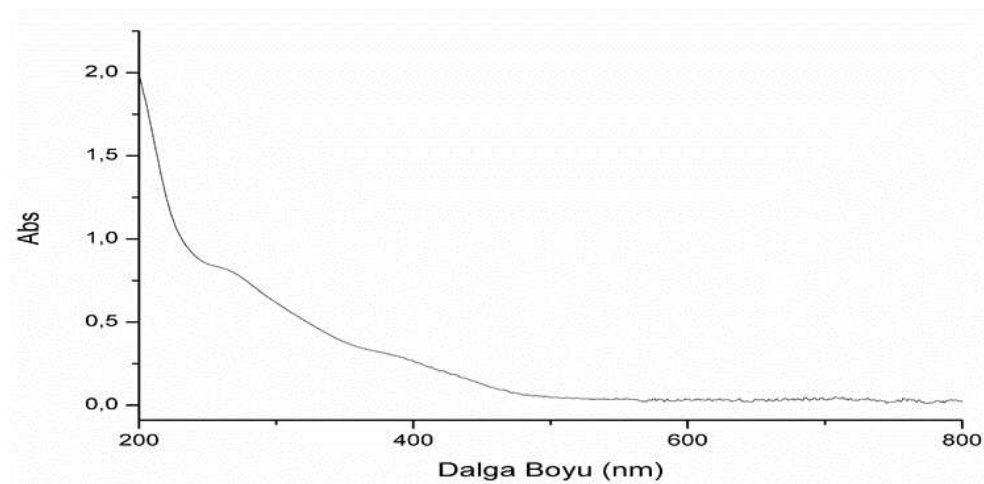
$^{13}\text{C}$  NMR tekniğiyle alınan spektrum yapıyla uyum içerisindedir. (Şekil 5.10).



Şekil 5.10. L'H<sub>2</sub> Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

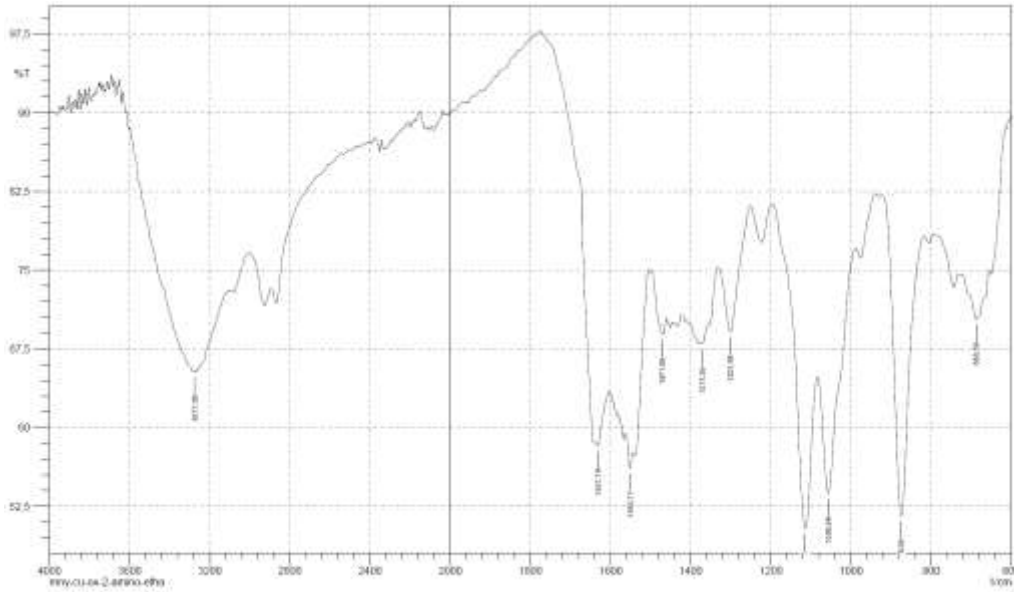
### 5.3. Cu(L'H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Kompleksi

Maddenin UV-Vis spektrumunda 200 nm'de maksimum, 265 ve 388 nm'lerde omuzlar oksimlere özgü bandlar olup yapı ile uyum içindedir (Şekil 5.11).



Şekil 5.11. Cu(L'H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Kompleksine Ait UV Spektrumu

Sentezlenen bakır kompleksi çözünürlüğü DMSO, DMF’de orta dereceli olup maddenin FTIR spektrum sonuçlarıdır (Şekil 5.12). Maddenin IR’de alınan spektrumunda amid yapısına ait  $3277\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik görülmektedir. Alifatik gruplara ait gerilmeler  $2978, 2945\text{ cm}^{-1}$ ’de kendilerini açık bir şekilde belli etmektedir. Ayrıca ester grubuna ait pikin kaybolması yapının diğer bir karakteristiği olmaktadır. Bunlara ilave olarak  $1631\text{ cm}^{-1}$ , (C=C),  $1550\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $875\text{ cm}^{-1}$  (N-O) düzlemiçi eğilme bandları vic-dioksimler için karakteristiktir.

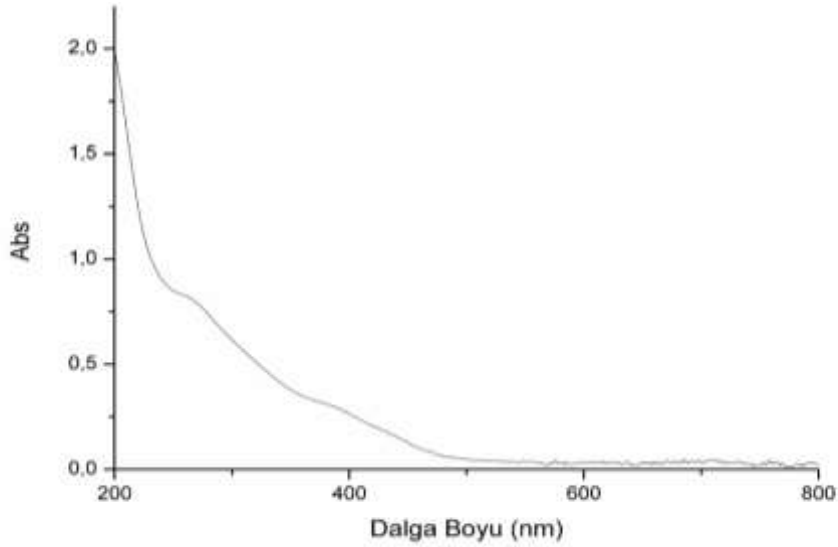


Şekil 5.12. Cu(L'H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Kompleksine Ait IR Spektrumu

#### 5.4. Ni(L'H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Kompleksi

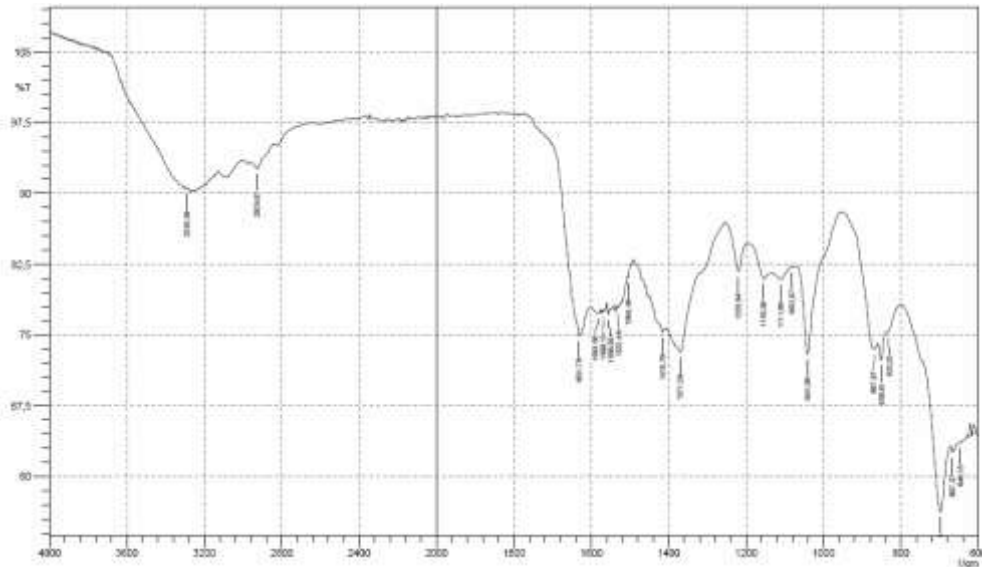
Maddenin UV-Vis spektrumunda  $201\text{ nm}$ 'de maksimum,  $258$  ve  $380\text{ nm}$ 'lerde omuzlar oksimlere özgü bandlar olup yapı ile uyum içindedir (Şekil 5.13).





Şekil 5.13. Ni(L'H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Kompleksine Ait UV Spektrumu

Sentezlenen nikel kompleksi çözünürlüğü DMSO, DMF'de orta dereceli olup maddenin FTIR spektrum sonuçlarıdır (Şekil 5.14). Maddenin IR'de alınan spektrumunda amid yapısına ait 3292 cm<sup>-1</sup>'deki pik görülmektedir. Alifatik gruplara ait gerilmeler 2978, 2929 cm<sup>-1</sup>'de kendilerini açık bir şekilde belli etmektedir. Ayrıca ester grubuna ait pikin kaybolması yapının diğer bir karakteristiği olmaktadır. Bunlara ilave olarak 1631 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1563 cm<sup>-1</sup> (C=N), 867 cm<sup>-1</sup> (N-O) düzlemiçi eğilme bandları vic-dioksimler için karakteristiktir.



Şekil 5.14. Ni(L'H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Kompleksine Ait IR Spektrumu

## KAYNAKLAR

- [1] BASOLO, F., and PEARSON, G.P., Mechanism of Inorganic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution. 2nd Ed., John Wiley& Sons, Inc., pp. 1-3, 1967.
- [2] DYSON, P.J., and SAVA, G., Metal-based Antitumour Drugs in the Post Genomic era. Dalton Transactions (16): 1929-1933, 2006.
- [3] BEKAROĞLU, Ö., Kordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fak. Yayını, İstanbul, 470 s, 1972.
- [4] CHAKRAVORTY, A., Structural Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. Coord. Chem. Rev., 13: 1-46, 1974.
- [5] CANDLIN, J.P., TAYLOR, K.A. and THOMPSON, D.T., Reactions of Transition Metal complexes. Elsevier, Amsterdam, Library of Congress Catalog Card No. 67-19855, 1968.
- [6] GOK, Y., and BEKAROĞLU, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New  $\alpha$ -Dioximes. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 11(7): 621-631, 1981.
- [7] HÜSEYİNZADE, A., İREZ, G., Bazı Aminogliksimlerin Ka Sabitlerinin Tayini. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, 10, 16, 1990.
- [8] BORDWELL, F.G., JI, G.Z., Equilibrium Acidities and Homolytic Bonds Dissociation Energies of the H-O Bonds in Oximes and Amidoximes. J. Org-Chem., 57, 3019, 1992.
- [9] GOK, Y., Yeni vic-dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T. Fen-Edebiyat Fak., Trabzon, 1980.
- [10] ERDİK, E., OBALI, M., YÜKSEKİŞİK, N., ÖKTEMER, A., PEKEL, T., İHSANOĞLU, E., Denel Organik Kimya, A. Ü. Yayınları, Ankara, 1987.
- [11] BRITZINGEN, H., and TITZMAN, R., Notiz Über Einige Halojenierle Aliphatische Oxime, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 85: 345, 1952.

- [12] GRUNDMAN, C., MINI, V., DEAN, J., and FROMMELD, H.D., Dicyan-di-N-oxyl, L. Ann. Chem., 687,191. Metal Complexes May Be Better Anticancer Drugs. 1982. Chem. And Eng., News April 19, 36, 1965.
- [13] SMITH, P.A.S. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, 2, New York, Benjamin, 29, 1966.
- [14] MOLLER, C.R., Chemistry of Organic Compounds, 3rd. Edition, Philadelphia, W. B. Saunders Company, 1966.
- [15] NESMEYANOV, A.N., NESMEYANOV, N.A., Fundamentals of Organic Chemistry, 2, Moscow 166, 1974.
- [16] BEKAROĞLU, Ö., Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı 2(1): 41-50, 1990.
- [17] ERTAŞ, M., KORAY, R., BEKAROĞLU, Ö., A Novel Dithioferrocenophone with a vic-Dioxime Moiety in the Bridging Chain. J. Of Organometallic Chem., 319, 197-199, 1987.
- [18] ERTAŞ, M., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Novel [10] Ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and Its Ni(II) Complexes. J. Of Organometallic Chem., 335, 105-108, 1987.
- [19] GÖK, Y., Yeni  $\alpha$ -Dioksimlerin Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 1981.
- [20] CHAKRAVORTY, A., Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes. Coord. Chem. Rev., 13, 1-46, 1974.
- [21] CHAKRAVORTY, A., Coordination Chemistry, Rev. 13, 1, 1974.
- [22] TÜZÜN, C., Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı, S. 331, Palme Yayıncılık, Ankara, 1999.
- [23] FESENDEN, R.J., and FESENDEN. J.S., Organik Kimya Çözümleri. Çev. Ed., 1993.
- [24] UYAR, T., Güneş Kitabevi, Ankara, 230s.
- [25] SERİN, S., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino)-İmidazoline. Z. Andrg. Allg. Chem., 496,197, 1983.
- [26] MEYER, R.J., ERICH PIETSCH, E.H., KOTOWSKI, A., Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie, Nickel. Teil C Lieferung, 2, 57, 1969.

- [27] İREZ, G., BEKAROĞLU, Ö., The Synthesis and Complex Formation of some New Substituted Amino and Diaminoglyoxime. Synth.React. İnorg. Met.-Org. Chem., 13(6), 781, 1983.
- [28] UNGNADE, H.E., and KISSINGER, L.W., Structure and Physical Properties of Glyoximes. Tetrahedron, 19(1): 235-248, 1963.
- [29] KEENEY, M.E., ASARE, K.O., Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. CoordinationChemistry Reviews, 59, 141, 1984.
- [30] KARATAŞ, İ., İREZ, G., SEZGİN, M., UÇAN, H.İ., BEDÜK, A.D., The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and their Polymeric Metal Complexes. Synth. React. İnorg. Met.-Org. Chem., 21, 1031, 1991.
- [31] UNGNADE, H.E., and KISSINGER, L.W., Structure and Physical Properties of Glyoximes. Tetrahedron, 19(1): 235-248, 1963.
- [32] TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of some Organometalic Compounds of 1, 2 - Acenphthylenedionedioxime and Comparison with B12 Model Compounds. Synth. React. İnorg. Met.-Org. Chem., 13 (6), 667, 1983.

## ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Eskişehir’de doğdu. İlköğrenimini burada tamamladıktan sonra 2002 yılında Eskişehir Cumhuriyet Lisesi’nden mezun oldu. 2003 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2007 yılında lisans öğrenimini başarı ile tamamladı ve aynı yıl yedek subay olarak askerlik görevine başladı. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nün gerekli gördüğü şartları sağlayarak Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Bilim dalında yüksek lisans öğrenimine başlayan Mutlu ÜNÜGÜR aynı zamanda Sakarya ilinde özel bir şirkette sorumlu yönetici olarak çalışmaktadır.