



Bazı Hidrazo-oksım Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yasemin İPEK¹, İbrahim KARATAŞ², Önder ALICI^{3*}

*Sorumlu yazar: oolici@selcuk.edu.tr

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0002-8374-574X / kimyayasemin@gmail.com

²Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0001-7024-7568 / ikaratas@selcuk.edu.tr

³Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0001-5982-5128 / oolici@selcuk.edu.tr

Öz: Bu çalışmada, önce bifenil ile asetilklorürün reaksiyonundan 4-asetilbifenil (I), sonra, bunun izobütülnitrit ve $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ varlığında 4-izonitrozoasetildifenil (keto oksim) (II) sentezlenmiştir. Daha sonra bu 4-izonitrozoasetildifenil'in hidrazinhidrat ile reaksiyonundan 2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehit oksim (III) sentezlenmiştir. Elde edilen bu hidrazo oksimin asetaldehit, benzaldehit ve *o*-hidroksibenzaldehit ile olan kondenzasyon reaksiyonları incelenmiştir (IV, V, VI). Reaksiyon sonucu, bileşiklerin oksim grubu ile hidrazon grupları arasında halka kapanması (1,2,4-triazin yapısı) olup olmadığı araştırılmıştır. Bu bileşiklerin, Elementel Analiz, FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopi teknikleri verilerinden, halka kapanması reaksiyonu vermediği anlaşılmıştır. Ayrıca III, V ve VI nolu bileşiklerin Cu(II) ve Co(II) ile verdiği kompleksleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin metal iyonu ile etkileşerek kompleks oluşturması da halkalaşma reaksiyonu (1,2,4-triazin yapısı) vermesine yol açmamıştır.

Anahtar Kelimeler: İzonitrozo oksim (keto oksim), Hidrazo oksim, Metal kompleks

The Synthesis of Some Hydrazo Oximes Derivatives and Their Characterization

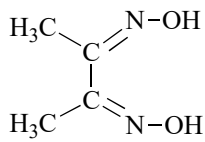
Abstract: In this study, 4-acetylbiphenyl (I) was synthesized from the reaction of biphenyl and acetyl chloride, then 4-isonitrozoacetyldiphenyl (keto oxime) (II) in the presence of its isobutyl nitrite derivative and $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Later, 2-(biphenyl)-2-hydrazonoacetaldehyde oxime (III) was synthesized from the reaction of 4-isonitrozoacetyldiphenyl with hydrazine hydrate. Compounds (IV, V, VI) were synthesized by the condensation reaction of the prepared hydrazo oxime with acetaldehyde, benzaldehyde and *o*-hydroxybenzaldehyde. As a result of the reaction, it has been investigated whether the compounds undergo a cyclization reaction (1,2,4-triazine structure) between the oxime group and the hydrazone groups. It is understood that these compounds could not give a ring closure reaction from data of elemental analysis, FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy techniques. In addition, the complexes of compounds III, V and VI with Cu (II) or Co (II) were investigated. The complex formation of these compounds by interacting with the metal ion could not cause a cyclization reaction.

Keywords: Isonitrozo oxime (keto oxime), Hydrazo oxime, Metal Complex

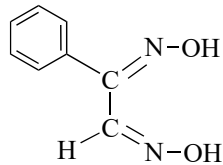
1. Giriş çifte bağı bulunan bileşiklerdir. Oksim ismi, Oksimler, basitçe aldehit veya oksim (C=NOH) grubunun kısaltmasıdır. Ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları ve eğer aldehitten elde edilmişlerse aldoksım, sonunda oluşan ve yapısında karbon-azot ketondan elde edilmişlerse ketoksım olarak

isimlendirilirler. Örneğin asetaldehit kullanılarak, asetaldoxim ve aseton kullanılarak asetonoksim yine bu maddeler “hidroksimino” eki kullanılarak da adlandırılabilirler. Örneğin aseton oksim bileşiği $[\text{CH}_3\text{-C(N-OH)-CH}_3]$, 2-hidroksimino propanon olarak da isimlendirilmektedir. Yine oksimler, nitrozo bileşiklerinin yapı izomeri olduğu için bunların isimlendirilmesinde izonitroso terimi de kullanılabilir. Örneğin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH=N-OH})$ bileşiği, 1-hidroksiimino asetofenon olarak isimlendirildiği gibi isonitroso asetofenon olarak da isimlendirilmektedir (Smith, 1966).

Oksimlerin bir önemli sınıfı da dioksim yapılarıdır. Dioksimler bitişik karbonlarda iki oksim grubu bulundururlar. Bunlar α -; 1,2-; *vic*- ve *gli*-oksimler şeklinde isimlendirilirler.



Dimetilglioksim



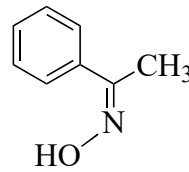
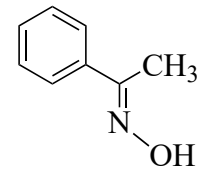
Fenilglioksim

Şekil 1. Dioksim yapıları

Oksimler amfoter özelliğe sahip bileşiklerdir. Oksimler, yapılarındaki =N-OH grubunun protonundan dolayı hem zayıf asidik hem de azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftinden dolayı zayıf bazik özellik gösterirler. Basit oksimlerin pKa'ları 10-12 arasında, 1,2-dioksimlerin

pKa'ları ise 7-10 arasında değişiklik göstermektedir (Hüseyinzade ve İrez, 1990).

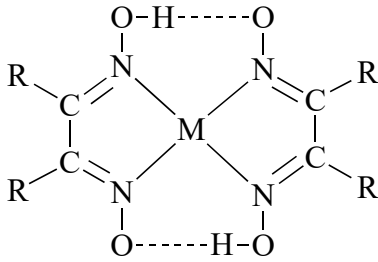
Oksimler, yapılarında (C=N) çift bağından dolayı, alkenlerdeki *cis-trans* izomerine benzer bir izomerlik gösterirler. Werner, 1890 yılında bunların izomer yapılarını *syn-anti* olarak belirtmiştir (Smith, 1966). Günümüzde ise bu tip izomer yapılar için, daha yeni bir isimlendirme olan *Cahn-Ingold-Prelog (C.I.P.)* sistemine göre *E/Z* olarak belirtilir (Patai, 1970; Constantinos ve ark., 2005; Purtaş, 2006). Bu izomer yapıların belirlenmesinde, önce çift bağ çevresindeki grupların büyüklüğü belirlenir, sonra öncelikli büyük gruplar çift bağ çevresinin aynı tarafında ise *Z* (Almanca, *zusammen/beraber*), zıt tarafında ise *E* (Almanca, *entgegen/karşıt*) izomeri olarak ifade edilir (Milios ve ark., 2006). Özellikle ketoksim bileşiklerinin *syn-* ve *anti-* izomerleri önceden referans alınan sübstitüentin yerine göre belirtilirken, C.I.P. sistemine göre buna gerek kalmamıştır.

*Z*-Asetofenonoksim*E*-Asetofenonoksim

Şekil 2. Monoksimlerin izomer yapıları

Oksimler, yapılarında bulunan azot veya oksijen atomu üzerinden koordinasyon bağı yapabilirler. Bu yüzden, özellikle α -

dioksimler, geçiş elementleri ile çok kolay kompleks oluştururlar. Bu konuda ilk çalışmayı, Tschugaeff, 1905 yılında dimetilglioksimin nikel ile verdiği kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşiği (kompleks) izole ederek başlatmıştır. Özellikle dioksimler, geçiş metalleri ile kolay kompleks oluştururlar ve bu metal iyonlarının spektrofotometrik tayininde türevlendirici madde olarak sıklıkla kullanılırlar (Akiba ve Freisher, 1982; Keeney ve Asare, 1984). Bu yüzden, özellikle *vic*-dioksim türevlerinin sentezi, geçiş metalleri ile yaptığı kompleks çalışmaları ve yapılarının çeşitli tekniklerle aydınlatılması artmıştır (Burakevich ve ark., 1971; Chakravorty, 1974; Gök ve Bekaroğlu, 1981). α -Dioksimlerin geçiş metalleri ile oluşturduğu yapılardan biri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3. Dioksim kompleks yapısı

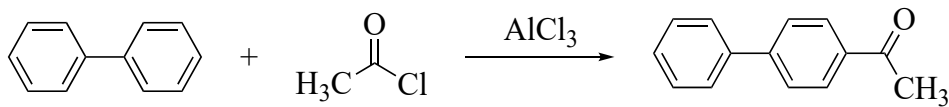
Oksimler, kimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı

oksım ve türevleri fotoğraf, boya, kauçuk endüstrisi, motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerin, lastiklerin vb. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Kara, 1995). Yine birçok oksım ve onların alkil, oksialkil ve amino türevleri, başta sağlık olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin, yapısında karbonil grubu bulunduran bazı oksimler ve bazı asetat türevleri, analjezik ve anti-inflamatuar olarak kullanılmaktadır (Li ve ark., 2002). Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, bazı oksım bileşiklerinin ise antimikrobiyal etkiye sahip oldukları belirlenmiştir (Kurtoğlu ve ark., 2008; El-Sherif, 2009). Bunların yanında bazı oksım ve türevlerinin tarım alanında, insektisit (Yu ve ark., 2004) ve fungusit (mantar öldürücü) olarak kullanılmaktadır (Ohshima ve ark., 2004).

2. Materyal ve Metot

2.1. Asetilbifenil Sentezi (I)

4-Asetilbifenil (4-fenilasetofenon), literatürlerde belirtildiği gibi elde edildi (Karataş ve Uçan, 1998; Shargai ve ark., 2010).



Şekil 4. Bileşik I sentez şeması

Bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen soğutma ceketli 250 mL'lik balona, 40 mL diklormetan, 0,1 mol $AlCl_3$ ve 0.1 mol asetil klorür alınır ve $-5^\circ C$ soğutulur. Bu karışım üzerine 40 mL diklorometanda çözülmüş 0.1 mol difenil bileşiği karıştırılarak yavaş yavaş 30 dakikada damlatılır. Sonra balonun sıcaklığı $0^\circ C$ 'ye getirilerek, karıştırmaya 2 saat devam edilir. Oluşan koyu renkli akışkan karışım bir gece oda sıcaklığında bekletilir. Sonra karışım 150 g buz ve 5 mL der.HCl üzerine yavaş yavaş ilave edilir. Oluşan çökelek yeterince kloroformda çözülür ve pH: 5-6 oluncaya

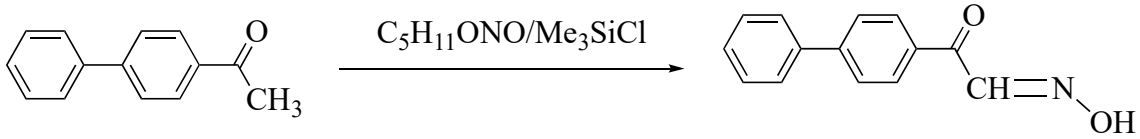
kadar saf su ile yıkanır. Ayrılan organik faz $CaCl_2$ üzerinden kurutulur ve çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen açık sarı katı madde, etil alkolden tekrar kristallendirilir.

E.n: $120-122^\circ C$, [lit. 121-123]; Verim: % 85

2.2. 4-İsonitrosoasetildifenil Sentezi

(II)

4-İsonitrosoasetildifenil, [(2E)-2-hidroksiimino-1-(4-fenilfenil)etanon] literatür bilgilerinden faydalanılarak sentezlendi (Karataş ve Uçan, 1998; Mohammed ve Nagendrappa, 2003).



Şekil 5. Bileşik II sentez şeması

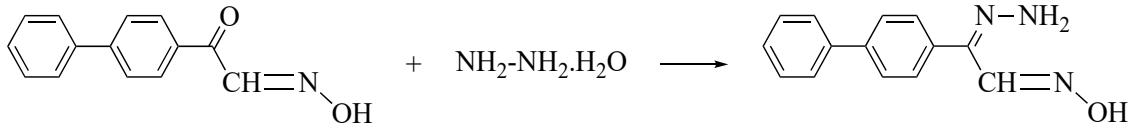
100 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde 20 mL diklormetanda çözülmüş 10 mmol 4-asetildifenil, $-10^\circ C$ ye kadar soğutularak, üzerine 5 mL kloroformda çözülmüş 11 mmol Me_3SiCl karıştırılarak, 20-30 dakikada damlatılır. Sonra 12 mmol izopentilnitrit ilave edilir ve karıştırmaya 2 saat süreyle devam edilir. Karışım bir behere alınarak 1 gün oda sıcaklığında bekletilir. Sonra, yeterince hekzan eklenerek, maddenin çökmesi sağlanır. E.n: $120-122^\circ C$, [lit. 121-123]; Verim: % 85

Oluşan katı süzülür, saf su ile yıkanır ve etanol-su (1/2) karışımından tekrar kristallendirilir.

E.n: $132-134^\circ C$; [lit. 130-132]; Verim: % 80

2.3. 2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehitoksim (III)

Bu madde, mevcut literatür bilgilerinden faydalanılarak orijinal olarak sentezlendi (Koçak ve ark., 2012; Coogan ve ark., 2015).



Şekil 6. Bileşik III sentez şeması

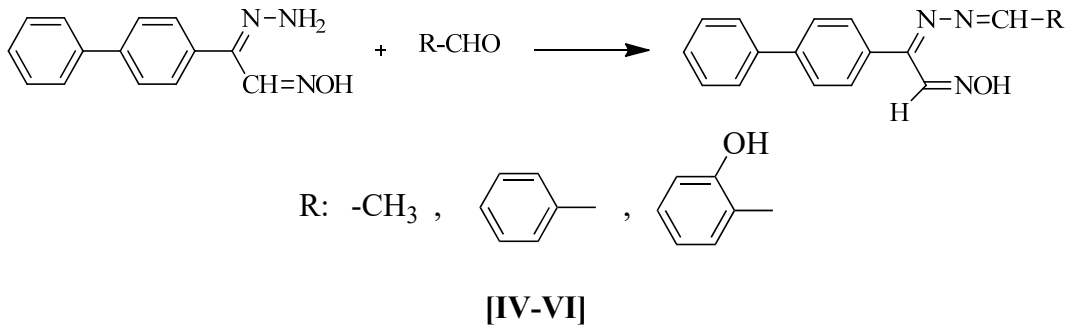
10 mL etanolde çözülmüş 80 mmol hidrazin hidrat, soğutma banyosunda -5 °C ye kadar soğutularak, üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 20 mmol 4-isonitrosoasetildifenil karıştırılarak yavaş yavaş damlatılarak ve 5 saat süre ile karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra, su ile seyreltilerek 2 gün buzdolabında bekletildi. Oluşan kristaller süzülde, vakumlu etüvde kurutuldu ve etanol-su (2/1) karışımından tekrar

kristallendirildi.

E.n: 164-166 °C ; Verim: % 65

2.4. 2-(bifenil)-2-(alkilhidrazono)asetaldehitoksim (IV-VI)

Bu maddeler, mevcut literatür bilgilerinden faydalanılarak orijinal olarak sentezlendi (Koçak ve ark., 2012; Coogan ve ark., 2015).



[IV-VI]

Şekil 7. Bileşik IV-VI sentez şeması

10 mmol 2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehitoksim 20 mL DMF-etanol karışımında çözülerek üzerine, 30 mmol aldehitin [(asetaldehit (IV), benzaldehit (V), salisilaldehit (VI)] 20 mL etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işleminden sonra, 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu süre sonunda yeterince su ilave edildi ve 2 saat bekletildikten sonra, oluşan çökelek süzülde ve 60 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Elde

edilen maddeler, etanol-su (2/1) karışımından tekrar kristallendirildi.

(IV) 2-(bifenil)-2-(etilidenhidrazono)asetaldehitoksim;

E.n: 177-180 °C; Verim: % 76

(V) 2-(bifenil)-2-(benzilidenhidrazono)asetaldehitoksim;

E.n: 207-208 °C; Verim: % 82

(VI) 2-(bifenil)-2-[(2-hidroksibenziliden)hidrazono]asetaldehitoksi

m;

E.n: 225-226 °C; Verim: % 71

2.5. Hidrazo Oksim Bileşiklerinin Cu(II) ve Co(II) Kompleksleri

100 mL'lik bir balon içerisinde 2 mmol aldo-hidrazon bileşiği (III, V ve VI) alınarak 20 mL sıcak alkolde çözüldü. Üzerine 1 mmol metal klorürün (CuCl₂ ve CoCl₂) 20 mL alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın pH'ı, % 1'lik alkollü KOH çözeltisi ile 5.0-5.5 civarına ayarlandı. Karışım 80 °C sıcaklıktaki su banyosunda karıştırılarak 2 saat bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, su, etil alkol ve eter ile iyice yıkanarak, etüvde kurutuldu. İzole edilen komplekslerin ve diğer maddelerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada ilk olarak difenil'den çıkılarak önce asetilklorür ile AlCl₃ katalizörü varlığında 4-diasetildifenil (I) bileşiği, sonra bunun izopentilnitrit ve trimetilklorosilan eşliğinde 4-isonitrosoasetildifenil bileşiği (II) literatür bilgilerine göre elde edildi. Daha sonra hidrazin hidrat ile reaksiyonundan orijinal olarak hidrazo-oksım türevi [2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehitoksım] (III) sentezlendi. Elde edilen hidroz-oksımın, asetaldehit, benzaldehit ve *o*-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyonundan bunların aldohidrazo-oksım türevleri (IV, V,

VI) orijinal olarak sentezlenmiştir. Bu hidroz-oksımın aldehitlerle reaksiyonundan, oluşacak ürünlerdeki fonksiyonlu gruplarının kendi arasında halkalaşma (1,2,4-triazin yapısı) reaksiyonu verip vermeyeceği incelendi. Çünkü, bazı büyük molekülü bis(aldohidrazo-oksım) sentezlerinde, yapılarıdaki fonksiyonlu gruplarından su ayrılmasıyla 1,2,4-triazin halkası oluştuğu bilinmektedir (Alıcı ve Karataş, 2012; Coogan ve ark., 2015). Ancak, elde edilen aldohidrazo-oksım türevlerinin (IV, V, VI) halka kapanması yapmadıkları, analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır.

Orijinal olarak (III-VI) veya literatüre bağlı sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri (erime noktaları, çözünürlükleri ve renkleri) benzer bileşiklere göre beklenen değerlerdedir (Tablo-1).

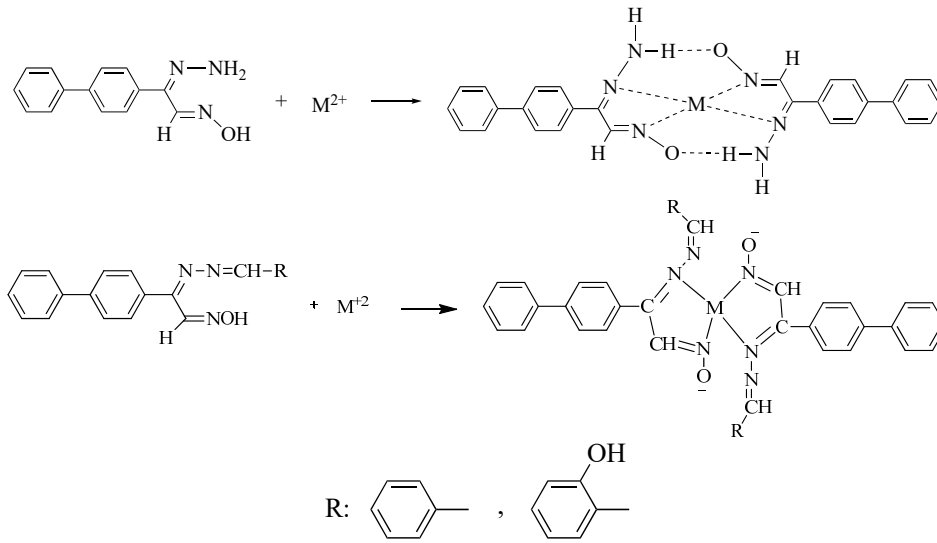
Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri Tablo-3'de verilmiştir. Literatürde mevcut ve orijinal olarak sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum pik değerleri beklenen yerlerdedir (Silverstein ve ark., 1974; Karataş ve Uçan, 1998). Bileşiklerdeki O-H pikleri 13.80-11.80 ppm, N-H pikleri 9.70-4.60 ppm, C-H_(arm) 8.15-7.70 ppm, C-H_(alf) 3.80-2.60 ppm değerleri arasında görülmektedir.

2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehitoksım'ın asetaldehit, bezaldehit ve *o*-hidroksi-bezaldehit ile kondenzasyonundan elde edilen, 2-(bifenil)-

2-(alkil-hidrazono) asetaldehit oksim türevlerinin (IV, V, VI), ¹H-NMR spektrumlarında, 13.80-11.80 ppm civarında O-H grubuna ait pikleri görülmektedir. Bu bileşikler ¹H-NMR spektrumlarında O-H piklerinin görülmesi, bunların fonksiyonlu gruplarının kendi arasında halkalaşma (1,2,4-triazin yapısı) yapmadığını göstermektedir. Bu amaçla, 2-(bifenil)-2-(alkilhidrazono) asetaldehit oksim'in (III) ve iki türevinin (V, VI) Cu(II) ve Co(II) ile kompleks oluşturmaları incelenmiştir. Bu bileşiklerin kompleksleşme reaksiyonu vermeleri, yine onların fonksiyonlu gruplarının kendi arasında halkalaşma (1,2,4-triazin) yapmadığını göstermektedir. III, V ve VI numaralı bileşiklerin (ligand) izole edilen, bakır ve kobalt komplekslerinin renk, erime noktaları ve element analiz değerleri belirlenerek Tablo-1'de verilmiştir.

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Ölçülen FT-IR pikleri beklenen değerlerdedir (Silverstein ve ark., 1974; Karataş ve Uçan, 1998). Buna göre bileşiklerin FT-IR gerilme titreşim frekans değerleri N-H: 3436-3339; O-H: 3377-3123; C-H_(arm): 3044-3013; C-H_(alf): 2980-2854; C=N: 1652-1598; N-O: 1033-958 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir.

Komplekslerde gözlenen C=N piklerinin 30-40 cm⁻¹ kadar düşük frekanslara kayması ve yine N-O piklerinin 10-20 cm⁻¹ kadar yüksek frekanslara kayması, metal-ligant bağının azot atomu üzerindeki elektron çifti üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Karaböcek ve ark., 1977). Yine komplekslerde 548 ve 453 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan metal-oksijen ve metal-azot pikleri kompleks oluşumunun bir göstergesidir.



Şekil 8. Kompleks yapıları

Sonuç olarak, özellikle hidrozoksimin asetaldehit, benzaldehit ve *o*-hidroksi benzaldehit ile kondenzasyonundan, halkalaşma (1,2,4-triazin) yapısının olmadığı görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin erime noktaları, element analiz sonuçları, IR ve NMR spektrum değerlerinin

mevcut ve benzer literatürler ile uyumlu olmaları sentezlerin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu çalışma ile bazı aldohidrazo oksim bileşikleri ve onların bazı metal kompleksleri literatüre kazandırılmıştır.

Tablo 1. Ligandların ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	Kapalı Formül	Renk	E.N. (°C)	Verim %	Hesaplanan (Bulunan)			Diğer
					C	H	N	
I	C ₁₄ H ₁₂ O	Kirli beyaz	120-122	85	85,68 (83,16)	6,16 (6,11)	8,16 (8,09)	-
II	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂	Açık sarı	132-134	77	74,52 (74,06)	4,91 (4,64)	6,21 (6,09)	-
III	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O	Sarı	164-166	65	70,16 (71,29)	5,47 (5,98)	17,53 (16,37)	-
IV	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O	Açık sarı	177-180	73	72,43 (73,86)	5,70 (5,47)	15,84 (14,13)	-
V	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O	Açık sarı	207-208	82	77,04 (76,57)	5,23 (4,92)	12,84 (12,22)	-
VI	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂	Açık sarı	224-226	71	73,45 (73,87)	4,99 (4,38)	12,24 (12,66)	-
(III)₂Cu	(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O) ₂ Cu	Koyu yeşil	196-198	74	62,27 (61,32)	4,48 (4,87)	15,56 (14,89)	Cu:11,77
(III)₂Co	(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O) ₂ Co	Açık kahve	207-209	77	62,81 (61,87)	4,52 (4,09)	15,70 (14,67)	Co:11,01
(V)₂Cu	(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O) ₂ Cu	Kahverengi	224-226	83	70,43 (69,62)	4,50 (4,32)	11,73 (12,66)	Cu:8,87
(V)₂Co	(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O) ₂ Co	Füme	188-190	80	70,88 (70,07)	4,53 (3,99)	11,81 (12,66)	Co:8,28
(VI)₂Cu	(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂) ₂ Cu	Koyu kırmızı	292-294	78	67,41 (66,89)	4,31 (3,92)	11,23 (12,04)	Cu:8,49
(VI)₂Co	(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂) ₂ Co	Bordo	228-230	85	67,83 (65,98)	4,34 (5,06)	11,30 (11,72)	Co:7,92

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri (cm⁻¹).

Bileşikler	$\nu(\text{CH})_{\text{arm.}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{alf.}}$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NO})$
C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ (II)	3032	2950	3275	-	1598	1656	1022
C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O (III)	3013	2954	3192	3339	1611	-	958
C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O (IV)	3053	2950	3193	-	1644	-	982
C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O (V)	3029	2912	3144	-	1648	-	987
C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ (VI)	3044	2960	3367	-	1643	-	971
(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O) ₂ Cu (III)₂Cu	3010	2945	3130	3436	1652		1031
(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O) ₂ Co (III)₂Co	3031	2970	3148	3368	1656		1033
(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O) ₂ Cu (V)₂Cu	3030	2980	3140	-	1650		1031
(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O) ₂ Co (V)₂Co	3031	2975	3148	-	1649		1020
(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂) ₂ Cu (VI)₂Cu	3015	2920	3323	-	1604		1030
(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂) ₂ Co (VI)₂Co	3010	2895	3340	-	1603		1031

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri (δ-ppm)

BİLEŞİK	-CH _(arm.)	-CH _(alf.)	=N-OH	Diğer
C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ (II)	7.72-7.35 (dt, 9H)	8.20 (s, 1H)	11.35 (s, 1H)	-
C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O (III)	7.70-7.38 (dt, 8H)	8.10 (s, 1H)	9.80 (s, 1H)	4.10 (s, 2H) (-NH)
C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O (IV)	7.65-7.35 (m, 9H)	8.07 (s,s, 2H)	11.01 (s, 1H)	2.50 (s, 3H) (-CH ₃)
C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O (V)	8.10-7.45 (m, 14H)	8.50 (s,s, 2H)	11.40 (s, 1H)	-
C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ (VI)	7.80-7.00 (m, 13H)	8.05 (s,s, 2H)	11.10 (s, 2H)	9.00 (s, H) (-OH)

Kaynaklar

Akiba K, Freisher H (1982). The role of the solvent in equilibrium and kinetic aspect of metal chelate extractions. *Analytica Chimica Acta* 136: 329-337.

Alici Ö, Karatas İ (2012). Synthesis of new substituted 1, 2, 4-triazines from isonitrosoketones and terephthalaldehydedihydrazone. *Journal of Heterocyclic Chemistry* 49(3): 576-579.

- Burakevich JV, Lore AM, Volpp GP (1971). Phenylglyoxime. Separation, characterization, and structure of three isomers. *The Journal of Organic Chemistry* 36(1): 1–4.
- Chakravorty A (1974). Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews* 13(1): 1–46.
- Clayden J, Greeves N, Warren S (2001). P. Wothers in Organic Chemistry. Oxford University Press.
- Constantinos JM, Stamatatos TC, Perlepes SP (2005). The coordination chemistry of pyridyl oximes. *Polyhedron* 25: 134–194.
- Coogan NT, Chimes MA, Raftery J, Mocilac P, Denecke MA (2015). Regioselective synthesis of V-shaped bistriazinyl-phenanthrolines. *The Journal of Organic Chemistry* 80(17): 8684–8693.
- El-Sherif AA (2009). Synthesis, spectroscopic characterization and biological activity on newly synthesized copper(II) and nickel(II) complexes incorporating bidentate oxygen–nitrogen hydrazone ligands. *Inorganica Chimica Acta* 362(14): 4991–5000.
- Gök Y, Bekaroğlu Ö (1981). The synthesis and complex formation of stereoisomers of some new α -dioximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 11(7): 621–631.
- Hüseyinzade A, İrez G (1990). Bazı aminoglioksimlerin K_a sabitlerinin tayini. *S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi* 10: 16.
- Kara A (1995). Çeşitli oksimlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Karaböcek S, Bilgin A, Gök Y (1997). A new vicinal-dioxime and its mono and trinuclear complexes containing the monoaza tetraoxa macrocyclic moiety. *Transition Met Chem* 22: 420–424.
- Karataş I, Uçan HI (1998). The synthesis of biphenylglyoxime and bis (phenylglyoxime) and their complexes with Cu (II), Ni (II) and Co (II). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 28(3): 383–391.
- Keeney ME, Asare KO (1984). Transition metal hydroxyoxime complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 59: 141–201.
- Koçak N, Sahin M, Ucan HI (2012). The synthesis of two new isonitrosoacetophenone derivatives and investigation of their Ni (II), Co (II), Cu (II), and Zr (IV) complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 57 (9): 1227–1231.
- Kurtoğlu M, Purtaş F, Toroğlu S (2008). A new vic-dioxime ligand containing two azo substituents and its mononuclear nickel(II), cobalt(II), and copper(II) complexes; synthesis, characterization, spectroscopic and biological studies. *Transition Met Chem* 33: 705–710.
- Li H, Rao PNP, Habeeb AG, Knaus EE (2002). Design, syntheses, and evaluation of 2,3-diphenylcycloprop-2-en-1-ones and oxime derivatives as potential cyclooxygenase-2 (cox-2) inhibitors with analgesic-antiinflammatory activity. *Drug Development Research* 57: 6–17.
- Milios CJ, Stamatatos TC, Perlepes SP (2006). The coordination chemistry of pyridyl oximes. *Polyhedron* 25: 134–194.

- Mohammed AH, Nagendrappa G (2003). A remarkably simple α -oximation of ketones to 1, 2-dione monooximes using the chlorotrimethylsilane–isoamyl nitrite combination. *Tetrahedron Letters* 44(13): 2753–2755.
- Ohshima T, Komyoji T, Mitani S, Matsuo N, Nakajima T (2004). Development of a novel fungicide: cyazofamid. *Journal of Pesticide Science* 29: 147–152.
- Patai S (1970). Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Interscience Publisher, London.
- Purtaş F (2006). Suda çözünebilir yeni vic-dioksım ligandı ve bazı metal komplekslerinin sentezi. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 3–4.
- Sharghi H, Jokar M, Doroodmand MM, Khalifeh R (2010). Catalytic Friedel–crafts acylation and benzylation of aromatic compounds using activated hematite as a novel heterogeneous catalyst. *Synth Catal* 352: 3031–3044.
- Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC (1974). Spectrometric identification of organic compounds. *John Wiley* 159–229.
- Smith PAS (1966). The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds: derivatives of oxidized nitrogen: hydrazines to nitrates. 2: 28–68.
- Yu H, Cheng J, Cui Y, Shang H, Ding Z, Jin H (2004). Application of toxicity identification evaluation procedures on wastewaters and sludge from a municipal sewage treatment works with industrial inputs. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 57(3): 426–430.