



**(1Z, 2E)-N'-HİDROKSİL-2-HİDROKSİİMİNO-N-p-TOLİL-ASETAMİDİN LİGANDININ
Fe(II) VE Zn(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Halil İLKİMEN^{1,*}

¹ Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, halil.ilkimen@dpu.edu.tr,

Geliş Tarihi (Received Date): 21.06.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 01.09.2018

ÖZ

Bu çalışmada *anti*-kloroglyoksim (gly) ile *p*-toluidin (ptol) reaksiyonundan (1Z, 2E)-N'-hidroksil-2-hidroksiimino-N-p-tolil-asetamidin (H₂L) ligandı literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir. Daha sonra bu ligandın Fe(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandın yapısı elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-Vis metotları ile aydınlatılmıştır. Amorf halde elde edilen Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları ise elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik sonuçları dikkate alınarak önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Glioksim, Metal Kompleksleri, p-Toluidin, Vic-Dioksim*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL COMPLEXES OF (1Z,2E)-N'-HYDROXY-2-(HYDROXYIMINO)-N-(p-TOLYL)ACETIMIDAMIDE LIGAND

ABSTRACT

In this study, (1Z,2E)-N'-hydroxy-2-(hydroxyimino)-N-(p-tolyl)acetimidamide (H₂L) ligand was synthesized, which is reported in literature, and ligand constituted *anti*-chloroglyoxime (gly) and *p*-toluidin (ptol) was synthesized and its metal complexes with Fe(II) and Zn(II) were obtained. The structure of ligand has been proposed by using elemental analysis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-Vis techniques. The structure of amorphous Fe(II) and Zn(II) complexes have been proposed by using elemental analysis, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, magnetic susceptibility and molar conductivity techniques.

Keywords: *Glyoxime, Metal Complexes, p-Toluidine, Vic-Dioxime*

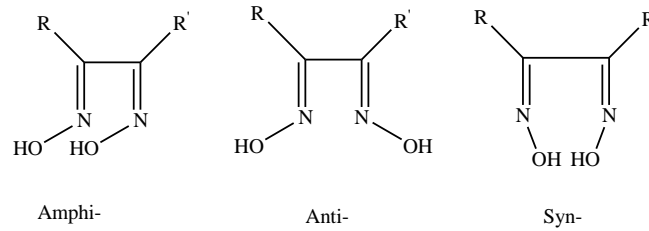
1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksimlerin gösterdikleri çeşitli özellikler, bu bileşiklerin bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. Bu bileşikler boyarmadde ve lak sanayisinde, otooksidasyon katalizörlerinde, polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarda, su geçirmezlik ve ateşe

dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayisinde, cevher zenginleştirmede, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [1-8].

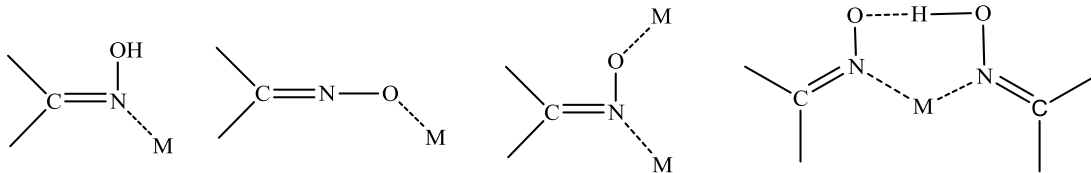
Vic-dioksim bileşiklerin antioksidan, antikanser, antiviral, antibakteriyel özellikler gösterdiği yapılan çalışmalar sonucunda bulunmuştur [9-13]. Bazı *vic*-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması [14], yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarının da sıvı-kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Vitamin B_{12} ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması *vic*-dioksim komplekslerinin önemini artırmıştır [8,15-17].

Vic-dioksimlerde -OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonları dikkate alınarak üç izomer olduğu tespit edilmiştir [18]. -OH grubunun birbirlerine paralel yönlendiği yapılar *amphi*-, zıt yönlendiği yapılar *anti*- ve aynı yönlendiği yapılar *syn*- olarak adlandırılır (Şekil 1).



Şekil 1. *Vic*-dioksimlerin izomerleri.

Oksimler komplekslerinde metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden bağlanarak farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparlar [17,19-21]. Oksimlerin metaller ile bağlanma biçimleri Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Oksimlerin metallere bağlanma şekilleri.

Bu çalışmada, *anti*-monoklorglioksim (gly) [22] ile *p*-toluidin (*ptol*) reaksiyonundan H_2L ligandı literatürde bulunan yöntemle sentezlenmiştir [23,24]. Elde edilen ligand *anti*-oksım içermesinden dolayı, (*Z*, *E*) geometriye sahip bir yapıya sahiptir [24] ve (*1Z*, *2E*)-*N'*-hidroksil-2-hidroksiimino-*N-p*-tolil-asetamidin olarak adlandırılmıştır. Ayrıca ligandın Fe(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandın yapısı elementel analiz, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis metotları ile amorf halde elde edilen Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları ise elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik sonuçları dikkate alınarak önerilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.1.1. Analizlerde kullanılan cihazlar

¹H- ve ¹³C-NMR Spektroskopisi; BRUKER AVANCE DPX-400, Elementel Analiz Cihazı; LECO CHNS 932, ICP-OES Cihazı; Perkin Emler 4300 Optima, İnfrared Spektrometresi; BRUKER OPTICS VERTEX 70, UV-Vis cihazı; SHIMADZU UV-2550 Spektrometresi, Manyetik Duyarlılık Cihazı; Sherwood Scientific Magway MSB MK1, Molar İletkenlik Cihazı; WTW Cond 315i/SET Model, Erime Noktası Tayin Cihazı; STUART SCIENTIFIC, Melting Point SMP3.

2.2. Yöntem

2.2.1. H₂L ligandının sentezi

Anti-monoklorgliksim [22] ve ligand (H₂L) [23,24] literatürde belirtildiği gibi hazırlandı. 1 mmol (0.122 g) *anti*-klorgliksim etanolde balon içerisinde çözüldü. 1 mmol (0.107 g) *p*-toluidin ayrı bir balonda etanolde çözüldü. İki balon ayrı ayrı tuz-buz banyosunda soğutularak sıcaklık -10 °C'nin altında birbiri ile karıştırıldı. Soğuk halde iken ortamın pH'ı 0.1 M NaOH ile 6'ya ayarlandı. Reaksiyon ortamında çöken renksiz katı süzüldü, su-etanol (1:1) ile yıkandı ve kurutulup erime noktasına bakıldı (e. n.: 172 °C, Lit. 178 °C verim: % 45).

2.2.2. H₂L ligandından metal komplekslerinin sentezi

Liganttan 2 mmol (0.386 g) alınarak 10 mL etanolde çözüldü. Üzerine 1 mmol metal (II) klorürün [0.234 g FeCl₂.6H₂O veya 0.136 g ZnCl₂] 10 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edildi ve oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Bir gün sonra pH, 0.1 M NaOH ile 6'ya ayarlandı. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra döner buharlaştırıcı ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürünün çökmesi sağlandı. Çöken ürün süzüldü, etanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen kompleks bileşiklerinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Kapalı Formülü	Mol Kütle	Renk	% Verim	Erime Noktası (°C)
H ₂ L	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂	193.20	Beyaz	45	173*
Fe(II)	C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₆ Fe	476.26	Açık Kahverengi	75	350>
Zn(II)	C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₆ Zn	485.81	Beyaz	60	176*

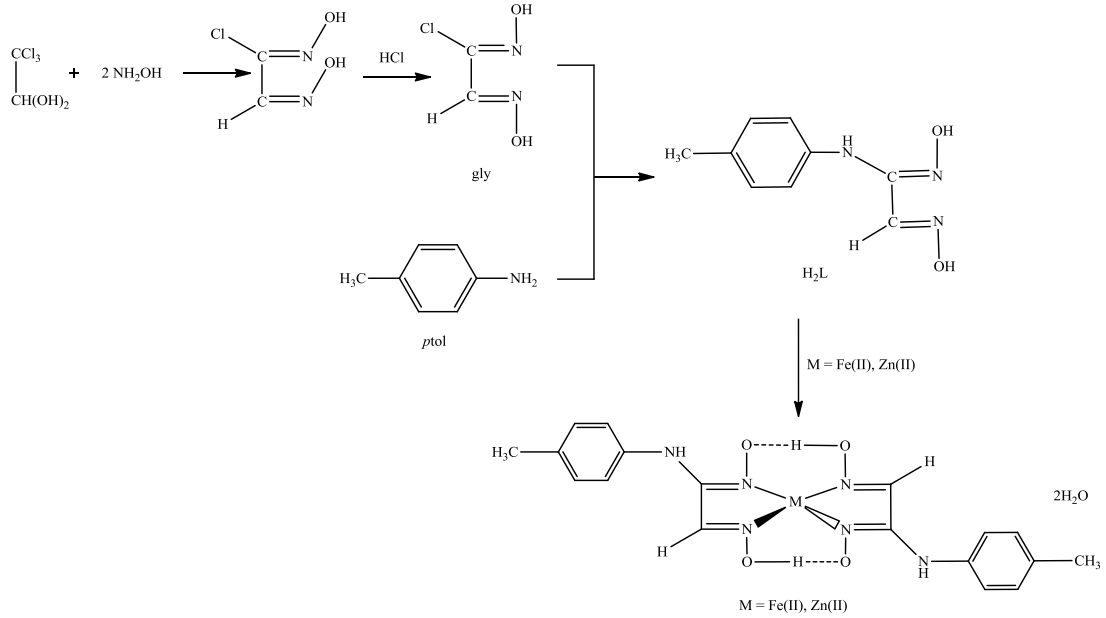
*bozunma noktası

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Elementel Analiz ve ICP-OES sonuçları

Sentezlenen H₂L ligandı ile Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin elementel analiz ve komplekslerin ICP-OES sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.

Elementel analiz ve ICP-OES sonuçlarına göre Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin Metal:Ligand oranı 1:2 olduğu görülmektedir (Şekil 3). Deneysel olarak elde edilen değerler hem teorik elementel analiz değerleri ile hem de diğer spektroskopik çalışmalar sonucu ortaya konulan yapılar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3. Bileşiklerinin Sentezi.

Çizelge 2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve komplekslerin ICP-OES sonuçları.

Bileşik	Kapalı Formülü	% Deneysel (% Teorik)							
		C	H	N	M	C*	H*	N*	M*
H ₂ L	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂	55.11 (55.95)	4.76 (5.74)	21.50 (21.75)	-	55.45 (55.95)	5.34 (5.74)	21.23 (21.75)	-
Fe(II)	C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₄ Fe	45.40 (45.39)	5.10 (5.08)	17.63 (17.65)	11.75 (11.73)	-	-	-	-
Zn(II)	C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₆ Zn	44.57 (44.50)	4.41 (4.98)	17.31 (17.30)	13.50 (13.46)	-	-	-	-

*[23] nolu referansdan alınan elementel analiz sonuçları.

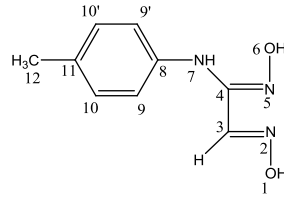
3.2. H₂L Ligandının NMR Spektrumu Sonuçları

Sentezlenen H₂L bileşiğinin (Şekil 3) DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum değerleri Tablo 3'de verilmiştir. ¹H-NMR spektrumu literatürde bulunan değerler ile uyum içerisinde (Çizelge 3).

H₂L bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Çizelge 3); 11.00 ppm (H⁶) ve 10.90 ppm'de (H¹) gözlenen 1H'lık tekli pikler sırasıyla amitoksim ve aldoksimin OH protonlarından ve 7.30 ppm'de gözlenen 1H'lık tekli pik aldoksimin protonundan (H³) kaynaklanan piklerdir. 7.60 ppm'de gözlenen 1H'lık yayvan tekli pik benzen halkasına bağlı NH (H⁷) protonundan kaynaklanmaktadır. 6.95 ppm (H⁹ ve H^{9'}, ³J_{H9/9'-H10/H10' = 7.23 Hz) ve 6.80 ppm'de (H¹⁰ ve H^{10'}, ³J_{H10/10'-H9/H9' = 7.28 Hz) gözlenen 2H'lık ikili pikler ise benzen halkasındaki hidrojenlerden kaynaklanmaktadır. Yapıda bulunan metil hidrojenleri (H¹²) 2.20 ppm'de 3H'lık tekli pik olarak gözlenmiştir.}}

H₂L bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda yedi adet karbon piki gözlenmiştir (Çizelge 3). 150.54 ppm'de gözlenen pik amitoksim grubu karbonuna (HN-C=NOH, C⁴), 142.94 ppm'de gözlenen pik ise, aldoksim grubu karbonuna (H-C=NOH, C³) ve -NH grubuna bağlı karbon atomunun (C⁸) piki ise 136.43 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik bölgede bulunan diğer karbon atomlarının (C⁹, C¹⁰ ve C¹¹) pikleri ise sırasıyla 134.67, 126.33 ve 123.03 ppm'de gözlenmiştir. Metil karbon atomu (C¹²) ise 25.48 ppm'de gözlenmiştir.

Çizelge 3. Sentezlenen ligandın (H₂L) ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri δ (ppm).



H ¹	10.90(1H, s)	11.80(1H, s)*	C ³	142.94
H ³	7.30(1H, s)	8.40(1H, s)*	C ⁴	150.54
H ⁶	11.00(1H, s)	12.50(1H, s)*	C ⁸	136.43
H ⁷	7.60(1H, s)	8.70(1H, s)*	C ⁹	134.67
H ⁹ , H ^{9'}	6.95(2H, d) [³ J _{H⁹/9'-H¹⁰/H^{10'}} = 7.23 Hz]	8.20-7.80(4H, m)*	C ¹⁰	126.33
H ¹⁰ , H ^{10'}	6.80(2H, d) [³ J _{H¹⁰/10'-H⁹/H^{9'}} = 7.28 Hz]		C ¹¹	123.03
H ¹²	2.20 (1H, s)	3.00(3H, s)*	C ¹²	25.48

*[23] nolu referansdan alınan ¹H-NMR değerleri

3.3. FT-IR Sonuçları

Başlangıç maddeleri (gly ve p_{tol}), ligand (H₂L) ve Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin FT-IR değerleri Çizelge 4'de verilmiştir. Spektrumlarında önerilen yapıları (Şekil 3) destekleyen titreşim bantları mevcuttur.

Çizelge 4. Tüm bileşiklerin FT-IR bandları (cm⁻¹).

	gly	p _{tol}	H ₂ L	Fe(II)	Zn(II)
v(OH)	3298(br)	-	3402(br)	3400(br)	3406(br)
v(NH)	-	3380(m) 3208(m)	3292(m)	3275(m)	3238(m)
v(C-H) _{Ar}	-	3029(w)	3003(w)	3002(w)	3050(w)
v(C=N)	1700(s)	-	1652(s)	1644(s)	1669(s)
v(C=C)	1605(s) 1498(s) 1400(s)	1622(s) 1519(s) 1457(s)	1601(s) 1510(s) 1422(s)	1550(s) 1514(s) 1450(s)	1600(s) 1571(s) 1514(s)
v(M-N)	-	-	-	513(w)	1482(s) 503(w)

H₂L Ligandının FT-IR spektrumunda; v(N-H) gerilmelerinden kaynaklanan şiddetli titreşim bantları 3292 cm⁻¹ ve p_{tol}'de 3380 ve 3208 cm⁻¹ gözlenmiştir. Ligantta bir tane v(N-H) bandın gözlenmesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3). Ligand ve başlangıç maddesinin (p_{tol}) yapılarındaki

aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinden kaynaklanan zayıf titreşim bantları 3003 cm^{-1} ve 3029 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. $\nu(\text{C=N})$ gerilmelerinin titreşim bantları gly'de 1700 cm^{-1} 'de gözlenirken, ligand 1652 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. $1605\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim bantları yapılarıdaki $\nu(\text{C=C})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.

Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin FT-IR spektrumlarında yapıdaki su ve $(\text{OH})^-$ gruplarından kaynaklanan yayvan $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri, Fe(II) kompleksi için 3400 cm^{-1} ve Zn(II) kompleksi için 3406 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Metal komplekslerinin $\nu(\text{N-H})$ grubundan kaynaklanan gerilim pikleri Fe(II) kompleksi için 3275 cm^{-1} ve Zn(II) kompleksi için 3238 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Önerilen yapılarıdaki aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinin zayıf titreşim bantları, Fe(II) kompleksi için 3002 cm^{-1} ve Zn(II) kompleksi için 3050 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. $\nu(\text{C=N})$ gerilmesinin titreşim bantları, Fe(II) kompleksi için 1644 cm^{-1} ve Zn(II) kompleksi için 1669 cm^{-1} 'dir. Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinde; $1608\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $\nu(\text{C=C})$ gerilmeleri ve $513\text{-}502\text{ cm}^{-1}$ aralığında M-N gerilmeleri gözlenmiştir.

3.4. UV-Vis Sonuçları

Başlangıç maddeleri (gly ve p_{tol}), ligand (H_2L) ve Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin DMSO çözücüsü (10^{-3} M) içinde alınan UV-Visible spektrumlarının (Şekil 4) sonuçlarında; tüm bileşiklerin DMSO içinde alınan spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri [$\lambda(\epsilon_0)$] gly için $286(47070)\text{ nm}$; p_{tol} için $287(42840)\text{ nm}$; H_2L ligandı için $287(42750)\text{ nm}$; Fe(II) kompleksi için $282(42130)\text{ nm}$ ve Zn(II) kompleksi için $284(48100)\text{ nm}$ olarak gözlenmiştir. Fe(II) kompleksi için $d \rightarrow d$ elektronik geçişi $590(190)\text{ nm}$ gözlenmiştir. Zn(II) kompleksinde ise $d \rightarrow d$ elektronik geçişleri olmadığı için gözlenmemiştir.

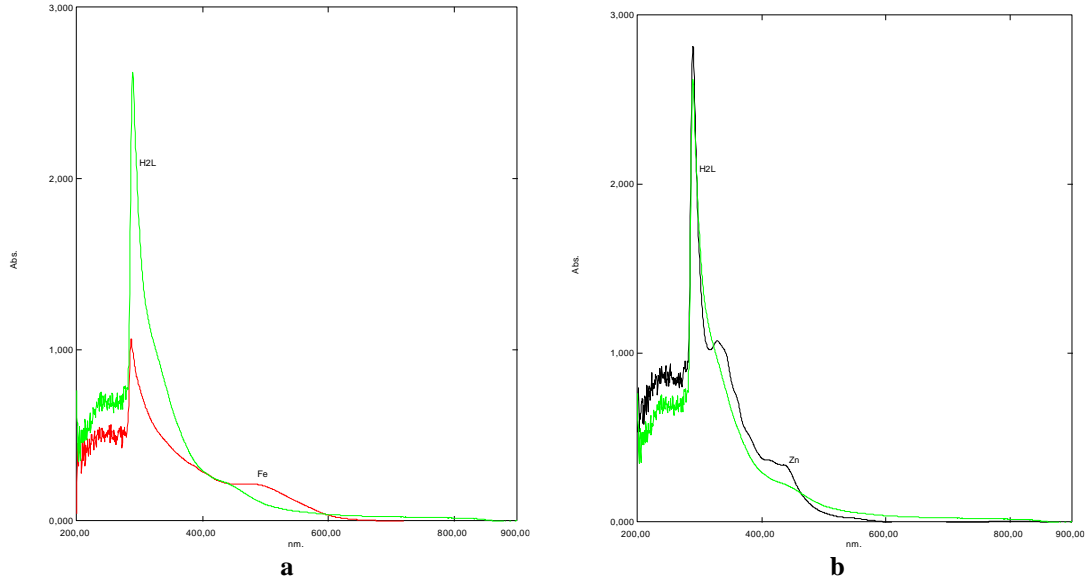
Çalışılan tüm bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinden kaynaklanan soğurmanın $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin altında kaldığı düşünülmektedir. Ayrıca $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $d \rightarrow d$ geçiş şiddetlerinin (ϵ_0) beklenen değerler aralığında olduğu gözlenmiştir.

3.5. Manyetik Duyarlılık Sonuçları ve Molar İletkenlik Sonuçları

Sentezlenen Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik duyarlılık sonuçlarında deneysel olarak elde edilen değerler ile teorik değerler uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin metal atomu başına düşen manyetik duyarlılığı deneysel olarak Fe(II) kompleksi için 4.85 ve Zn(II) kompleksi için 0 BM bulunmuştur. Bu değerler komplekslerde sırasıyla 4 ve 0 eşleşmemiş elektron sayılarını işaret eder. Buradan, Fe(II) kompleksinde metal iyonunun dört tane eşleşmemiş electron taşıdığına (d^6) ve Zn(II) kompleksinde ise metal iyonunun hiç eşleşmemiş elektron taşımadığına (d^{10}) göstermektedir. Bunlar Şekil 3'de önerilen tetrahedral yapıları desteklemektedir.

DMSO çözücüsü içinde (10^{-3} M) yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda komplekslerin iletkenlikleri sırasıyla 7.5 ve $5.0\ \mu\text{S/cm}$ olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlar kompleks yapılarının beklediği gibi iyonik yapıda olmadığı göstermektedir [24] ve bunlarda Şekil 3'de önerilen tetrahedral yapıları desteklemektedir.



Şekil 4. Bileşiklerinin UV-vis spektrumu (a H₂L, Fe(II) ve b H₂L ve Zn(II)).

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, anti gliksim ile *p*-toluidin bileşiklerinin tepkimesi sonucunda (1*Z*, 2*E*)-*N*'-hidroksil-2-hidroksiimino-*N*'-*p*-tolil-asetamidin (H₂L) bileşiği literatürde bulunan yöntemle sentezlenmiştir. Ayrıca ligandın Fe(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligand ve geçiş metal komplekslerinin tamamı amorf halde elde edilmiştir. Ligandın yapısı elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR ve UV-Vis metotları ile Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları ise, elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, yük denkligi ve daha önceki çalışmalar ile önerilmiştir.

Sentezlenen tüm maddeler DMSO, DMF gibi polar çözücülerde çözünmektedir.

Komplekslerin önerilen tetrahedral yapılarında, elementel analiz ve ICP-OES sonuçlarına göre Metal:Ligand birleşme oranı 1:2 olarak bulunmuştur.

Sentezlenen ligandın (H₂L) DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelenerek, protonlarından kaynaklanan kimyasal kayma değerleri ile yapısı açıklanmıştır. Bu değerler literatürde bulunan değerler ile uyum içerisinde dir.

Sentezlenen H₂L ligandı ve komplekslerinin IR spektrumlarına bakıldığında, başlangıç maddesinde (*ptol*) iki pik olarak gözlenen ν (N-H) gerilmelerinden kaynaklanan pikler bu bileşiklerde bir tane pik olarak gözlenmiştir. Spektrumlarda önerilen tetrahedral yapılarda bulunan fonksiyonel gruplardan kaynaklanan pikler mevcuttur. Bu değerler literatürde bulunan değerler ile uyum içerisinde dir.

Başlangıç maddeleri, ligand ve metal komplekslerinin DMSO içerisinde alınan UV-Visible spektrumları ile $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri ve metal komplekslerdeki metal iyonlarının $d \rightarrow d$

geçişlerinin dalga boyları belirlenmiş ve bu geçişler ϵ_0 değerleri ile desteklenmiştir. Bu değerler literatürde bulunan değerler ile uyum içerisindedir.

Metal komplekslerinin manyetik duyarlılık çalışmalarında, komplekslerde Fe(II) (d^6) ve Zn(II) (d^{10}) şeklinde kaldığı ve Fe(II) kompleksinin dört tane eşleşmemiş elektron taşıdığı, Zn(II) kompleksinin ise hiç eşleşmemiş elektron taşımadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar diğer spektroskopik analizler ile uyum içerisindedir.

İletkenlik ölçümleri sonucunda komplekslerin iyonik yapıda olmadığı belirlenmiştir. Buda önerilen yapıları desteklemektedir.

Bu çalışmada sentezlenen ligand (H_2L) ve Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları, yukarıda tartışılan deneysel sonuçlar, yük dengeliği ve daha önce yapılmış benzer çalışmalar da dikkate alınarak önerilmiştir (Şekil 3), [9,13-15,17-19,26-28].

KAYNAKÇA

- [1] Karapınar, E., Karapınar, N., Ozcan, E. and Coskun, A., (2007) Synthesis, characterization and extraction properties of four unsymmetrical vic-dioximes and their complexes with Nickel(II), Cobalt(II) and Copper(II). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 37(8), 611-619.
- [2] Kesimli, B., Topaçlı, A., Topaçlı, C., Gumus, G., Gurol, İ. and Ahsen, V., (2005) Langmuir monolayers with some vic-dioxime ligands and their complexation behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 256, 137-143.
- [3] Derelankol, M.J. and Rusch, G.M., (2008) Oxime Silanes: Structure/Toxicity Relationships. *Drug and Chemical Toxicology*, 31(1), 97-114.
- [4] Harbecka, M., Sen, Z., Gurol, I., Gumus, G., Musluoglu, E., Ahsen, V. and Ozturk, Z.Z. (2011) Vic-dioximes: a new class of sensitive materials for chemical gas sensing, *Sensor. Actuator. B* 156 673-679.
- [5] Jankowiak, A., Jasin'ski, M. and Kaszynski, P., (2007) 1,1'-Bis(3-hydroxypropyl)ferrocene: Preparation and substitution with polyfluoroalkyl groups, *Inorganica Chimica Acta*, 360(11), 3637-3641.
- [6] Musilova, L., Kuca, K., Jung, Y.S. and Jun, D., (2009) In vitro oxime-assisted reactivation of paraoxon-inhibited human acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase. *Clinical Toxicology*, 47(6), 545-550.
- [7] Mokhir, A., Kraamer, R., Voloshin, Y.Z. and Varzatskii, O.A., (2004) Synthesis and DNA binding properties of dioxime-peptide nucleic acids. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14(11), 2927-2930.
- [8] Schrauzer, G. N. and Kohnle, J., 1964, Coenzym B₁₂-Modelle. *Chemische Berichte*, 97, 3056-64.

- [9] Dede, B., Özen, N. and Görgülü, G., (2018) Synthesis, characterization, theoretical calculations and enzymatic activities of novel diimine-dioxime ligand and its homodinuclear Cu(II) complex. *Journal of Molecular Structure*, 1163 357-367.
- [10] Babahan, İ., Coban, E.P. and Bıyık, H., (2013) Synthesis, characterisation and antimicrobial activities of vicdioxime derivatives containing heteroaromatic hydrazone groups and their metal complexes. *Maejo International Journal of Science and Technology*, 7(01), 26-41.
- [11] Osunlaja, A.A. Ndahi, N.P. and Ameh, J.A., (2009) Synthesis, physico-chemical and antimicrobial properties of Co(II), Ni(II) and Cu(II) mixed-ligand complexes of dimethylglyoxime - Part I. *African Journal of Biotechnology*, 8(1), 4-11.
- [12] Deveci, P. and Arslan, U., (2011) Synthesis of novel ferrocene containing vic-dioxime ligands and their Ni(II), Cu(II) and Co(II) complexes: Spectral, electrochemical and biological activity studies, *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(23), 3756-3763.
- [13] Babahan, I., Öztürk, S.E. and Çoban, E.P. (2015) Spectroscopic and biological studies of new mononuclear metal complexes of a bidentate NN and NO hydrazone–oxime ligand derived from egonol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 300-306.
- [14] Altıntop, M.D., Kaplancikli, Z.A., Çiftçi, G.A. and Demirel, R. (2014) Synthesis and biological evaluation of thiazoline derivatives as new antimicrobial and anticancer agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 74 264-277.
- [15] Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., (1983) Synthesis of some organometallic compounds of 1,2-acetonaphthylene dione dioxime and comparison with B₁₂ model compounds. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 13(5), 667-682.
- [16] Oguchi, K., Sanui, K. and Ogata, N., (1990) Relationship between electron sensitivity and chemical structures of polymers as electron beam resist. VII: Electron sensitivity of vinyl polymers containing pendant 1,3-dioxolan groups, *Polymer Engineering & Science*, 30(8), 449-452.
- [17] Chakravorty, A., (1974) Structural chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coordination Chemistry Reviews*, 13, 1–46.
- [18] Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov, N. A., (1976) *Fundamentals of organic chemistry*, Moscow Mir Published, Moscova, 2, 166.
- [19] Milios, C.J., Stamatatos, T.C. and Perlepes, S.P., (2006) The coordination chemistry of pyridyl oximes, *Polyhedron*, 25(1), 134-194.
- [20] Smith, A.G., Tasker, P.A. and White, D.J., (2003) The structures of phenolic oximes and their complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 241, 61-85.
- [21] Egneus, B., (1972) Investigations of dioximes and their metal complexes: A survey of the literature since 1963, *Talanta*, 19(11), 1387-1419.

- [22] Panja, P.K., Bala, S. and Pal, C., (1991) Infrared spectroscopic studies of dimethylglyoxime chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II), *Journal of Molecular Structure*, 249, 277-283.
- [23] Özcan, E. and Mirzaoğlu, R., (1988) Synthesis of Four New Substituted Arylamino-glyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Palladium(II), *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 18(6), 559-574.
- [24] Özek, A., Büyükgüngör, O., İlkimen, H. and Yenikaya, C., (2007) (1Z,2E)-2-(Hydroxyimino)-N-p-tolylacetamide oxime, *Acta Crystallographica Section E*, E63(12), o4738–o4738.
- [25] Geary, W.J., (1971) The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, 7(1), 81-122.
- [26] Kaya, M., Demir, İ. and Yenikaya, C., (2008) Synthesis and Characterization of Complexes of vic-Dioxime Derivatives with Transition Metal, *Asian Journal of Chemistry*, 20(3), 2221-2228.
- [27] Kaya, M., Yenikaya, C., Demir, İ. and Kalfa, O.M., (2008) Synthesis And Characteristics of N-(Glyoxyldioxime)-N'-(2-hydroxybenzylidene)-1,4-diaminonaphthalene And Its Metal complexes", *Russian Journal of General Chemistry*, 78(5), 939–945.
- [28] Yenikaya, C., Kaya, M. and Demir, İ., (2008) Synthesis of a Imine vic-Dioxime Ligand and Its Ni(II), Co(II), Cu(II) Complexes, *Asian Journal of Chemistry*, 20(7), 5651-5657.