

## Hidrazon Grubu Taşıyan *vic*-Dioksim Türevlerinin ve Onların Metal Komplekslerinin Sentezi ve Spektrofotometrik İncelemesi

Nursabah SARIKAVAKLI<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, hidrazon ve *vic*-dioksim grubu içeren; (*IZ,2E*)-N'-[(*IZ*)-(4-bromofenil)metilen]-2-(hidroksiimino)etanhidroksimhidrazid, L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, (*IZ,2E*)-N'-[(*IZ*)-(2-klorofenil)metilen]-2-(hidroksiimino)etanhidroksimhidrazid, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, (*IZ,2E*)-N'-[(*IZ*)-(3-klorofenil)metilen]-2-(hidroksiimino)etanhidroksimhidrazid, L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> hidrazonoksim türevleri elde edilmiştir. Bu hidrazonoksim bileşikleri [(*IZ,2E*)-2-(hidroksiimino)etanhidroksimhidrazid]'in aldehit ve ketonlarla verdiği kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen hidrazonoksim türevlerinin nikel(II), bakır(II), kobalt(II) kompleksleri izole edildikten sonra hem ligandların hem de komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik süsseptibilite, erime noktası, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis, FT-IR, TGA-DTG ile karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** FTIR, hidrazonoksim, kompleks, NMR, *vic*-dioksim

## Synthesis and Spectrophotometrical Investigation of *vic*-Dioxim Derivatives Bearing Hydrazone Group and Their Metal Complexes

**ABSTRACT:** In this work an attempt has been to explore some important characteristics of the hydrazoneoxime derivatives bearing hydrazone and *vic*-dioxime group, which were obtained from the materials such as: (*IZ,2E*)-N'-[(*IZ*)-(4-bromophenyl)methylene]-2-(hydroxyimino)ethanehydroximohydrazide, L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, (*IZ,2E*)-N'-[(*IZ*)-(2-chlorophenyl)methylene]-2-(hydroxyimino)ethanehydroximohydrazide, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, (*IZ,2E*)-N'-[(*IZ*)-(3-chlorophenyl)methylene]-2-(hydroxyimino)ethanehydroximohydrazide, L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>. All these hydrazoneoxime compounds were synthesized in terms of the reaction condensation of GH<sub>2</sub> [(*IZ,2E*)-2-(hydroxyimino)ethanehydroximohydrazide] with aldehydes and ketones. It has been found that some of complexes; e.g. nickel(II), copper(II), cobalt(II) from the hydrazone-oxime derivatives have been isolated, and the structures of both ligands and complexes were characterized by various techniques; by elemental analysis, magnetic susceptibility, melting point, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis, FT-IR and TGA-DTG.

**Keywords:** FTIR, hydrazoneoxime, complex, NMR, *vic*-dioxime

<sup>1</sup> Nursabah SARIKAVAKLI (0000-0002-9359-7672), Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Aydın, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Nursabah SARIKAVAKLI, nsarikavakli@adu.edu.tr

## GİRİŞ

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayide kullanım oranının ve alanının günden güne artması; son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması, oksimlerin önemini arttırmış ve özellikle *vic*-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Vitamin B<sub>12</sub> ve bitkilerin klorofil renk maddesinin *vic*-dioksim komplekslerine benzerliğinden dolayı, bu komplekslerin biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, oksimlerin önemini bir kat daha arttırmıştır (Chakravorty, 1974). Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve *vic*-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Oksimler geçiş metallere çoğu ile sağlam kompleksler verirler ve bu komplekslerinde metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden değişik şekillerde koordinasyon bağı yaparlar (Wilkinson et al., 1987).

Hidrazinlerin aldehit ve ketonlarla hidrazid hidrazon yapısında bileşikler verdikleri, bunlardan özellikle izonikotinik asit hidrazidinden (izoniazid) hidrazid hidrazon yapısında birçok türevin hazırlanmış olduğu bilinmektedir. Hidrazonlar eser metal iyonlarının spektrofotometrik ve fluorometrik açıklanmasında şelat ligandlar olarak kullanılmaktadır (Galiano-Roth et al., 1988; Herac et al., 1991).

Hidrazinler, hidrazonlar ve mono- ve di- oksimler üzerine çalışmalar oldukça fazladır. Ancak, hidrazinlerin *vic*-dioksimlerle türevlerinin literatür de çok az sayıda yer aldığı görülmüştür.

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

Bu çalışmada ilk olarak, *anti*-glioksimhidrazin (GH<sub>2</sub>), *anti*-kloroglioksim'in alkol: su karışımında (4:1) ve -10 °C sıcaklıkta hidrazinyum hidroksit ile reaksiyonu literatüre göre yapılmıştır (Sarıkavaklı and İrez, 2005). Hidrazon grubu taşıyan *vic*-dioksim türevi ligandlar ise, GH<sub>2</sub>'nin 4-bromobenzaldehit,

2-klorobenzaldehit ve 3-klorobenzaldehit ile verdiği kondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu ligandların kompleksleri, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal tuzları kullanılarak elde edilmiştir. Bu yeni *vic*-dioksim ligandlarının ve metal komplekslerinin yapıları; elementel analiz, UV-Vis, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR spektroskopik ve termogravimetrik analiz TGA-DTG teknikleri ile aydınlatılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

### Kullanılan Cihazlar

Ligandların ve komplekslerin yapılarının ve özelliklerinin aydınlatılmasında; İnfrared Spektrofotometri: IR Spectra (Varian 900 MHz spectrometer), KBr Pallet, Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometri (NMR:400 MHz (DMSO)), Elektronik Absorbsiyon Spektrumu (Shimadzu UV-1601 Spektrofotometri), Elementel Analiz (CHNS) (LECO 932), Erime Noktası Tayin Cihazı (Büchi SMP-20), pH (Orion Expandable Ion Analyzer EA 94), Magnetik Susseptibilite Cihazı (Model MKI) ve Hg[Co(SCN)<sub>4</sub>] standart, Termogravimetrik Analiz (Shimadzu TG-50), ve Molar İletkenlik (CMD 750WPA) kullanılmıştır.

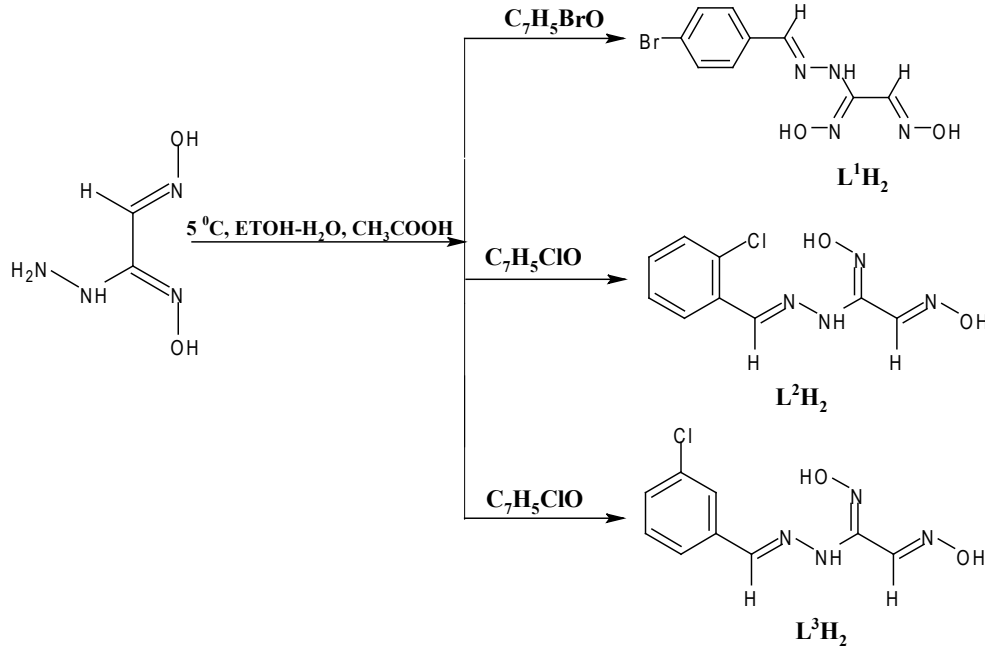
### Ligandların Sentezi

Bu çalışmada *anti*-kloroglioksimin, -5 °C'de bazik ortamda hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu *anti*-glioksimhidrazin, [(*1Z,2E*)-2-(hidroksiimino) etanhidroksi hidrazid] (GH<sub>2</sub>) sentezlendi ve bu maddenin alkol-su sisteminde, 0-5 °C ve 1:1 oranında bazı aldehit ve ketonlarla reaksiyonu sonucunda hidrazon grubu taşıyan *vic*-dioksim türevleri elde edildi (Sarıkavaklı and İrez, 2005). Literatürde rastlanmayan bu glioksimhidrazon bileşiklerinin [L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>], [L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>], [L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>] kimyasal formülleri Şekil 1'de verilmiştir.

**[L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>], [L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>], [L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>] sentezi:** [(*1Z,2E*)-2-(hidroksiimino)etanhidroksihidrazid] (GH<sub>2</sub>) (1.18 g, 10 mmol) etanoldeki çözeltisi ve CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi iyice karıştırıldı. Bu çözelti üzerine, stokiyometrik oranda etanolde çözülmüş olan 4-bromobenzaldehit (1.85 g, 10 mmol), 2-klorobenzaldehit (1.40 g, 10 mmol) ve 3-klorobenzaldehit (1.40 g, 10 mmol) ilave edildi. İlave

işlemi tamamlandıktan sonra oda şartlarında 30 dakika daha karıştırıldı. Çöken bu maddeler süzülde, su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen maddeler etanol-su karışımı kullanılarak tekrar kristallendirildi.

Sentezlenen bu maddeler; etanol, aseton, pridin, DMF ve DMSO'de çözünmektedir.



Şekil 1. Ligandların (L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) kimyasal formülleri

**[L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>]:** Verim; 2.05 g (% 72.0). e.n: 150 °C, renk: sarı. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: Hesaplanan: C, 37.89, H, 3.16, N, 19.65. Bulunan: C, 37.82, H, 3.11, N, 19.58. IR değerleri, (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3440  $\nu$  (N-H), 3310  $\nu$  (OH), 2990  $\nu$  (C-H)<sub>Arom</sub>, 1610  $\nu$  (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1540  $\nu$  (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 1000  $\nu$  (NO). <sup>13</sup>C-NMR Değerleri: (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm): 154.2 (N-NH-C=N-OH), 134.7 (C-CH=N-OH), 158.5 (-CH=N-NH), 131.4–124.6 (Ar-C). <sup>1</sup>H-NMR Değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm):  $\delta$ , 10.75 (s, 1H, N-NH), 10.68–11.44 (s, 2H, OH), 7.36–8.06 (s, 1H, CH=NOH), 6.88–7.38 (m, 4H, Ar-H), 9.21 (s, 1H, -CH=N-NH).

**[L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]:** Verim; 1.64 g (% 68), e.n: 120 °C, renk: krem. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: Hesaplanan: C, 44.91, H, 3.74, N, 23.29. Bulunan: C, 44.31, H, 3.9, N, 23.24. IR değerleri (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3430  $\nu$  (N-H), 3320  $\nu$  (OH), 2980  $\nu$  (C-H)<sub>Arom</sub>, 1630  $\nu$  (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1590  $\nu$  (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 995  $\nu$  (NO). <sup>13</sup>C-NMR Değerleri: (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm):

154.7 (N-NH-C=N-OH), 134.9 (C-CH=N-OH), 159.6 (-CH=N-NH), 134.4–127.5 (Ar-C). <sup>1</sup>H-NMR Değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm):  $\delta$ , 10.75 (s, 1H, N-NH), 10.29–11.52 (s, 2H, OH), 7.38–8.03 (s, 1H, CH=NOH), 7.39–7.70 (m, 4H, Ar-H), 9.33 (s, 1H, -CH=N-NH).

**[L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>]:** Verim; 1.66 g (% 67), e.n: 125 °C, renk: krem. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: Hesaplanan: C, 44.91, H, 3.74, N, 23.29. Bulunan: C, 44.32, H, 3.68, N, 23.24. IR değerleri: (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3430  $\nu$  (N-H), 3320  $\nu$  (OH), 2980  $\nu$  (C-H)<sub>Arom</sub>, 1630  $\nu$  (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1590  $\nu$  (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 995  $\nu$  (NO). <sup>13</sup>C-NMR Değerleri: (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  ppm.): 154.7 (N-NH-C=N-OH), 134.7 (C-CH=N-OH), 159.6 (-CH=N-NH), 134.4–127.5 (Ar-C). <sup>1</sup>H-NMR Değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm):  $\delta$ , 10.75 (s, 1H, N-NH), 10.29–11.52 (s, 2H, OH), 7.38–8.03 (s, 1H, CH=NOH), 7.39–7.70 (m, 4H, Ar-H), 9.33 (s, 1H, -CH=N-NH).

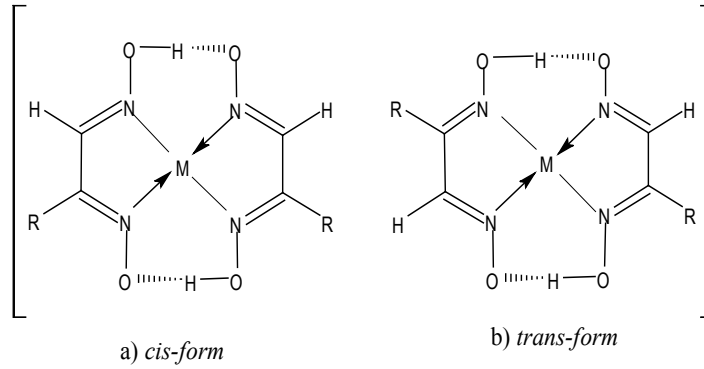
## Komplekslerin Sentezi

### Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri

100 mL'lik üç behere [(0.570 g, 2.0 mmol ( $L^1H_2$ )) (0.481 g, 2.0 mmol ( $L^2H_2$ )) (0.481 g, 2.0 mmol ( $L^3H_2$ ))] ligandları alındı. Oda sıcaklığındaki 30 mL mutlak alkolde çözüldü. 100 mL'lik üç ayrı behere sırasıyla  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.238 g, 1.0 mmol),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (0.170 g, 1.0 mmol),  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.238 g, 1.0 mmol) alındı ve 10 mL saf suda çözüldü. Mutlak alkolde çözülen ligand damla damla Ni(II), Cu(II) ve Co(II) tuzlarına eklendi. 0.1 N NaOH çözeltisi hazırlandı ve çözeltilerin pH'sı 6 olana kadar hazırlanan bu NaOH

çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu çözeltiler 2 saat manyetik karıştırıcı üzerinde 80 °C'deki sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra 4-5 saat daha 50 °C'deki su banyosunda bekletildi. Su banyosunda çöken bu bileşikler süzüldü ve sıcak su ile yıkandıktan sonra oda koşullarında kurutuldu (Şekil 2 ve 3).

**[Ni( $L^1H_2$ )<sub>2</sub>]**: Verim: 0.464 g (%74.0), e.n.: >360 °C, renk: koyu kırmızı.  $C_{18}H_{16}Br_2N_8O_4Ni$ : Hesaplanan: C, 34.50, H, 2.55, N, 17.86. Bulunan: C, 34.41, H, 2.47, N, 17.80. IR Değerleri (KBr,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 3420  $\nu$  (N-H), 2975  $\nu$  (C-H)<sub>Arom</sub>, 2310  $\nu$  (O...H-O), 1545  $\nu$  (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1590  $\nu$  (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 970  $\nu$  (N-O).



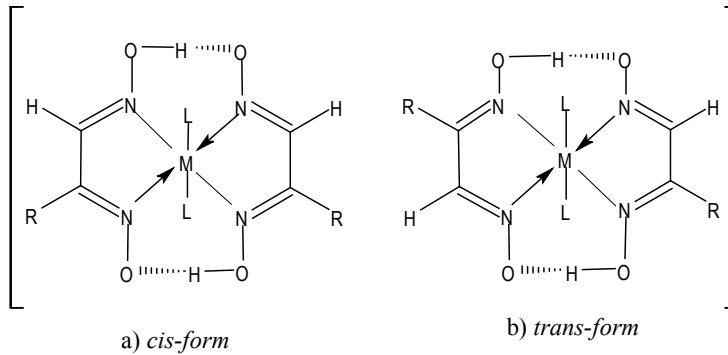
R:  $C_6H_5Br-C(NNH)-$

M: Ni(II), Cu(II)

Şekil 2. Ligandların Ni(II), Cu(II) kompleksleri

**[Cu( $L^1H_2$ )<sub>2</sub>]**: Verim: 0.436 g (%69.0), e.n.: 350 °C, renk: kızıl kahve.  $C_{18}H_{16}Br_2N_8O_4Cu$ : Hesaplanan: C, 34.20, H, 2.53, N, 17.74. Bulunan: C, 34.35, H, 2.58, N,

17.68. IR Değerleri (KBr,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 3430  $\nu$  (N-H), 2960  $\nu$  (C-H)<sub>Arom</sub>, 2200  $\nu$  (O...H-O), 1540  $\nu$  (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1595  $\nu$  (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 980  $\nu$  (N-O).



R:  $C_6H_5Cl-C(NNH)-$

M: Co(II), L:  $H_2O$

Şekil 3. Ligandların Co(II) kompleksleri

**[Co(L<sup>1</sup>H)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O:** Verim: 0.471 g (%71.0), e.n.:>360 °C, renk: koyu kahve. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Co: Hesaplanan: C, 32.58, H, 2.41, N, 16.89. Bulunan: C, 32.51, H, 2.48, N, 16.84. IR Değerleri (KBr, ν cm<sup>-1</sup>): 3340 ν (N–H), 2980 ν (C–H)<sub>Arom</sub>, 2310 ν (O...H–O), 1545 ν (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1595 ν (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 995 ν (N–O).

**[Ni(L<sup>2</sup>H)<sub>2</sub>]:** Verim; 0.404 g (%75.0), e.n >350 °C, renk: kırmızı. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Ni: Hesaplanan: C, 40.15, H, 2.97, N, 20.82. Bulunan: C, 40.08, H, 2.92, N, 20.76. IR Değerleri (KBr, ν cm<sup>-1</sup>): 3350 ν (N–H), 2970 ν (C–H)<sub>Arom</sub>, 2310 ν (O...H–O), 1595 ν (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1640 ν (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 990 ν (N–O).

**[Cu(L<sup>2</sup>H)<sub>2</sub>]:** Verim; 0.364 g (%67.0), e.n.:>350 °C, renk: kızıl kahve. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu: Hesaplanan: C, 39.82, H, 2.95, N, 20.65. Bulunan: C, 39.76, H, 2.89, N, 20.57. IR Değerleri (KBr, ν cm<sup>-1</sup>): 3440 ν (N–H), 2960 ν (C–H)<sub>Arom</sub>, 2220 ν (O...H–O), 1560 ν (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1600 ν (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 995 ν (N–O).

**[Co(L<sup>2</sup>H)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O:** Verim; 0.413 g (%72.0), e.n.:>350 °C, renk: koyu kahve. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Co: Hesaplanan: C, 37.63, H, 3.84, N, 19.51. Bulunan: C, 37.37, H, 3.78, N, 19.48. IR Değerleri (KBr, ν cm<sup>-1</sup>): 3420 ν(N–H), 2995 ν (C–H)<sub>Arom</sub>, 2315 ν (O...H–O), 1540 ν (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1600 ν (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 980 ν (N–O).

**[Ni(L<sup>3</sup>H)<sub>2</sub>]:** Verim; 0.371 g (% 69.0). e.n.:>350 °C, renk: kızıl kahve. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Ni: Hesaplanan: C, 37.63, H, 3.48, N, 19.50. Bulunan: C, 37.57, H, 3.43, N, 19.43. IR Değerleri (KBr, ν cm<sup>-1</sup>): 3350 ν (N–H), 2975 ν(C–H)<sub>Arom</sub>, 2310 ν(O...H–O), 1595 ν(C=N)<sub>Oksim</sub>, 1640 ν (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 990 ν (N–O).

**[Cu(L<sup>3</sup>H)<sub>2</sub>]:** Verim; 0.380 g (%70.0), e.n.:>350 °C, renk: koyu kahve. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu: Hesaplanan: C, 37.63, H, 3.84, N, 19.51. Bulunan: C, 37.27, H, 3.78, N, 19.30. IR Değerleri (KBr, ν cm<sup>-1</sup>): 3440 ν (N–H), 2960 ν (C–H)<sub>Arom</sub>, 2220 ν (O...H–O), 1560 ν (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1600 ν (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 995 ν (N–O).

**[Co(L<sup>3</sup>H)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O):** Verim; 0.408 g (%71.0), e.n.:>350 °C, renk: koyu kahve. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Co: Hesaplanan: C, 37.63, H, 3.48, N, 19.50. Bulunan: C, 37.57, H, 3.41, N, 19.41. IR Değerleri (KBr, ν cm<sup>-1</sup>): 3420 ν (N–H), 2990 ν (C–H)<sub>Arom</sub>, 2315 ν (O...H–O), 1540 ν (C=N)<sub>Oksim</sub>, 1600 ν (C=N)<sub>Hidrazon</sub>, 980 ν (N–O).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, kloralhidrat ile hidroksilamin-hidroklorür'ün literatürde belirtilen metoda göre reaksiyona girmesi ile *amphi*-kloroglioksım elde edildikten sonra bu maddenin derişik HCl asidi ile muamele edilmesi ile *anti*-kloroglioksım sentezlendi (Karadeniz ve Bekaroğlu 1983). *anti*-kloroglioksımın -5 °C'de bazik ortamda alkol-su (4:1) sisteminde hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu ise *anti*-glioksımhidrazin (GH<sub>2</sub>) sentezlendi (Sarıkavaklı and İrez, 2005). GH<sub>2</sub>'nin CH<sub>3</sub>COOH'li ve alkol-su (1:1) sisteminde bazı aldehit ve ketonlarla reaksiyonu sonucunda L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub> ve L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> ligandları sentezlenerek bu ligandların her birinin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları ile vermiş oldukları kompleksleri elde edildi.

Ligand içinde asimetri nedeniyle komplekslerin *anti*- ve *amphi*- olmak üzere iki formu beklenir. Genellikle hidrazonoksım konfigürasyonlarında *anti*-formu *amphi*- formuna nazaran daha düşük enerjili yani daha kararlıdır. Aynı zamanda *anti*- formlarının erime noktası *amphi*- formuna nazaran daha yüksektir. Elde edilen *anti*- yapısındaki bu ligandlarda (L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub> ve L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) metal-ligand oranı 1:1'den büyük olmaya başladığı andan itibaren yeşil renkli kompleksin önce açık kahverengiye, oranın 1:2 olduğunda da kırmızıya döndüğü görülmektedir. Reaksiyon ortamı sulu olduğu zaman *amphi*-'nin *anti*-'ye dönmesi uzun sürmekte ancak reaksiyon ortamı alkol olduğu zaman dönüşüm hem kolay hem de kısa sürede olmaktadır. Bu iki formun birbirlerine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine kolaylıkla dönüşebilmektedirler. Düşük enerjili olan *anti*-formuna dönüşüm genellikle hakim ise de, bunun istisnaları da vardır.

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler katı halde olduklarından, IR spektrumları KBr ile çözülerek kaydedilmiştir. Buyenihidrazon-oksım(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>,L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>veL<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) bileşiklerine ait IR spektrumları incelendiğinde, sırasıyla 3310 cm<sup>-1</sup>; 3320 ve 3320 cm<sup>-1</sup> arasında O-H gerilme titreşimini, 1610 cm<sup>-1</sup>; 1630 cm<sup>-1</sup>; 1630 cm<sup>-1</sup>ve 1540 cm<sup>-1</sup>; 1590 cm<sup>-1</sup>; 1590cm<sup>-1</sup> sırasıyla karakteristik C=N<sub>Oksim</sub> ve C=N<sub>Hidrazon</sub> bandları görülmektedir. N-H gerilme titreşimleri 3440 cm<sup>-1</sup>; 3430 cm<sup>-1</sup>; 3430 cm<sup>-1</sup> ve N-O gerilme titreşimleri 1000 cm<sup>-1</sup>; 995 cm<sup>-1</sup> ve 995 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. Ayrıca ligandlara ait aromatik CH gerilme titreşimleri 2990 cm<sup>-1</sup>; 2980 cm<sup>-1</sup> ve 2980 cm<sup>-1</sup> de görülmüştür (Karataş et al., 1991; Özcan et al., 2001;

Güp and Bedük 2002; Canpolat and Kaya 2004; Ozkan et al., 2005). Sentezlenen hidrazonoksim komplekslerinin IR spektrum değerleri incelendiğinde, ligandların spektrumun da gözlenmeyen OH...O molekül içi hidrojen bağlarına ait gerilme titreşimlerinin  $L^1H_2$  kompleksleri için,  $2310\text{ cm}^{-1}$ ;  $2200\text{ cm}^{-1}$ ;  $2310\text{ cm}^{-1}$ ,  $L^2H_2$  kompleksleri için,  $2310\text{ cm}^{-1}$ ;  $2220\text{ cm}^{-1}$ ;  $2315\text{ cm}^{-1}$  ve  $L^3H_2$  kompleksleri için,  $2310\text{ cm}^{-1}$ ;  $2220\text{ cm}^{-1}$ ;  $2315\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde,  $L^1H_2$  kompleksleri için, N-H,  $C=N_{\text{Oksim}}$ ,  $C=N_{\text{Hidrazon}}$ , N-O gruplarına ait titreşim absorpsiyon bandları ise sırasıyla  $3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $3430\text{ cm}^{-1}$ ,  $3340\text{ cm}^{-1}$ ;  $1545\text{ cm}^{-1}$ ,  $1540\text{ cm}^{-1}$ ,  $1545\text{ cm}^{-1}$ ;  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $1595\text{ cm}^{-1}$ ;  $970\text{ cm}^{-1}$ ,  $980\text{ cm}^{-1}$ ,  $995\text{ cm}^{-1}$ ,  $L^2H_2$  kompleksleri için,  $3350\text{ cm}^{-1}$ ,  $3440\text{ cm}^{-1}$ ,  $3420\text{ cm}^{-1}$ ;  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $1560\text{ cm}^{-1}$ ,  $1540\text{ cm}^{-1}$ ;  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ;  $990\text{ cm}^{-1}$ ,  $995\text{ cm}^{-1}$ ,  $980\text{ cm}^{-1}$ , ve  $L^3H_2$  kompleksleri için,  $3350\text{ cm}^{-1}$ ,  $3440\text{ cm}^{-1}$ ,  $3420\text{ cm}^{-1}$ ;  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $1560\text{ cm}^{-1}$ ,  $1540\text{ cm}^{-1}$ ;  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ;  $990\text{ cm}^{-1}$ ,  $995\text{ cm}^{-1}$ ,  $980\text{ cm}^{-1}$ , değerleri arasında olduğu görülmektedir. Ligandlarda gözlenen OH grubuna ait gerilme titreşimlerinin kaybolması ve komplekslerde ortaya çıkan OH...O'a ait zayıf deformasyon bandları *vic*-dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik bandlardır. Ligandlarda  $3440$ ,  $3430$  ve  $3430\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen N-H pikinin komplekslerde de gözlenmesi N-H protonlarının ayrılmadığını ve  $1610\text{ cm}^{-1}$ ;  $1630\text{ cm}^{-1}$ ;  $1630\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $(C=N)_{\text{Oksim}}$  grubuna ait pikin komplekslerde daha düşük alana kayması, metalin oksim azotu üzerinden N,N şelatı oluşturduğunu göstermektedir. Bu değerler benzer kompleksler için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Karataş ve Uçan, 1998; Gürsoy et al., 2000; Kurtoğlu and Serin, 2002; Sarikavakli and İrez, 2005). Elementel analiz ve IR spektrumları incelendiğinde, komplekslerin tek çekirdekli oldukları görülmektedir. Komplekslerin metal-ligand oranı 1:2 olup, kare düzlem bir yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır. Mononükleer bu kompleksler N,N' atomları üzerinden koordinasyona girerek, *vic*-dioksim komplekslerinin karakteristik özelliklerini gösterirler. Komplekslerde iki oksim grubu arasında, birer protonun kopması sonucu hidrojen köprüsü (O...H O) oluştuğu görülmüştür (Ertaş et al., 1987).

Ligandların  $^1H$ -NMR spektrumları incelendiğinde karakteristik  $=N-OH$  grupları sırasıyla  $10.68-11.44\text{ ppm}$ ;  $10.29-11.52\text{ ppm}$  ve  $10.29-11.52$  de iki tane singlet rezonansın gözlenmesi bileşiğin *anti*-formunda olduğunu gösterir (Ertaş et al., 1987). Oksim ve hidrazon  $HC=N$  grubu protonlarına ait pikler

sırasıyla  $7.36-8.06\text{ ppm}$ ;  $7.38-8.03\text{ ppm}$ ; ve  $7.38-8.03\text{ ppm}$ ; de singlet olarak gözlenmiştir. Bileşiklerdeki aromatik halkaya ait protonlar disubstitue fenil halkası protonları için beklendiği gibi sırasıyla  $6.88-7.38\text{ ppm}$ ;  $7.39-7.70\text{ ppm}$  ve  $7.39-7.70\text{ ppm}$  de dört hidrojenlik multipl olarak rezonans oluşmuştur (Güp and Bedük 2002; Canpolat et al., 2004). Genellikle, substitüe olmayan *vic*-dioksimlerin metal komplekslerinin çözünürlüklerinin az oluşu ya da olmayışı bu bileşiklerin gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. Bu sebeple elde edilen komplekslerin yapı aydınlatılmasında  $^1H$ -NMR spektroskopisinden yararlanılamamıştır.

Ligandların  $^{13}C$ NMR değerleri incelendiğinde N-NH-C=N-OH grubuna ait  $154.2$ ,  $154.7$  ve  $154.7\text{ ppm}$  de ve C-CH=N-OH ise  $134.7$ ,  $134.9$  ve  $134.9\text{ ppm}$  de iki farklı sinyal vermesi asimetric substitüe *vic*-dioksim ligandının *anti*- formunda olduğunu göstermektedir. Ligandlara ait  $-CH=N-NH$  sinyaller ise  $158,5$ ,  $159,6$ ,  $159,6\text{ ppm}$  civarında görülmektedir. Aromatik karbon (Ar-C) ait sinyaller ise  $131.4-124.6$ ;  $134.4-127.5$ ;  $134.4-127.5\text{ ppm}$  civarında iki farklı sinyal olarak görülmektedir (Durmuş et al., 2004; Canpolat and Kaya, 2004; Kurtoğlu et al., 2008). Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin çözünürlüklerinin az olması ve bozunma noktalarının çok yüksek olması, bu komplekslerin iç kompleksler halinde olduğunu göstermektedir. Elementel analiz, IR,  $^{13}C$ -NMR,  $^1H$ -NMR değerleri incelendiğinde sentezlenen ligandların ve komplekslerinin yapıları Şekil 1., Şekil 2. ve Şekil 3.'de verildiği gibi olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu bileşiklerin termal davranışları (TGA-DTG) incelendiğinde literatürdeki benzer bileşiklerle yaklaşık değerler gösterdiği ve termal kararlı maddeler sınıfında yer alacağı görülmüştür (Saleh et al., 2003; Canpolat et al., 2005). Ligandların Ni(II) ve Cu(II) komplekslerin de,  $25-350\text{ }^\circ\text{C}$  kadar termal kararlılık gösterdikleri ancak  $350-550\text{ }^\circ\text{C}$  arasında orijinal kütlelerin büyük bir kısmını kaybederek bozunduğu ve NiO ve CuO kalıntılarını bıraktıkları gözlenmiştir. Co(II) komplekslerin de ise; muhtemel bozunma iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada  $45-101\text{ }^\circ\text{C}$  arasında kompleks yapıya bağlı olan 2 mol  $H_2O$  bozularak ortamdan uzaklaştığı ve bu kütle kayıplarının metale koordine olmuş su ve serbest ligandlardan kaynaklanabileceği öngörülmektedir. İkinci aşamada ise orijinal kütlelerin büyük bir kısmının CoO kalıntısını bırakarak bozunduğu görülmektedir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Koordinasyon bileşiklerinin TGA-DTG değerleri

| Bileşikler   | Sıcaklık Aralığı (°C)        | (°C) % Hesap. (Bul.)       | Değişim   | Kalıntı (NiO,CuO, CoO)                    |
|--|------------------------------|----------------------------|---|---|
| $[Ni(L^1H_2)_2]$                                     | 25-175<br>175-350<br>350-550 | 88.04(87.98)               | Termal Kararlılık   | NiO                                       |
| $[Cu(L^1H_2)_2]$                                     | 0-175<br>175-350<br>350-550  | 87.32(87.25)               | Termal Kararlılık   | CuO                                       |
| $Co(L^1H)_2 \cdot 2H_2O$                             | 45-101<br>101-350<br>350-560 | 5.58(5.53)<br>88.04(87.98) | 2H <sub>2</sub> O<br>Molekülünün Kaybı ve Termal Kararlılık | $[Co(L^1H)_2]$<br>CoO                     |
| $[Ni(L^2H_2)_2]$<br>$[Ni(L^3H_2)_2]$                 | 0-155<br>155-350<br>350-560  | 86.06(86.00)               | Termal Kararlılık   | NiO                                       |
| $[Cu(L^2H_2)_2]$<br>$[Cu(L^3H_2)_2]$                 | 0-155<br>155-350<br>350-560  | 85.35(85.29)               | Termal Kararlılık   | CuO                                       |
| $Co(L^2H)_2 \cdot 2H_2O$<br>$Co(L^3H)_2 \cdot 2H_2O$ | 45-107<br>107-360<br>360-570 | 6.27(6.21)<br>86.06(86.00) | 2H <sub>2</sub> O<br>Molekülünün Kaybı ve Termal Kararlılık | $[Co(L^2H)_2]$ ,<br>$[Co(L^3H)_2]$<br>CoO |

Sentezlenen hidrazonoksim komplekslerinin elektronik spektrumları oda sıcaklığında,  $10^{-3}$  M konsantrasyonda DMSO içerisinde kaydedilmiştir. Ligandların ve bu ligandların metal komplekslerinin UV-Vis spektrumunda, 254 ve 765 nm arasında 2 veya 3 absorpsiyon bandı görülmektedir. Komplekslerde, 645-698 nm aralığındaki düşük yoğunluklu bantlar, metal iyonlarının  $d \rightarrow d$  geçişleriyle tutarlıdır. *vic*-dioksim ligandlarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen UV-Vis. pikleri ise 284 ve 332 nm'de gözlenmiştir.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait piklerin, uzun dalga boyuna kayması *vic*-dioksim komplekslerinin oluşumunu kanıtlamaktadır. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin elektronik absorpsiyon bandları ise 707 ve 758 nm'de görülmekte ve Ni(II) kompleksleri için  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ ; Cu(II) kompleksleri için  $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g(G)$ ; Co(II) kompleksleri için ise  $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g(G)$  bulundu ve bunlar kare düzlem yapıya sahip olan komplekslerle uyumludur (Canpolat et al., 2004; Kurtoğlu et al., 2008).

Komplekslerin manyetik süsebtibilite değerleri incelendiğinde Ni(II) kompleksleri diamanyetik özellik gösterirken, Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin ise paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Ligandların her iki metal kompleksi için ölçülen değerleri;  $L^1H_2$  için 1.62 ve 2.08 B.M.,  $L^2H_2$  için 1.77 ve 2.09 B.M. ve  $L^3H_2$  için 1.77 ve 2.09 B.M., 1 elektrona karşılık gelmektedir. Dolayısıyla her üç metal iyonunda koordinasyon bağı için kullanılan metal orbitalleri s ve p orbitalleridir. Elde edilen bu değerlerin literatür bilgileri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Selwood, 1956).

## SONUÇ

Bu çalışmada literatür de kayıtlı olmayan (*IZ,2E*)-N'-[(*IZ*)-(4-bromofenil)metilen]-2-(hidroksiimino)etanhidroksimhidrazid,  $L^1H_2$ , (*IZ,2E*)-N'-[(*IZ*)-(2-klorofenil)metilen]-2-(hidroksiimino)etanhidroksimhidrazid,  $L^2H_2$ , (*IZ,2E*)-N'-[(*IZ*)-(3-klorofenil)metilen]-2-(hidroksiimino)

etanhidroksimhidrazid,  $L^3H_2$ , hidrazonoksim türevleri ile bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), geçiş metalleri ile yaptıkları kompleksleri edildikten sonra hem ligandların hem de komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bu maddelerin spektroskopik özelliklerinin literatür

bilgileri ile örtüştüğü görülmüştür. Bununla birlikte sentezlenen bu ligandların ve komplekslerinin manyetik özellikleri ve termal davranışları incelenmiş, literatürdeki benzer bileşiklerle yaklaşık değerler gösterdiği ve termal kararlı maddeler sınıfında yer alacağı tespit edilmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasında finansal destek sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel

Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz (Proje No: FEF-12031).

## KAYNAKLAR

- Angela S, Galiano-Roth A, Collum DB, 1988.  $^6Li$  and  $^{23}Na$  NMR spectroscopic studies of metalated hydrazone cryptates. Effects of ion triplet formation on the stereochemistry of alkylation. *J. Am. Chem. Soc.*, 110: 3546-3553.
- Canpolat E, Kaya M, 2004. The synthesis and characterization of N-{2-[(1,4-dioxaspiro[4.5]-dec-2-ylmethyl)amino]ethyl}-N'-hydroxy-2-(hydroxyimino)ethanimidamide and some of its transition metal complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 57 (1): 25-32.
- Canpolat E, Kaya M, Yazıcı A, 2004. Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes with a new *vic*-dioxime (E,E)-N'-hydroxy-2-(hydroxyimino)-N-(4-[(2-phenyl-1,3-dioxolan-4yl)methyl]amino)butyl)ethanimidamide. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30(2):87-93.
- Canpolat E, Kaya M., Bakırdere E G, 2005. Synthesis and characterization of mononuclear cadmium(II) and dinuclear uranyl(VI) complexes with *vic*-dioximes. *Transition Met. Chem.*, 30:503-507.
- Chakravorty A, 1974. Structure chemistry of transition metals complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 13(1): 1-46.
- Durmuş M, Ahsen V, Luneau D, Pecaut J, 2004. Synthesis and structures of morpholine substituted new *vic*-dioxime ligand and its Ni(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta.*, 357: 588-594.
- Ertaş M, Ahsen V, Gül A, Bekaroğlu Ö, 1987. Synthesis of bis(ferrocenylamino)glyoxime and its nickel(II) complexes. *J. of Organometallic Chem.*, 333(3):383-385.
- Galiano-Roth A, Collum DB, 1988. Lithium-6 and sodium-23 NMR spectroscopic studies of metalated hydrazone cryptates. Effects of ion triplet formation on the stereochemistry of alkylation. *J. Am. Chem. Soc.*, 110: 3546-3553.
- Güp R., Bedük A D, 2002. Synthesis and characterization of complexes of Ni(II), Co(II), and Cu(II) with four 4-aminobenzoate derivatives of unsymmetrical *vic*-dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 32: 1043-1055.
- Gürsoy S, Koçak M, Cihan A, Gül A, Bekaroğlu Ö, 2000. Synthesis and complexation of a novel soluble *vic*-dioxime with hydroxyethyl pendant arms. *Transition metal chemistry*, 25 (4): 474-477.
- Herac R, Prelesnik B, Leova V, Chundak S, 1991. Transition metal complexes with hydrazides and hydrazones. IV. Structure of trans-diammine[2,3-butanedione bis(4-methoxybenzoylhydrazonato)]cobalt(III) nitrate monohydrate. *Acta Cryst.*, 47:1408-1411.
- Karadeniz K, Bekaroğlu Ö, 1983. The synthesis and complex formation of four new macrocyclic *vic*-dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13: 1029-1045.
- Karataş I, İrez G, Sezgin M, Uçan H I, Bedük A D, 1991. The synthesis of some new bis(1,2-dioximes) and their polymeric metal complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21(67): 1031-1040.
- Karataş I, Uçan H I, 1998. The synthesis of biphenylglyoxime and bis (phenylglyoxime) and their complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28(3): 383-391.
- Kurtoğlu M, Ispir E, Kurtoğlu N, Serin S, 2008. Novel *vic*-dioximes: Synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity. *Dyes and Pigments*, 77: 75-80.
- Kurtoğlu M, Serin S, 2002. Syntheses and characterization of 4-(11-chloro-3,6,9-trioxoundecyloxy) phenylamino-glyoxime and its complexes with copper(II), nickel(II), and cobalt(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 32(3): 629-637.
- Özcan E, Karapınar E, Karapınar N. 2001. The synthesis and Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), and Zn(II) complexes of two new unsymmetrical *vic*-dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(7): 1163-1174.
- Özkan E, Canpolat E, Kaya M, 2005. Synthesis of new glyoxime derivatives, characterization and investigation of their complexes with Co (II), Ni (II), and Cu (II) metals and thermal studies. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31(7): 506-510.
- Raper ES, 1985. Complexes of heterocyclic thione donors. *Coordination Chemistry Reviews*, 61:115-184.
- Saleh AA; Khalik SME, Eid MF, El-Ghamry MA, 2003. Synthesis, spectral and magnetic studies of mononuclear and binuclear Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with semicarbazone ligands derived from sulfonamide. *J. Coord. Chem.*, 56: 467-480.
- Sarikavaklı N, İrez G, 2005. Synthesis and complex formation of some novel *vic*-dioxime derivatives of hydrazones. *Turk J Chem.*, 29: 107-115.
- Selwood PW, 1956. *Magnetochemistry* Interscience Publishers Inc., 2<sup>nd</sup> ed., New York.
- Wilkinson G, Gillard RD, Cleverly Mc, eds., 1987. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, 2: 715-738.