

33734

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
KİMYA PROGRAMI

YENİ BİR MAKROSİKLIK EKSTRAKSİYON ARACININ SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU

Kimyager Hakan ALP

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Yüksek Lisans (Kimya)"  
Unvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16.12.1994

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 27.01.1995

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Mustafa ÜZDEMİR

*Üzdemir*

Jüri Üyesi : Doç.Dr.Hasan Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Y.Doç.Dr.Mehmet TÜFEKÇİ

Enstitü Müdürü : Prof.Dr.Temel SAVAŞKAN

*Savaşkan*

ARALIK - 1994

TRABZON

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DENEYİM MERKEZİ

## ÖNSÖZ

Bu çalışma K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Yüksek Lisans Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın Yüksek Lisans Tezi olarak seçiminde ve çalışmalarım süresince, değerli bilgileriyle bana yön veren, yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen tez danışmanım Giresun Eğitim Fakültesi Dekanı ve Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr.Mustafa ÖZDEMİR'e ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Doç.Dr.Yaşar GÖK'e minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç.Dr.Serdar KARABÜCEK'e, Arş.Gör.Halit KANTEKİN'e ve Arş.Gör.Salih Zeki YILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 1994

Hakan ALP

Not: Bu çalışmanın bir kısmı; Z.Anorg.Allg.Chem. (Almanya) dergisine yayına gönderilmiştir.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	II
ÖZET .....	VI
SUMMARY .....	VII
ŞEKİL LİSTESİ .....	VIII
TABLO LİSTESİ .....	X
1. GİRİŞ .....	1
2. OKSİMLER .....	6
2.1. Oksimlerin Adlandırılması .....	6
2.2. Oksimlerin Özellikleri .....	7
2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu .....	8
2.4. Oksimlerin Eldesi .....	11
2.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan .....	11
2.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan .....	11
2.4.3. Nitrosoloma Metodu ile .....	12
2.4.5. Primer Aminlerin Hidrojen Peroksit ile Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi Metodu ile .....	13
2.4.6. Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan .....	13
2.4.7. o-Asetil-Benzensülfon Hidroksamik Asidin Alkillenmesi ve Hidrolizi ile Gerçekleştirilen Oksim Sentezi .....	13

2.4.8. Disiyan-Di-N-Oksit Katılması .....	14
3. OKSİM KOMPLEKSLERİ .....	15
3.1. Oksimler Konusunda Son Gelişmeler .....	20
3.1.1. 1,3-Bis(Benzo-15-Crown-5)-2-tiyooksa-4,5- hidroksimino) imidazol, H <sub>2</sub> L Sentezi .....	20
3.1.2. s,s'-Bis[2-(4'-benzilidenamino-benzo-15-Crown-5)] Ditiyoglioksim, H <sub>2</sub> L Sentezi .....	21
3.1.3. Dibenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4-ditiyo-7,10-diaza -2,3,8,9-tetrahidroksilododesin H <sub>2</sub> L Sentezi .....	22
4. DENEYSEL KISIM .....	24
4.1. Kullanılan Aletler .....	24
4.2. Ligandın Sentezi .....	24
4.2.1. Benzo[15-Crown-5] Sentezi .....	24
4.2.2. 4',5'-Dinitrobenzo[15-Crown-5] Sentezi .....	25
4.2.3. 4',5'-Diaminobenzo[15-Crown-5] Sentezi .....	25
4.2.4. Bis(2-metoksi karbonylanilino) glioksime Sentezi .	25
4.2.5. 5,16:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3- Bis(Hidroksimino)-7,12-Diokso-1,4,7,11-tetraazo- siklotetradekan, H <sub>2</sub> L Sentezi .....	26
4.2.6. 5,16:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3- Bis(Hidroksimino)-7,12-Diokso-1,4,7,11-tetraazo- siklotetradekan H <sub>2</sub> L Ligandının kloro piridinli Co(III) Kompleksi Sentezi .....	28
4.2.7. (H <sub>2</sub> L) Ligandının Kloro Piridinli BF <sub>2</sub> <sup>+</sup> Köprülü Co(III) Kompleksinin Sentezi .....	29
4.2.8. (H <sub>2</sub> L) Ligandının Kloro Piridinli BF <sub>2</sub> <sup>+</sup> Köprülü Co(III) Pd <sub>2</sub> Trinükleer Kompleksinin Sentezi .....	30

4.2.9. (H <sub>2</sub> L) Ligandının Kloro Nitrosil Ru(II) Kompleksinin Sentezi .....	31
4.3. Ekstraksiyon .....	32
5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....	33
6. KAYNAKLAR .....	36
7. ÖZGEÇMİŞ .....	40



## ÖZET

### Yeni Bir Makrosiklik Ekstraksiyon Aracının Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada, 4',5'-diamino benzo [15-Crown-5] ile N,N'-bis(2-karbometoksifenil) diaminoglioksim ile reaksiyona sokularak yeni bir dioksim olan 5,16:13,14-dibenzo-9,10-benzo[15-Crown-5]-2,3-bis(hidroksimino)-7,12-diokso-1,4,8,11-tetraazosiklodekan ( $H_2L$ ) sentez edilmiştir. Bu ligandın metal-ligand oranı 1:2 olan sadece kobalt (III) ve rutenyum (II) kompleksleri elde edilmiştir. Hidrojen bağlı kobalt (III) kompleksi, bortriflorür etil eter kompleksi kullanılarak  $BF_2^+$  köprülü kobalt (III) kompleksi hazırlanmıştır.  $BF_2^+$  köprülü kobalt kompleksi bis(benzonitril) palladyum (II) klorür kullanılarak trinükleer kompleks hazırlanmıştır. Daha sonra bu kompleks, sulu ortamdan diklormetan ortamına bazı alkali metal katyonlarının ekstraksiyonunda kullanılmış ve ekstraksiyon kabiliyeti ölçülmüştür. Dioksimin ve komplekslerinin yapıları elementel analiz,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR, IR ve kütle spektrumları yardımı ile desteklenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Vic-Dioksim, Crown eter, Makrosiklik, ekstraksiyon.

## SUMMARY

### The Synthesis and Characterization of a New Macrocyclic Extractive Agent

The novel (E,E)-dioxime 5,6:13,14-dibenzo-9,10-benzo[15-Crown-5]-2,3-bis(hydroxyimino)-7,12-dioxo-1,4,8,11-tetraazocyclodecane ( $H_2L$ ) has been synthesized by the reaction of 4',5'-diamino benzo[15-Crown-5] with N,N'-bis(2-carbomethoxyphenyl) diaminoglyoxime. Only mono-nuclear Co(III) and Ru(II) complexes with a metal-ligand ratio of 1:2 have been isolated. The cobalt(III) complex bridged with  $BF_2^+$  is achieved with H-banded cobalt(III) complex and boron trifluoride ethyleter complex. The reaction of  $BF_2$  bridged cobalt(III) complex with bis(benzonitril) palladium(II) chloride give trinuclear complex. Then, this  $BF_2^+$  bridged cobalt(III) complex has been used the extractions of some alkaline metal cations from aquauo media into dichloromethane and measured the capability of alkaline metal extractions. The structure of dioxime and its complexes one purposed according to elemental analysis,  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR, IR and mass spectra data.

**Key Words:** Vic-Dioxime, Crown ether, Macrocycle, extraction.

**ŞEKİL LİSTESİ****Sayfa No**

Şekil 1. 2-hidroksimino propiyonik asit .....	6
Şekil 2. Syn-benzaldehitoksim .....	6
Şekil 3. Anti-benzaldehitoksim .....	6
Şekil 4. Syn-metil etil ketoksim veya anti- etil metil ketoksim .	7
Şekil 5. Syn-etil metil ketoksim veya anti- metil etil ketoksim .	7
Şekil 6. Vic-dioksimlerin syn şekli .....	7
Şekil 7. Vic-dioksimlerin amphi şekli .....	7
Şekil 8. Vic-dioksimlerin anti şekli .....	7
Şekil 9. Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu .....	8
Şekil 10. $\beta$ - veya syn- Benzildioksim .....	10
Şekil 11. $\alpha$ - veya Anti- Benzildioksim .....	10
Şekil 12. $\gamma$ - veya Amphi- Benzildioksim .....	10
Şekil 13. Oksimlerin HCl ile Formasyon Değişimi .....	11
Şekil 14. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonu ....	11
Şekil 15. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonu .....	11
Şekil 16. Nitrosolama Reaksiyonu .....	12
Şekil 17. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi .....	12
Şekil 18. Primer Aminlerin Hidrojen Peroksit ile Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi .....	13
Şekil 19. Friedel-Crafts Reaksiyonu .....	13
Şekil 20. o-Asetil-Benzensülfon Hidroksamik Asidin Alkillenmesi ve Hidrolizi .....	13
Şekil 21. Disiyan-di-N-oksit Katılması .....	14
Şekil 22. Trans kloro piridino bis dimetil glioksimato Co(III) Kompleksi .....	16
Şekil 23. Bis diamino glioksimato Co(II) Kompleksi .....	16



Şekil 24. Trans benzil piridino bis dimetilglioksimato Co(II) Kompleksi .....	16
Şekil 25. Trans dimetilglioksimato piridino bis dimetil- glioksimato Co(III) Kompleksi .....	17
Şekil 26. Oksim Gruplarının Asidik ve Bazik Özelliği .....	17
Şekil 27. Crown eter grubu taşıyan Vic-dioksimlerin Kompleksi ...	19
Şekil 28. Makrosiklik grup içeren kare düzlem Pd(II) klorür Kompleksi .....	19
Şekil 29. Crown eter grubu ihtiva eden vic-dioksimli Uranyum Kompleksi .....	20
Şekil 30. 1,3-Bis(benzo-15-Crown-5)-2-tiyookso-4,5- bis(hidroksimino) imidazol Sentezi .....	21
Şekil 31. s,s'-Bis[2-(4'-benzilidenamino-benzo-15-Crown-5)] ditiyoglioksim Sentezi .....	22
Şekil 32. Dibenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4-ditiyo-7,10-diaza- 2,3,8,9-tetrahidroksilododesin Sentezi .....	23
Şekil 33. 5,16:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3- Bis(Hidroksimino)-7,12-Diokso-1,4,7,11-tetraazosiklo- tetradekan, H <sub>2</sub> L Sentezi .....	27
Şekil 34. 5,16:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3- Bis(Hidroksimino)-7,12-Diokso-1,4,7,11-tetraazosiklo- tetradekan H <sub>2</sub> L Ligandının kloro piridinli Co(III) Kompleksi Sentezi .....	28
Şekil 35. (H <sub>2</sub> L) Ligandının Kloro Piridinli BF <sub>2</sub> <sup>+</sup> Köprülü Co(III) Kompleksinin Sentezi .....	29
Şekil 36. (H <sub>2</sub> L) Ligandının Kloro Piridinli BF <sub>2</sub> <sup>+</sup> Köprülü Co(III) Pd <sub>2</sub> Trinükleer Kompleksinin Sentezi .....	30
Şekil 37. (H <sub>2</sub> L) Ligandının Kloro Nitrosil Ru(II) Kompleksinin Sentezi .....	31

## TABLO LİSTESİ

Sayfa No

- Tablo 1. Asetonoksim için Bazı Bağ Uzunluğu ve Bağ Açısı  
Değerleri ..... 9
- Tablo 2. Alkalimetal Pikratlarının Sulu Çözeltilerden H<sub>2</sub>L içeren  
Diklormetan Fazına Ekstraksiyonu (%) ..... 32



## 1. GİRİŞ

A.Werner tarafından 1895 yıllarında temeli atılan Koordinasyon Kimyası ancak bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük bir ilerleme göstermiştir [1]. Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki disiplin arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır [2]. Bir metal iyonunun elektron verici (elektron donator) ile bağ teşkil etmesi sonucu oluşan yeni maddeler, bunların konfigürasyonları, strüktürlerinin aydınlatılması bu disiplinin araştırma sahasına girer. Transisyon metal iyonlarının çeşitli ligandlarla verdikleri kompleks mekanizmalarının incelenmesi koordinasyon kimyası, biyokimya, nükleer, boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda önem kazanmaktadır.

Bir kompleks veya şelat bileşiğinin formasyonu bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküllerdeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna dayanır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve inorganik karakterlerin bileşimi olarak karşımıza çıkarlar. Bu sebeple klasik kimyasal teoriler bu bağ karakterini aydınlatmada güçlük çeker.

Biyolojik yapılarda koordinasyon bileşikleri hayati öneme sahiptirler. Hemoglobin, klorofil bunun tipik örnekleridir.

Bu yapılarda metal, pirrol sistemine bağlanarak kompleksleşmiştir. Hemoglobinin oksijen taşımadaki, klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları, canlı hayatın sürmesinde son derece önemlidir. Miyoglobin, ftalosiyanın, B<sub>12</sub> vitamini benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir.

Koordinasyon bileşiklerinde bir metal iyonu bir elektron verici (elektron donator) grup ile bağ teşkil etmiş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonuyla reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla donator özelliğe sahip gruplar varsa bu taktirde reaksiyon sonunda bir veya daha fazla halka teşekkül eder ve oluşan molekül, şelat bileşiği veya metal şelat olarak adlandırılır. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye de şelat teşkil edici denir.

Elektron alan metal ve elektron veren şelat teşkil edici arasındaki elektron çiftinin oluşturduğu bağ, metal ve şelat teşkil edicinin tabiatına bağlı olarak ya daha ziyade "polar" veya daha ziyade kovalanttir.

Periyodik sistemin yaklaşık olarak bütün metalleri kompleks ve şelat teşkil ederler. Aynı zamanda çok sayıda kompleks ve şelat teşkil edici bilinmektedir. Bununla beraber metalle bağ teşkil eden donator atomlar yalnız V. ve VI. grupların daha ziyade metal olmayan azot, oksijen ve kükürt elementleridir.

Koordinasyon bileşikleri içerisinde, vic-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. Oksim ismi oksi-imin ( $R_1R_2C = NOH$ ) adının kısaltılması ile ortaya çıkmıştır. Zayıf bazik karakterdeki azot atomu ve asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğu için oksimler amfiprotik maddelerdir [3].

Vic-dioksimlerin sentezi için  $\alpha$ -dikarbonil bileşiklerinin uygun bir çözücü içinde hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu ilk akla gelen yöntemdir [4]. Ancak antrakinondioksi'de bu reaksiyonu gerçekleştirebilmek için piridin gibi özel çözücülerin kullanılması da gerekebilir. Diğer yandan  $\alpha$ -dikarbonil grupları N, O, S gibi iki elektronegatif atom arasında ise hidroksilamin ile yukarıda belirtilen şartlarda dioksim elde etmek mümkün olamayacağından, NH, SH veya OH gruplarına disiyan-di-N-oksit katılma reaksiyonu tercih edilir [5].

Antidiklorglioksimin soğukta polar olmayan bir çözücü içinde sodyum karbonat çözeltisi ile muamele edilmesi suretiyle elde edilen disiyan -di-N-oksit ( $\bar{O}-N=C^+-C^+=N-\bar{O}$ )  $NH>SH>OH$  sırasına göre bu gruplara katılır.

Halka yapısındaki polieter bileşiklerinin alkali metal iyonları ile kompleks oluşturduğu ilk defa Pedersen tarafından tespit edilmiş ve 33 tane çeşitli büyüklükteki makrosiklik polieter bileşiği ve bunların alkali kompleksleri yayınlanmıştır [6]. Makrosiklik polieter, poliamin, politioeter, vs, tipindeki bu bileşikler çok ilginç olağanüstü iyon bağlama özelliği göstermektedir. Bu tip bileşikler iç kısımda elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofil bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır. Çok değişik anyon katyonlar ile ve hatta nötral moleküllerle bağ yapmak üzere belirli bir eğilimleri mevcuttur ve bağ yaparken pek çok defa önemli konformasyonel değişimlere maruz kalırlar.

Bunların içinde özellikle dikkat çeken, polieterlerin bazı alkali ve toprak alkali iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve selektivitedir; bu durum bu bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmalarını sağlamıştır [7].

Bu bileşikler her ne kadar genel olarak taç eterler (Crown ether) olarak bilinmekte ise de, aslında taç eterler bir alt bölümü oluşturmaktadırlar. Taç eterler heteroatom olarak yalnız oksijen ihtiva eden koronandlardır. Taç eterlerin isimlendirilmesi Pedersen tarafından yapılmış olup önerilen isimlendirme şu esaslara dayanır:

- 1) Hidrokarbon halkalarının sayısı ve türü;
- 2) Polieter halkasındaki atomların sayısı;
- 3) Crown ismi;
- 4) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı;

Makrosiklik bileşikler amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedirler. Bu iyon-makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumu ve termodinamik stabilitelerini etkileyen faktörler şunlardır:

- 1) Halkadaki bağ yapıcı uçların tipleri,
- 2) Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
- 3) Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel değişimi,
- 4) İyon ve makrosiklik bileşikteki oyuğun bağlı büyüklükleri,
- 5) Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon dereceleri,
- 6) Halkadaki sterik engeller,
- 7) İyonun elektriksel yükü.

Taç eter bileşikleri, aromatik veya alifatik -diol bileşikleri ile yine aromatik veya alifatik dihalogenürlerden Williamson eter sentezine benzer şekilde elde edilmektedir. Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimine büyük ölçüde etki ettiği tespit edilmiştir. Zincir halkasındaki polieterik bileşiğin siklizasyon reaksiyonundan önce ortamda bulunan katyon ile bir kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci adımını teşkil eden halka kapanmasını sağlayan bu olaya "template etki" adı verilmiştir.

Makrosiklik polieterler esnek konformasyona sahip polidentat ligandlardır. Metal-ligand etkileşimleri de genellikle iyon-dipol etkileşimi tipindedir [8]. Taç eterler çeşitli metal iyonları ile 1:1 kompleksler oluşturmaktadırlar. Ancak makrohalkanın ve metal iyonunun yarıçapına bağlı olarak 1:2 ve 2:3 oranlarında da kompleksler mevcuttur. 1:2 oranındaki metal-taç eter komplekslerinde metal iyonu polieter halkasındaki boşluğa yerleşmiş olarak düşünülür. Bu yapı X-ışını kristallografi çalışmaları ile ispatlanmıştır.

Halka yapısındaki polieterlerin ilginç özelliklerinden biri, bu bileşiklerin değişik katyonları selektif bir biçimde bağlayabilme yeteneğidir. Makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal

iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma ilgisi, eterlerdeki oksijenlerin, S ve N ile yer değiştirmesi sonucu büyük ölçüde azalır. Komplekslerin stabilite sabitlerinde,  $O > NR > NH > S$  sırasına göre ortaya çıkan azalma, bu donör atomların elektronegativitelerindeki azalma ile doğru orantılıdır. Beklenildiği gibi, hetero atom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim de azalır [9].

Taç eterlere donör gruplar ihtiva eden substituentlerin takılması suretiyle hem alkali metal iyonları ile, hem de geçiş metal iyonları ile kompleks yapabilen ligandların sentezi yapılmaya başlanmış ve kompleksleri izole edilmiştir.

Taç eter komplekslerinin kararlılığı çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörleri şöyle sıralayabiliriz:

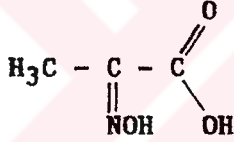
- 1) Ligandın kavite büyüklüğü,
- 2) Katyon yarıçapı,
- 3) Halkadaki bağlanma mevkilerinin uzaydaki dizilişi,
- 4) Heteroatomların karakterleri,
- 5) Diğer bağlanma mevkilerinin mevcudiyeti,
- 6) Kullanılan çözücünün cinsi.

Bu çalışmada ilk adımda 4',5'-diamino benzo(15-Crown-5) hazırlanıp, ester grubu taşıyan bir vic-dioksime kondenzasyona tabi tutularak makrosiklizasyon sağlanacak ve böylece yeni bir multidentat ligand sentezi sağlanacaktır. Bu ligantla hem geçiş metali hem de alkali metal katyonlarına karşı affinite sağlanacaktır. Bu sayede tek molekülde iki farklı metal grubu yapıya bağlanacaktır. Daha sonra bu ligandın organik çözücülerde çözünebilen Co(III) kompleksi hazırlanacak ve bu kompleks yardımı ile sulu fazdan organik faza alkali metal katyonu ekstraksiyonu sağlanacaktır.

## 2. OKSİMLER

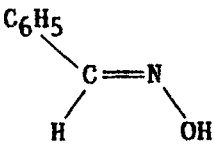
### 2.1. Oksimlerin Adlandırılması

Oksim genel bir isimlendirmedir. Literatürde eskiden kolaylık sağlamak amacı ile bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim  $[\text{CH}_3\text{-CH=NOH}]$  gibi. Bugün ana grup keton veya aldehit olmak kaydıyla, hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilir. Örneğin Şekil 1'deki yapıyı 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirebiliriz (3).

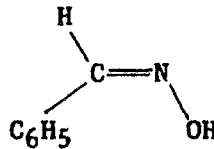


Şekil 1. 2-Hidroksimino Propiyonik Asit.

Oksim ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle syn- ve anti- ön ekleriyle gösterilir. Hiç şüphesiz asimetric keton ve aldehit gruplarının ayırt edilmesi gerekir. Syn-benzaldehit oksimde olduğu gibi syn- eki aldehidik hidrojenin ve oksijenin aynı tarafta olması durumunda kullanılır (Şekil 2,3).



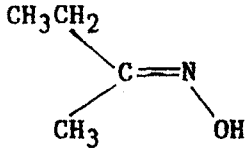
Şekil 2. Syn-Benzaldehitoksim



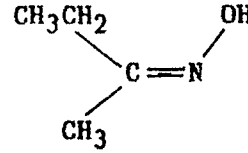
Şekil 3. Anti-Benzaldehitoksim



Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak kullanılan substituentlerin yerine göre seçilir. Etil metil ketoksim örneğini her iki şekilde yazarsak (Şekil 4,5) OH ve etil grubunun farklı tarafta olması anti- ekini, aynı tarafta olması syn- ekini almasına neden olmuştur. metil etil ketoksim şeklinde yazıldığında da yine aynı l=kuralla isimlendirme yapılır.

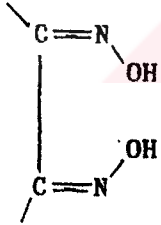


Şekil 4. Syn-Metil Etil Ketoksim  
veya Anti-Etil Metil Ketoksim.

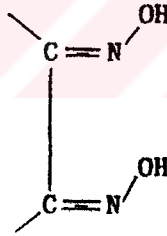


Şekil 5. Syn-Etil Metil Ketoksim  
veya Anti-Metil Etil Ketoksim.

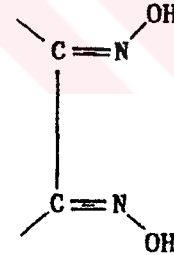
$\alpha$ - dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır (Şekil 6,7,8).



Şekil 6. Syn-



Şekil 7. Amphi-  
(veya syn- anti)



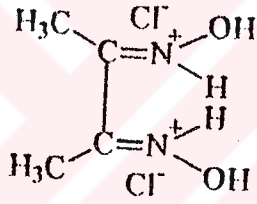
Şekil 8. Anti-

## 2.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı madde olup, suda bir dereceye kadar çözünürler. Sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar dikkate değer ölçüde uçucudurlar (10).

Oksimler sulu NaOH'de çözünecek derecede zayıf asitlerdir. Fakat CO<sub>2</sub> ile çökerler. Basit oksimlerin pKa=10-12 arasında değişir. Benzer sebeplerden dolayı α-dioksimler monooksimlerden daha kuvvetli asitlerdir. Glioksimde pKa=10.7 olup sulu çözeltileri dikkate değer ölçüde asidiktir.

Oksimler çifte bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterirler. Bunlar hidroksilaminden on kat daha zayıf bileşiklerdir. Ayrıca hidroksil grubundan dolayı oksimlerin iminlerden on kat daha zayıf bazik özellik göstermeleri beklenir. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltmede çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir (Şekil 9).



Şekil 9. Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu.

Oksimler IR spektrumunda beklenen C=N gerilme absorpsiyonuna 1600-1665 cm<sup>-1</sup> de verirler. N-O gerilme absorpsiyonu ise 940-885 cm<sup>-1</sup> de verirler.

### 2.3. Oksimlerin Geometrik izomerizasyonu

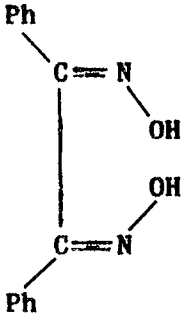
Oksimlerin yapıları ve çeşitli izometrik şekilleri 20. yüzyılın ilk 10 senesinde aktif olarak tartışılmıştır. Daha sonra Meisenheimer ve Theilacker bu konuda çalışmalarını sürdürmüşlerdir.

X-ışını kristalografi metoduyla oksimlerin yapıları incelenmiş ve asetonoksim için Tablo 1'deki değerler bulunmuştur. (C=N) çifte bağın varlığında, karbon atomu iki farklı grubu ihtiva ediyorsa geometrik izomeri mümkün olmaktadır. Asetonoksimde olduğu gibi karbon atomu aynı iki grubu ihtiva ettiğinden, OH'a göre anti- durumundaki grubun bağ uzunluğu ve açı değerleri syn- durumundaki grubun değerlerinden daha farklı olmasına rağmen tek ürün mevcut olmaktadır [12].

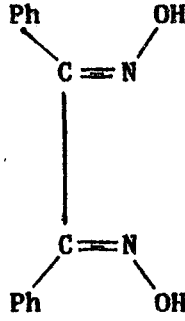
Tablo 1. Asetonoksim için Bazı Bağ Uzunluğu ve Bağ Açısı Değerleri

	Bağ Uzunluğu	Bağ Açısı
C = N	1.29 Å	
N - O	1.36 Å	
CC - C (syn)	1.49 Å	
C - C (anti)	1.55 Å	
C - C - N <sup>O</sup>		111°
C - C <sup>N</sup> (syn)		131°
C - C <sup>N</sup> (anti)		113°

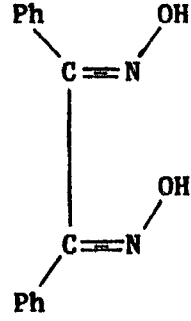
Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti- formu, amphi- formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Aynı zamanda anti- formunda erime noktası amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir. Benzildioksimin stereo izomerleri için bu özellik Şekil 10, 11, 12'de gösterilmiştir [13].



En. 206°C  
Şekil 10. β- veya  
Syn-Benzildioksim



En. 237°C  
Şekil 11. α- veya  
Anti-Benzildioksim

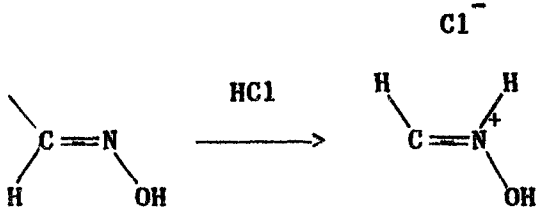


En. 166°C  
Şekil 12. ζ- veya  
Amphi-Benzildioksim

Geometrik izomerler, oksimler için problem olmuştur. Ketoksimler için Beckman çevrilmesi fiziksel metodlar gelişinceye kadar izomerizasyonları izah için en uygun yol sayılmıştır. Bu yol reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilere bağlı olup, bu bilgilerde 20. yüzyılın başlarında yetersizdi.

1921'e kadar tartışmalı olan konular Meisenheimer tarafından açıklığa kavuşturuldu. Bu sayede oksimlerin yapıları, elde edilme yollarına bakılmaksızın aydınlatıldı. Beckman çevrilmesi anti-substituentlerin göçüyle oluşmaktadır. 1930 yıllarından itibaren ketoksim izomerlerinin konfigürasyonu bu esasa göre izah edilmiştir. Bütün eksik kabuller Beckman dönüşümünün syn-anti dönüşümü için müşterek sayılmasından doğmuştur. Daha sonraları ancak spektral metodlarla oksim yapıları kesin olarak belirlenmiştir. Karbon atomuna asimetric grupların bağlanmasıyla oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine neden olur. Meselâ; anti-formlar, amphi-formlara göre daha asidiktirler.

Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. Amphi- ve syn- şekiller HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben anti-formuna dönerler (Şekil 13).

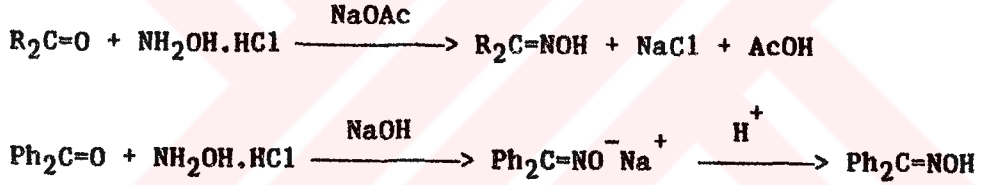


Şekil 13. Oksimlerin HCl ile Formasyon Değişimi.

#### 2.4. Oksimlerin Eldesi

##### 2.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Eskiden beri oksimler bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar her sıcaklıkta optimum pH'da olmak üzere aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca gerçekleştirilebilir (Şekil 14).



Şekil 14. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonu.

##### 2.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

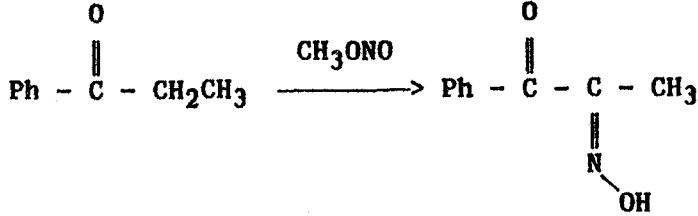
Oksimler ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilir (Şekil 15).



Şekil 15. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonu.

### 2.4.3. Nitrosolama Metoduyla

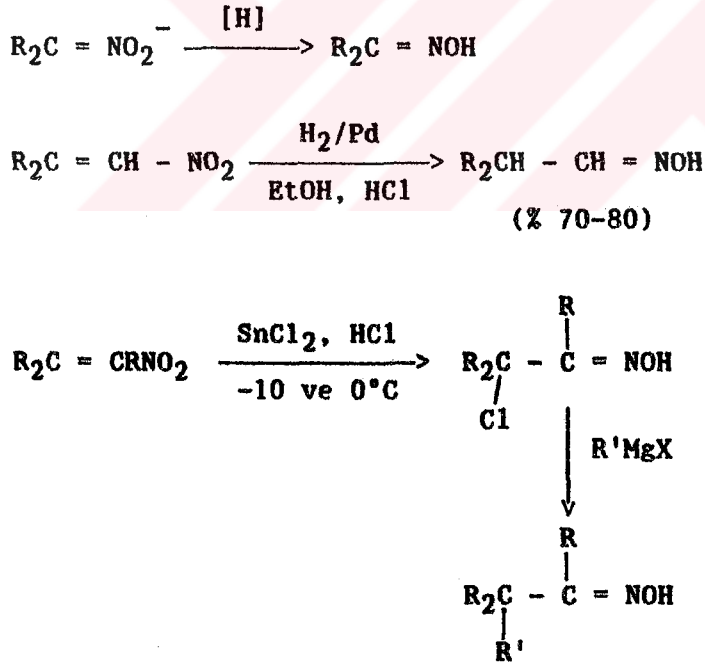
Şekil 16'da gösterilen bu yolla ketonlardan  $\alpha$ -ketoksimlerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 16. Nitrosolama Reaksiyonu.

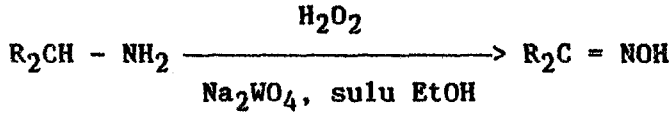
### 2.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır (Şekil 17).



Şekil 17. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi.

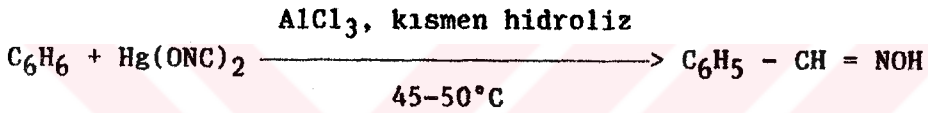
**2.4.5. Primer Aminler'in Hidrojen Peroksit ile Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi Metoduyla**



Şekil 18. Primer Aminler'in Hidrojen Peroksit ile Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi.

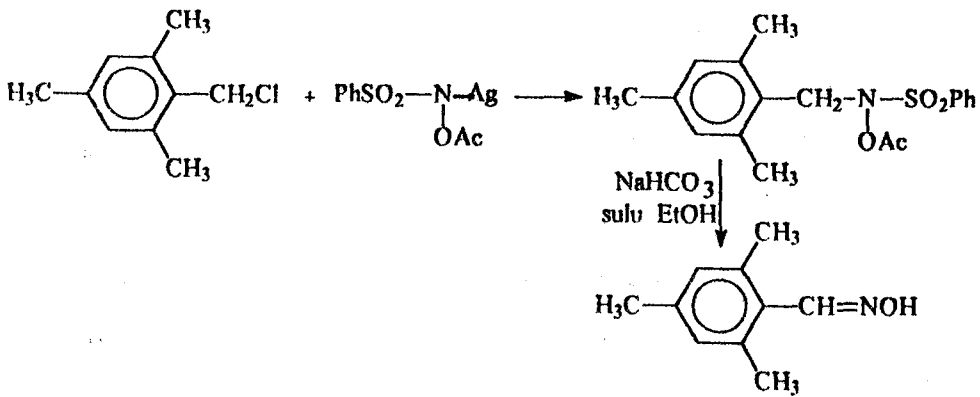
**2.4.6. Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan**

İhtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı kimyacıların pek tercih etmedikleri bir metoddur.



Şekil 19. Friedel Crafts Reaksiyonu.

**2.4.7. o-Asetil-Benzensülfon Hidroksamik Asid'in Alkilleme ve Hidrolizi ile Gerçekleştirilen Oksim Sentezi**

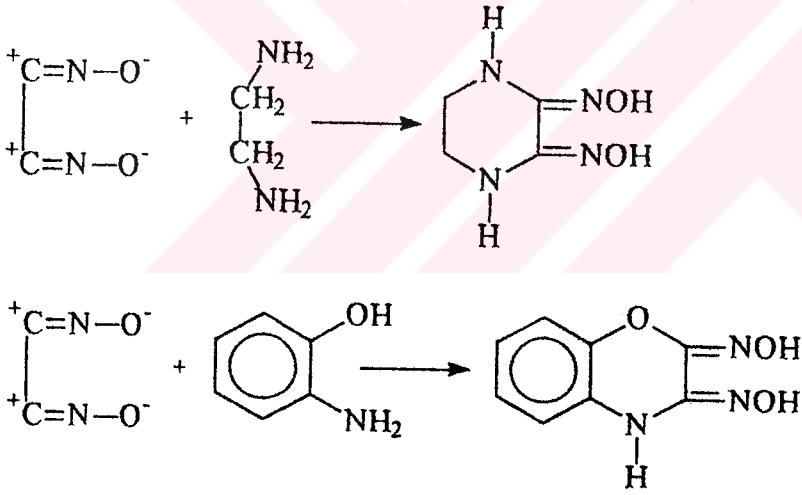


Şekil 20. o-Asetil-Benzensülfon Hidroksamik Asid'in Alkilleme ve Hidrolizi.

#### 2.4.8. Disiyan-di-N-Oksit Katılması

Bu yöntem dioksimlerin elde edilmesi için kullanılan en iyi yöntemdir, fakat tehlikelidir. Her ne kadar siyanojen-di-N-oksit ilk olarak 1911 yılında çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son yıllarda artan bir süratle devam etmektedir. Grundman ve arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere siyanojen-di-N-oksit katılmasından substitue amin oksimler elde edilmiştir.

Diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyona 0°C'nin altında 1N N<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi, 0°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda patlama özelliğine sahip olduğundan dikkatli çalışmak şartıyla dioksim eldesi için çok elverişlidir.



Şekil 21. Disiyan-Di-N-Oksit Katılması.



### 3. OKSİM KOMPLEKSLERİ

$\alpha$ -Dioksimler ve muhtelif metallere vermiş oldukları şelat bileşikleri hakkında oldukça fazla çalışma yapılmıştır. 1905 yılında L.Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleks L.Tschugaeff tarafından izole edilmiştir [14].

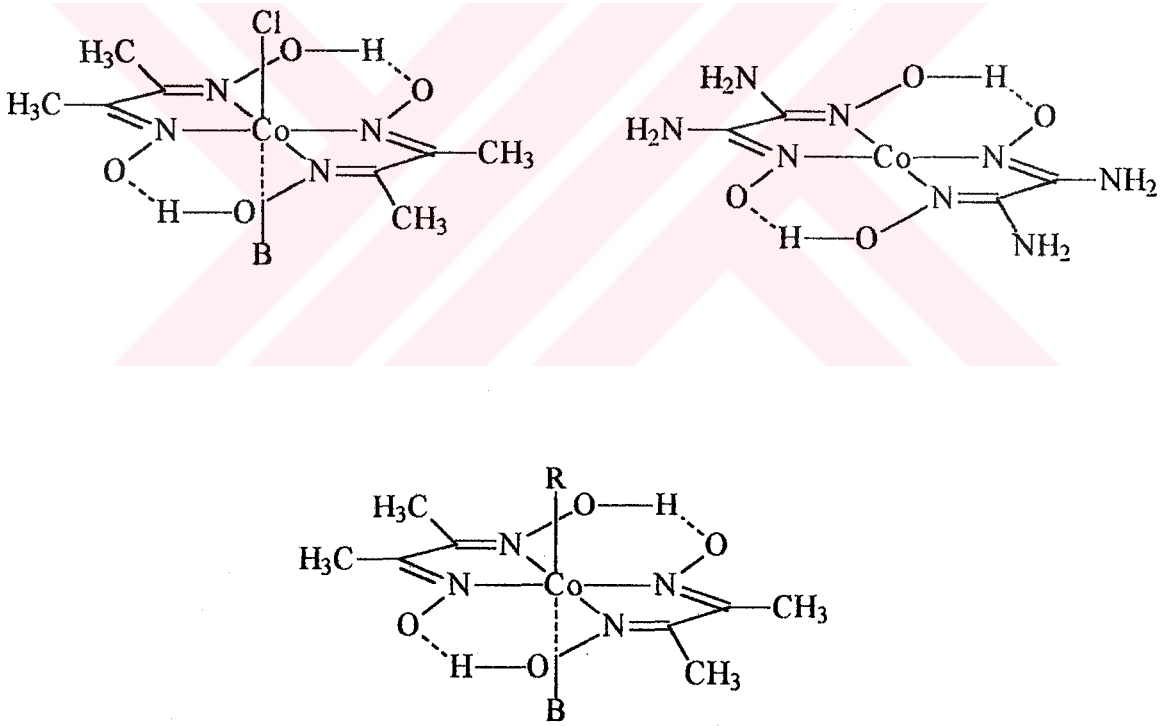
Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çok değişik şekillerde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verirler. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla karakterize etmek imkânsızdır. Dimetilglioksim takdirinde  $\text{CoCl}_2$  kullanmak suretiyle squarpyramidal veya oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil 22) diaminoglioksim ile squarplanar bir kompleks meydana gelir (Şekil 23).

Bu tip iki şelat bileşiği arasındaki fark yalnızca yapı bakımından değil fakat daha önemlisi stabilite bakımından da ileri gelmektedir. Dimetilglioksim kobalt kompleksi (cobaloksime) adı altında vitamin B<sub>12</sub> ve koenzimlerin kimyasal bir modeli olacak özellikler göstererek biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında kullanılmıştır (Şekil 24). Zira, bu şelat bileşiği sodyumborohidrat ( $\text{NaBH}_4$ ) gibi indirgeyici maddelerle muamele edildiğinde kompleks herhangi bir parçalanmaya uğramadan  $\text{Co}^{+1}$ 'e (B<sub>12</sub> vitamininde olduğu gibi) indirgenmiştir. Halbuki diaminoglioksim ile yapılan bileşik böyle bir indirgenme reaksiyonuna tabi tutulduğunda kompleksin tamamen parçalandığı görülmüştür. Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine

amino gruplarının girmesiyle oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağ gevşemesinden ileri gelir.

Nitekim diaminogliksim üzerinde X-ışını ve fotoelektron spektroskopisi ile yapılan ölçümler neticesinde oksim azotu ile amino azotu arasında, bağ enerjilerinde bir fark görülmüştür [15].

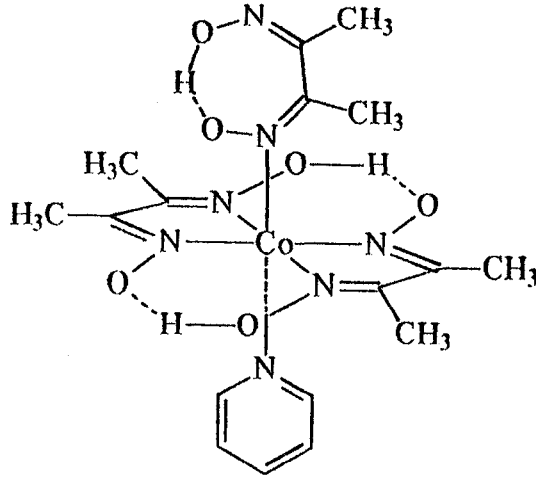
Diğer taraftan eskiden beri bilinen bis(dimetilgliksimato)-piridino kobalt kompleksi, son zamanlarda yapılan çalışmalar neticesinde, bir mol dimetilgliksim ile daha reaksiyona girerek yine altı koordinasyon sayılı yeni bir kompleks türü oluşturduğu ortaya konmuştur (Şekil 25).



Şekil 24.

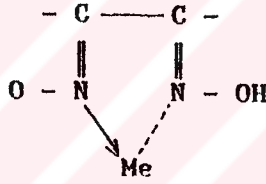
B: Bir Baz, Piridin, Trifenilfosfin vb.

R: Alkil veya Aril



Şekil 25. Trans Dimetilglioksimate Piridino Bis Dimetilglioksimate Co(III) Kompleksi.

Pfeiffer ve Richarz, oksimlerin iç kompleks oluşturduklarını iddia etmişler ve iç kompleks oluşumu sırasında molekülün oksim gruplarının birinin bazik, diğerinin asidik davrandığını belirtmişlerdir [16] (Şekil 26).



Şekil 26. Oksim Gruplarının Asidik ve Bazik Özelliği.

Oksim gruplarının birinin bazik karakteri  $M(\text{oksim})_2X_2$  tipindeki bileşiklerde ortaya çıkar. Bu tip bileşikler su ile kolaylıkla bozulan kararsız maddelerdir. Thilo'nun belirttiğine göre dimetilglioksim taktirinde  $M(\text{DH}_2)\text{Cl}_2$  tipindeki komplekslerin kararlılıkları  $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$  sırasına göre azalır. Bu nedenle Cu komplekslerini elde etmek imkânsızdır.

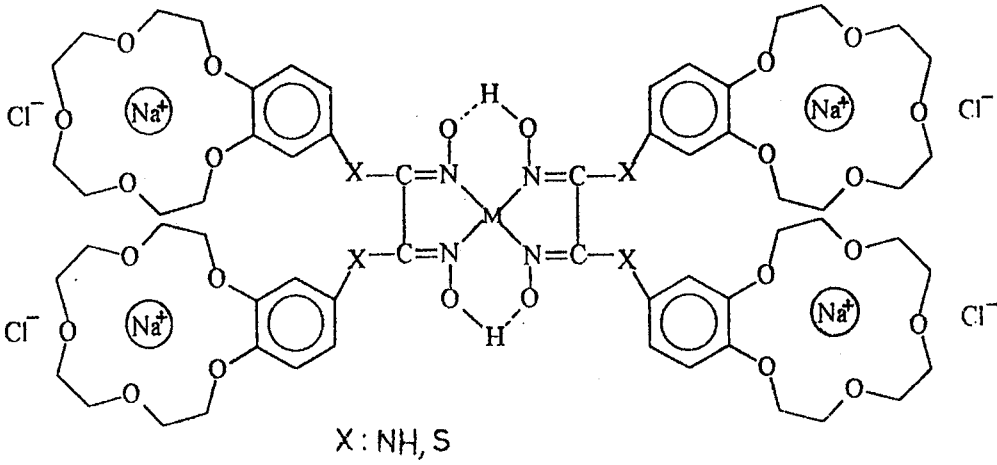
$\alpha$ -Dioksimlerin Nikel(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Nikel(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur.

$\alpha$ -Dioksimler Nikel(II) ile farklı konfigürasyonlarda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle  $\alpha$ -dioksimlerin anti-formlarıyla kiremit kırmızısı amphi-formlarıyla yeşilimsi - sarımsı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler bu iki formlarının dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Bu dönüşüm büyük oranda enerjisi düşük olan anti-formunun lehinedir. Fakat bunun bazı istisnaları vardır [17].

Nikel takdirinde yapı squarplanar ve tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda Nikel(II)'nin mavi kompleksinin  $sp^3$  konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal renkli komplekslerinin diamagnetik ve squarplanar geometride ve  $dsp^3$  konfigürasyonunda bulunduğunu göstermiştir.

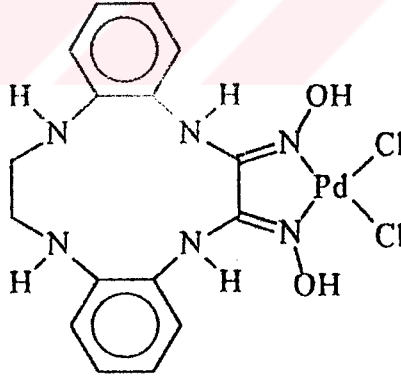
Vic-dioksimlerin amphi-geometrik izomerlerinde anti-formlarında olduğu gibi oksijen molekülleri arasında hidrojen köprüleri oluşmaktadır. Çünkü bu tip oksimlerde kompleksleşmeye sadece azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar değil, aynı zamanda oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar da katılmaktadır [18].

20 yıllık bir geçmişi olmakla beraber makrosiklik eterler son yıllarda üzerinde çok fazla çalışma yapılan bir alan olmuştur. Faz reaksiyonlarına imkan vermeleri moleküler kaviteye uygun iyon çaplı katyon bağlayarak iyonik hale gelmeleri, seçimli iyon bağlayabilmeleri koordinasyon kimyasında ilgi alanına girmelerini sağlamıştır. Vic-dioksimler ve onların kompleksleri bu ilginin odaklarından biridir. N,N'-bis(benzo-15-Crown-5) diaminoglioksim grubuyla Crown eter gruplarının birleşimine iyi bir örnektir (Şekil 27).



Şekil 27. Crown Eter Grubu Taşıyan Vic-Dioksimlerin Kompleksi.

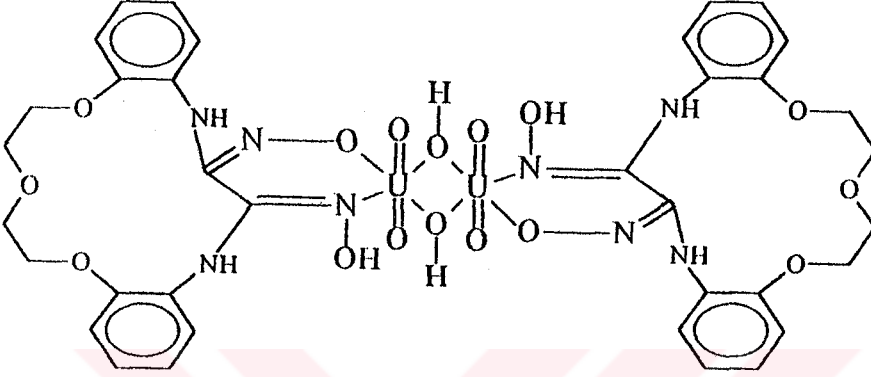
Vic-Dioksimler geçiş metalleri ile her zaman metal-ligand oranı (1:2) olacak tarzda kompleks oluşturmazlar. Bazen iyon çapı büyük geçiş metalleri ile (1:1) lik bazen de (2:2) lik kompleksler meydana getirirler. Dibenzo[e, k]-2, 3-bis(hidroksimino)-1, 4, 7,10 tetraaza-2,5,8,9-tetrahidroksilododesin'in Pd kompleksinde olduğu gibi metal metal ligand oranı (1:1) dir [19] (Şekil 28).



Şekil 28. Makrosiklik Grup İçeren Kare Düzlem Pd(II) Klorür Kompleksi.

Bazı denizler radyoaktif maddeler ihtiva etmektedirler. Ancak radyoaktif madde konsantrasyonu düşüktür. Düşük konsantrasyondaki bu kıymetli maddeleri kazanmak için oksim ve Crown eter komplekslerinin

kompleksleştirici etkisinden yararlanmak düşünülmüştür. Dibenzo[e,k]-2,3-bis(hidroksimino)-1,4-diaza-7,10,13-triokso-2,3,8,9,11,12- hegzahidrosiklopentodesin bu amaçla kullanılmış ve kararlı kompleksler elde edilmiştir [20] (Şekil 29).

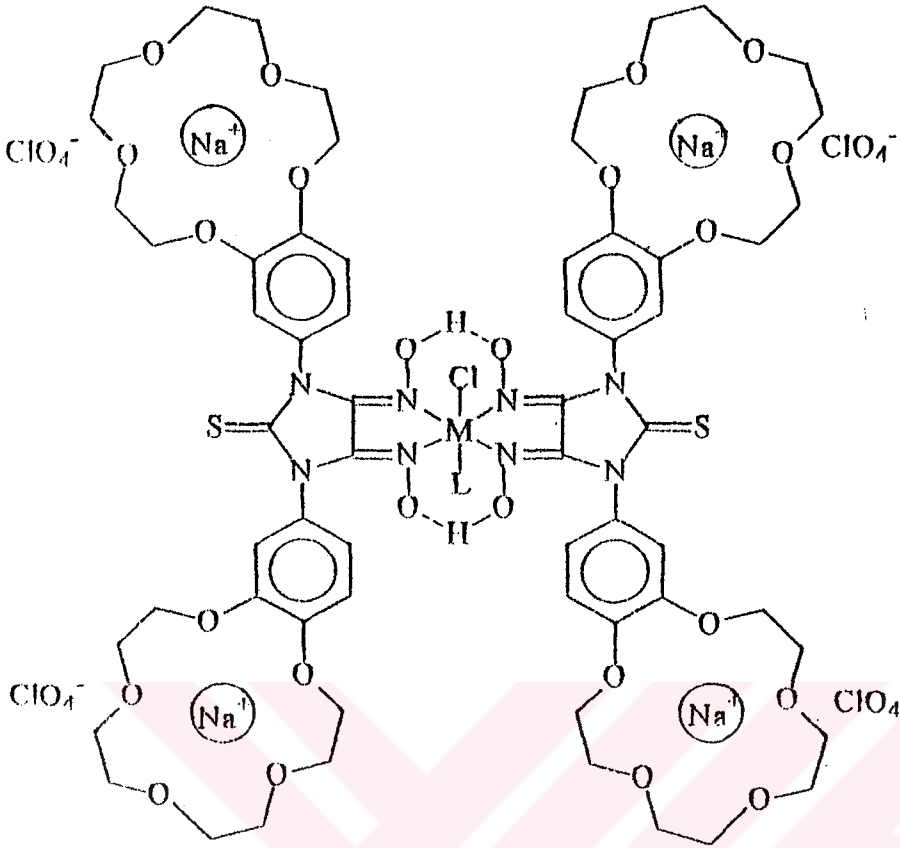


Şekil 29. Crown Eter Grubu İhtiva Eden Vic-Dioksimli Uranyum Kompleksi.

### 3.1. Oksimler Konusunda Son Gelişmeler

#### 3.1.1. 1,3-Bis(Benzo-15-Crown-5)-2-Tiyookso-4,5-(Hidroksimino) İmidazol, H<sub>2</sub>L Sentezi

4'-Aminobenzo(15-Crown-5) ile tiyokarbonildiklorürün reaksiyonundan elde edilen, N,N'-bis(benzo-15-Crown-5) tiyürenin (BTU) diklormetan içerisinde siyanojen-di-N-oksit ile reaksiyonundan elde edilmiştir. H<sub>2</sub>L'nin metal:ligand oranı 1:2 olan Ni(II), Pd(II), Cu(II), Co(II) ve Co(III) vic-dioksim kompleksleri elde edilmiştir. Vic-dioksimlerin çoğunda olduğu gibi burada da koordinasyon, ligandın 2 azot atomu ile sağlanmıştır [21].



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

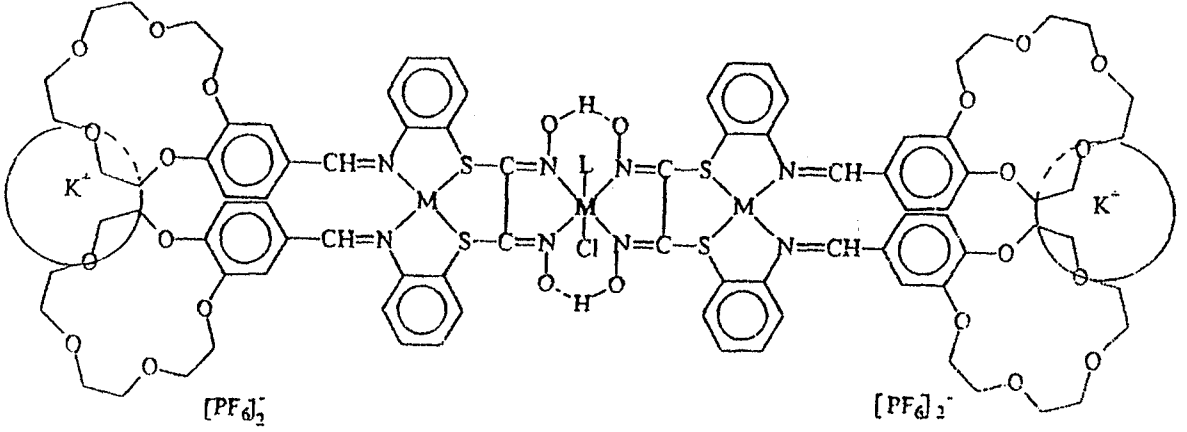
M=Co(III) ise (L'=Benzimidazol)

Şekil 30. 1,3-Bis[Benzo-15-Crown-5)-2-Tiyookso-4,5-Bis (Hidroksimino) imidazol Sentezi.

### 3.1.2. S,S'-Bis[2-(4'-Benzilidenamino-Benzo-15-Crown-5)]

#### Ditiyoglioksim, LH<sub>2</sub> Sentezi

4'-formilbenzo(15-Crown-5) ile s,s'-bis(2-aminofenil) ditiyoglioksimin absolu alkol içinde azot atmosferinde 22 saat reflaks sonucunda elde edilmiştir. H<sub>2</sub>L'in Ni(II) ve Co(III) ile metal:ligand oranını 1:2 olan mononükleer kompleksleri elde edilmiştir. Bu mononükleer komplekslerden Cu(I) ve Cd(II) ile heteronükleer kompleksleri sentezlenmiştir [22].



Şekil 31. S,S'-Bis[2-(4'-Benzilidenamino-Benzo-15-Crown-5)]  
Ditiyoglioksim Sentezi.

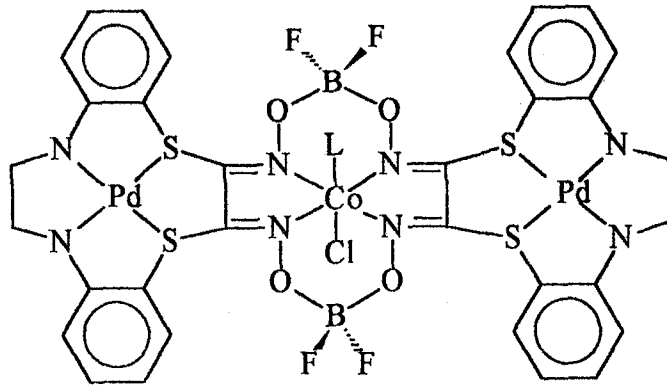
Mononükleer için	M = Co(III)
	L' = piridin
Trinükleer için	M = Co(III)
	M' = Cu(I)

### 3.1.3. Dibenzo-2,3-Bis(Hidroksimino)-1,4-Ditiyo-7,10-Diaza- 2,3,8,9-Tetrahidroksilododesin, H<sub>2</sub>L Sentezi

H<sub>2</sub>L ligandı, 1,2-bis(o-merkaptolanilino) (E,E)diklorglioksimin reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu ligandın metal:ligand oranı 1:2 olup Co(III) için mononükleer kompleksi hazırlanmıştır. Bu ligandın mononükleer Co(III) kompleksinde aksiyal konumlarda 2,6 lutidin ve klor iyonu bulunur.

BF<sub>2</sub><sup>+</sup> köprüllü mononükleer Co(III) kompleksinin Pd[bis(benzonitriil)]Cl<sub>2</sub> ile reaksiyonundan Trinükleer Co(III) kompleksi elde edilir [23].





L = 2,6- Lutidine

Şekil 32. Trinükleer Co(III) kompleksi.

## 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1. Kullanılan Aletler

1. Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin-Elmer 177 K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopisi Laboratuvarı, Trabzon.

2. Ultraviyole-visible (UV-VIS) Spektrofotometresi: GBC 911 K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopisi Laboratuvarı, Trabzon.

3. Elementel Analiz Cihazı: Hewlett Packard/85 CHN Analyzer, O.D.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elementel Analiz Laboratuvarı, Ankara.

4.  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrofotometresi: 200 MHz Gemini Varian  $^1\text{H}$  NMR- $^{13}\text{C}$  NMR Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum.

### 4.2. Ligandın Sentezi

#### 4.2.1. Benzo [15-Crown-5] Sentezi

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlendi [6]. 55 g katehol (0.5 mol), 1500 ml n-butanol ve 42 g (1.05 mol) NaOH'in 50 ml sudaki çözeltisinden oluşan karışımdan 5 dakika azot geçirerek, 115.5 g (0.5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksa-undekan ilâve edildi. 30 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Bu sürenin sonunda, 4 ml derişik HCl ile asitlendirilip, 30°C'ye soğutuldu, süzülde, katı madde 250 ml metanol ile yıkandı. Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirildi, evaporatörde kuruluğa kadar çözücüler uzaklaştırıldı. Kalıntı 400 ml petrol eteri veya n-heptan ile kaynatılarak 5 defa

ekstrakte edildi. Verim 78 g (%58), beyaz kristalin erime noktası 79°C dir.

#### 4.2.2. 4',5'-Dinitro Benzo [15-Crown-5] Sentezi

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlendi [24]. 21 g benzo [15-Crown-5] 50 ml HNO<sub>3</sub> (%70) ile 60°C'de 7 saat karıştırılarak ısıtıldı. Bir gece karışım kendi halinde bekletildi. Karışıma 100 ml CH<sub>3</sub>OH ve 100 ml kadar da H<sub>2</sub>O ilâve edildi. Açık sarı çökelek süzüldü. Sarı çökelek 5 defa 20 şer ml'lik CH<sub>3</sub>OH ile yıkandı. Çökelek kurutuldu, indirgeme işlemi yapıldı, iyi sonuç vermedi. Ancak dinitro bileşiği yeniden etanolden kristallendirilip indirgendiğinde iyi sonuçlar elde edildi. Verim 12 g (%57.14), erime noktası 172-174°C dir.

#### 4.2.3. 4',5'-Diamino Benzo [15-Crown-5] Sentezi

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlendi [25]. 3.5 g 4',5'-dinitro benzo [15-Crown-5] 60°C'de 200 ml n-butanolda çözüldü. 0.7 g Pd/c (%10) ilâve edildi. Bu sırada çözelti reflaks olmaktadır ve sıcaklık 120°C ye çıkartıldı ve 10.5 ml %100'lük hidrazin hidrat (NH<sub>2</sub>.NH.OH<sub>2</sub>) damla damla ilâve edildi. Köpükler ilâveden 1.5 saat sonra renksizleşti. Sıcakken selit yardımıyla süzüldü. Renksiz çözelti evaporatörde 50°C de düşük basınç altında 20 ml kalana kadar tek-sif edildi. Soğutuldu, süzüldü. Eterle yıkandı. Beyaz pul kristal halinde olan ürün eter içinde saklanır. Verim 2.4 g (%83), erime noktası 127-128°C dir.

#### 4.2.4. Bis(2-Methoksi Karbonylanilino) Glioksime Sentezi

20 mmol (2.6 ml) antranilik asidin 30 ml CHCl<sub>2</sub> de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye, 10 mmol (1.57 g) (E,E) glioksimin 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'deki ve 50 ml 1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinin kriyostatta -10°C'ye kadar

soğutulup birbirine ilâve edilmeleri ile oluşan siyanojen-di-N-oksit N<sub>2</sub> atmosferi altında ilâve edildi. 2 saat sonra başlangıçta açık sarı olan çözelti hafif kırmızı bir hal aldı. Daha sonra reaksiyon ortamında beyazımsı antranilik asit esteri birikmeye başladı. Bu reaksiyon -8°C ile -10°C arasında yaklaşık 10 saat devam ettirildi. Daha sonra soğutulan çözelti içinde çöken kısım süzülüp beyaz çökeleksoğuk alkolle yıkandı. Beyaz madde vakumda kurutuldu. Verim 0.8 g (%30), erime noktası 164-165°C dir.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ=11.13 (s, 2H, OH), 9.81 (s, 2H, NH), 7.52 (d, 2H, ArH), 7.31 (t, 2H, ArH), 6.82 (m, 4H, ArH), 3.69 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ=167.17, 141.89, 140.63, 130.41, 120.86, 118.43, 115.07, 52.13.

MS(m/z)=386(20.4).

IR(KBr tabletleri, cm<sup>-1</sup>)=3300 (N-H), 3180 (O-H), 3030 (Ar-H), 2940 (C-H), 1685 (C=O), 1640 (C=N), 960 (N-O).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

C: 55.95, H: 4.66, N: 14.50 % (Hesaplanan)

C: 55.78, H: 4.51, N: 14.37 % (Bulunan)

#### 4.2.5. 5,16:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo(15-Crown-5) 2,3-Bis(Hidroksimino)-7,12-Diokso-1,4,7,11-Tetrazosiklotetradekan (H<sub>2</sub>L) Sentezi

1.55 mmol (0.462 g) 4',5'-diamino benzo [15-Crown-5] 200 ml absolu alkolde N<sub>2</sub> atmosferinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 1.55 mmol (0.651 g) N-N'-bis(o-asetil fenil) (E,E) diazaglioksim azar azar ilâve edildi. İlâveden sonra reaksiyon karışımı N<sub>2</sub> atmosferinde 80 saat devam ettirildi. Reaksiyon başlangıçta ve belirli saatlerde alınan örneklerle BAW solven sisteminde alüminyum plaklar üzerine çekilmiş silikagelle kontrol edildi. Bu süre sonunda çözücü süzüldü.

Ürün alkolden kristallendirildi. Soğuk alkolle ve eterle yıkandı. Oluşan bordo kristaller vakumda kurutuldu. Verim 0.58 g (%60.42), erime noktası 210°C dir.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta=11.10$  (s, 2H, OH), 9.80 (s, 2H, NH), 7.56-7.47 (d, 3H, Ar-H), 7.37-7.17 (t, 3H, Ar-H), 7.00-6.72 (m, 4H, Ar-H), 4.21 (s, 2H, NH), 3.91-3.40 (m, 16H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta=167.16$ , 141.83, 140.68, 135.78, 133.68, 128.24, 126.17, 120.83, 120.70, 118.44, 103.96, 70.94-68.58 ppm.

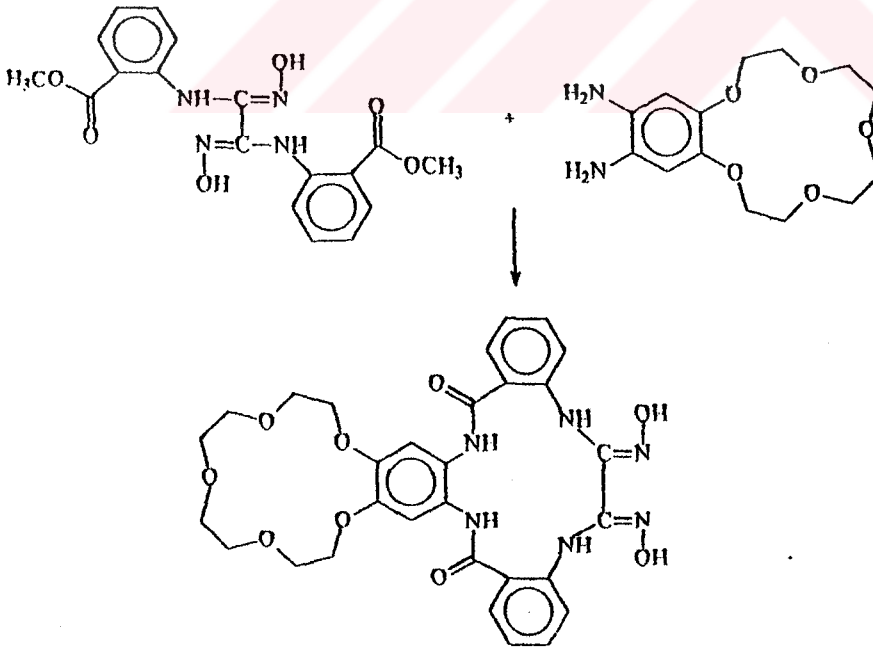
MS(m/z)=558(22), 554(14), 512(28), 496(100), 461(54), 426(36), 401(51), 322(18).

IR(KBr tabletleri,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3340 (N-H), 3225 (O-H), 3035 (Ar-H), 2920 (C-H), 1690 (C=O), 1625 (C=N), 1600 (N-H), 1270-1235 (C-O-C), 960 (N-O)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_9$  formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

C: 58.06, H: 5.16, N: 13.54 % (Hesaplanan)

C: 57.88, H: 4.96, N: 13.38 % (Bulunan)



Şekil 33. 5,16:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3-Bis (Hidroksimino)-7,12-Diokso-1,4,7,11-Tetraazosiklo-tetradekan.

4.2.6. 5,16:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo(15-Crown-5) 2,3-Bis(Hidroksimino)-7,12-Diokso-1,4,7,11-Tetraazosiklotetradekan (H<sub>2</sub>L) Ligandının Kloro Piridin Co(III) Kompleksi, [Co(HL)<sub>2</sub>(Py)Cl] Sentezi

0.55 g (0.88 mmol) LH<sub>2</sub> ligandı 30 ml etanolde çözüldü. Bunun üzerine 0.44 mmol (0.1047 g) CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'nun 10 ml alkoldeki çözeltisi 60°C de ilâve edildi. Bu sırada çözeltinin rengi değişti. Çözeltiden 20 dakika O<sub>2</sub> geçirildikten sonra ortama 0.88 mmol (0.07 ml) piridin ilâve edildi. Reaksiyon aynı sıcaklıkta 1.5 saat devam ettirildi. Oluşan ürün önce su, soğuk alkol ve eterle yıkandı. Vakumda kurutuldu. Verim 0.5 g (%80.64), erime noktası 263-264 °C dir.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=16.75 (s,2H,O-H..O), 9.35 (s,4H,NH), 7.90-7.76 (m,8H,Ar-H, Py-H), 7.68-7.42 (m,7H,Ar-H, Py-H), 7.31-6.96 (m,10H,Ar-H, Py-H), 4.13 (s,4H,NH), 3.95-3.52 (m,32H,-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ppm.

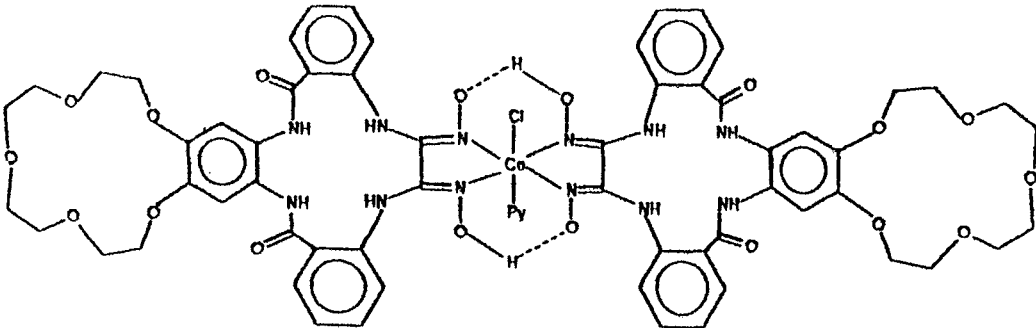
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=166.45, 149.59, 141.57, 139.98, 136.22, 135.66, 133.11, 128.09, 125.94, 124.12, 120.45, 120.04, 118.15, 103.67, 70.91-68.14 ppm.

IR(KBr tabletleri, cm<sup>-1</sup>): 3323 (N-H), 3030 (Ar-H), 2890 (C-H), 1690 (O-H..O), 1660 (C=O), 1605 (N-H), 1590 (C=N), 1258-1226 (C-O-C), 947 (N-O) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>65</sub>H<sub>67</sub>N<sub>13</sub>O<sub>18</sub>CoCl formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.

C: 52.26, H: 4.74, N: 12.89, Co: 4.17 % (Hesaplanan)

C: 52.05, H: 4.58, N: 12.71, Co: 3.96 % (Bulunan)



Şekil 34. 5,16:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo(15-Crown-5) 2,3-Bis(Hidroksimino)-7,12-Diokso-1,4,7,11-Tetraazosiklotetradekan (H<sub>2</sub>L) Ligandının Kloro Piridin Co(III) Kompleksi.

#### 4.2.7. (H<sub>2</sub>L) Ligandının Kloro Piridinli BF<sub>2</sub><sup>+</sup> Köprülü Co(III)

##### Kompleksinin, [Co(LBF)<sub>2</sub>(Py)Cl] Sentezi

0.45 g 0.318 mmol [Co(LH)<sub>2</sub>(Py)Cl] kompleksi N<sub>2</sub> atmosferi altında yeni destillenmiş 30 ml CH<sub>3</sub>CN'de ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine reflaks sıcaklığında 1.272 mmol 0.3194 ml BF<sub>3</sub> çözeltisi karıştırılarak damla damla ilâve edildi. Daha önce kahve renkli olan çözeltinin rengi kırmızıya dönüştü. Düşük basınçta çözücü buharlaştırıldı. Kalıntı 10 ml CH<sub>3</sub>CN'de çözüldü. Çözücü evaporatörde düşük basınçta buharlaştırıldı. Bu işlem iki kez tekrarlandı. Hem ürün (1:1) CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN karışımından kristallendirildi. Oluşan kristaller süzül-  
dü, eterle yıkandı. Vakumda kurutuldu. Bordo kristalimsi maddenin verimi 0.30 g (%62.5), erime noktası 242-243°C dir.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=9.70 (s, 4H, NH), 7.95-7.80 (m, 8H, Ar-H, Py-H), 7.70-7.45 (m, 7H, Ar-H, Py-H), 7.35-7.00 (m, 10H, Ar-H, Py-H), 4.25 (s, 4H, NH), 4.10-3.57 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ppm.

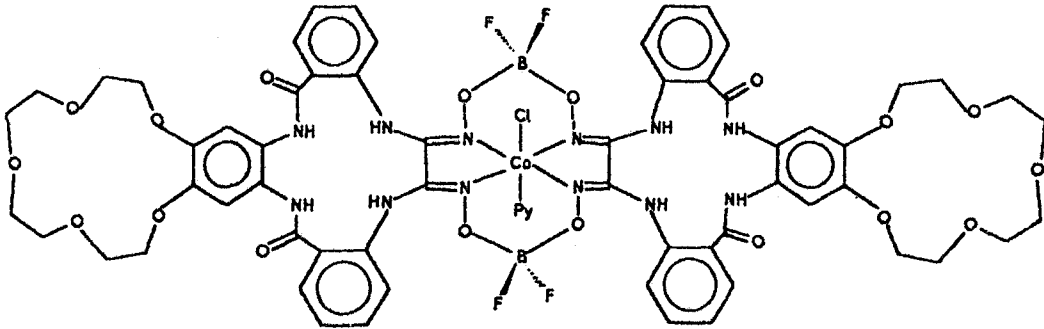
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=168.34, 150.47, 142.53, 141.09, 136.13, 135.98, 133.69, 128.47, 126.65, 124.41, 120.88, 120.71, 118.32, 104.63, 71.11-68.52 ppm.

IR(KBr tabletleri, cm<sup>-1</sup>): 3455 (N-H), 3048 (Ar-H), 2925 (C-H), 1742 (C=O), 1670 (C=N), 1680 (N-H), 1286-1250 (C-O-C), 980 (N-O) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>65</sub>H<sub>65</sub>N<sub>13</sub>O<sub>18</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>CoCl formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri:

C: 51.74, H: 4.31, N: 12.07, Co: 3.91 % (Hesaplanan)

C: 51.52, H: 4.15, N: 11.84, Co: 3.73 % (Bulunan)



Şekil 35. (H<sub>2</sub>L) Ligandının Kloro Piridinli BF<sub>2</sub><sup>+</sup> Köprülü Co(III) Kompleksi.

#### 4.2.8. (H<sub>2</sub>L) Ligandının Kloro Piridinli BF<sub>2</sub><sup>+</sup> Köprülü Co(III)

Pd<sub>2</sub> Trinükleer Kompleksinin, [Pd<sub>2</sub>Co(LBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Py)Cl] Sentezi

0.1505 mmol (0.227 g) [Co(LH)<sub>2</sub>(Py)ClBF<sub>2</sub><sup>+</sup>] kompleksi 20 ml absolu alkolde sıcakta çözüldü. Bunun üzerine 0.301 mmol (0.115 g) Bis (benzonitril) Pd(II) klorürün 10 ml absolu alkoldeki çözeltisi ilâve edildi. Reaksiyonun başında ve ilerleyen saatlerde reaksiyon ortamından alınan örnekler BAW solvan sistemi ile kontrol edildi. Reaksiyon 45 saat riflaks edildi. Bu süre sonunda soğutulan reaksiyon karışımı evapore edildi. Soğutuldu, süzüldü. Soğuk alkolle sonra eterle yıkanan çökelek vakumda kurutuldu. Kahve renkli ürünün verimi 0.20 g (%77.45), erime noktası 253-254°C dir.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7.95 - 7.70 (m, 8H, Ar-H, Py-H), 7.65-7.36 (m, 7H, Ar-H, Py-H), 7.15-6.86 (m, 9H, Ar-H, Py-H), 4.48 (s, 4H, NH), 4.00-3.42 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ppm.

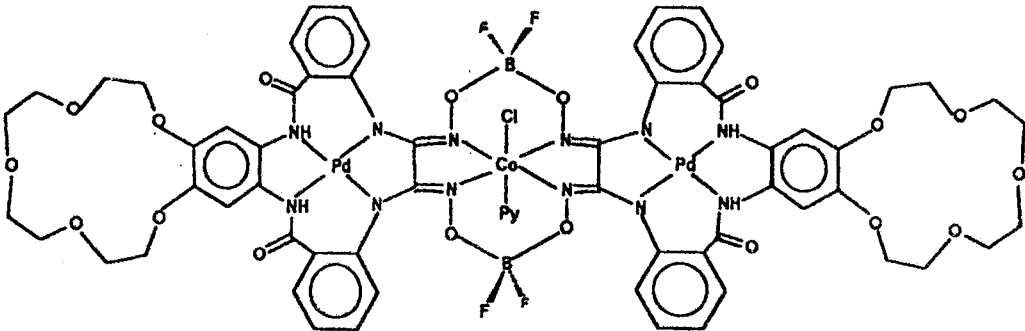
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=168.48, 150.98, 142.96, 141.27, 137.12, 136.33, 133.95, 128.74, 126.94, 125.02, 121.07, 120.90, 118.46, 104.84, 70.96-68.38 ppm.

IR(KBr tabletleri, cm<sup>-1</sup>): 3348 (N-H), 1268-1234 (C-O-C), 973 (N-O) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>65</sub>H<sub>61</sub>N<sub>13</sub>O<sub>18</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>CoClPd<sub>2</sub> formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri:

C: 45.46, H: 3.35, N: 10.61, Co: 3.38, Pd: 12.41 % (Hesaplanan)

C: 45.22, H: 3.30, N: 10.45, Co: 3.10, Pd: 12.14 % (Bulunan)



Şekil 36. (H<sub>2</sub>L) Ligandının Kloro Piridinli BF<sub>2</sub><sup>+</sup> Köprülü Co(III) Pd<sub>2</sub> Trinükleer Kompleksi.



#### 4.2.9. (H<sub>2</sub>L) Ligandının Kloro Nitrosil Ru(II) Kompleksinin [Ru(HL)<sub>2</sub>(NO)Cl] Sentezi

0.7853 mmol (0.4869 g) (LH)<sub>2</sub> ligandı 30 ml alkolde N<sub>2</sub> atmosferinde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 0.3743 mmol (0.115 g) Ru(NO)Cl<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O porsiyon porsiyon ilâve edildi. Bu reaksiyon azot atmosferinde 18 saat reflaks edildi. Karışım soğutuldu, süzüldü. Oluşan koyu kahverenkli katı 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH karışımında çözüldü. Çözücüler evaporatörde düşük sıcaklıkta uzaklaştırıldılar. Katı kısım aynı çözücü sisteminde tekrar çözüldü, biraz teksif edildi. Soğutuldu, süzüldü böylece işlem iki kez tekrarlanmış oldu. Sonuçta siyah kristalimsi madde elde edildi. Vakumda kurutuldu. Verim 0.49 g (%72.52), erime noktası 268-269°C dir.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 16.95 (s, 2H, O-H..O), 9.48(s,4H,NH), 7.88-7.49(m,6H,Ar-H), 7.45-7.32 (m,6H,Ar-H), 7.27-7.09 (m,8H,Ar-H), 4.16 (s,4H,N-H), 3.92-3.47 (m,32H,-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ppm.

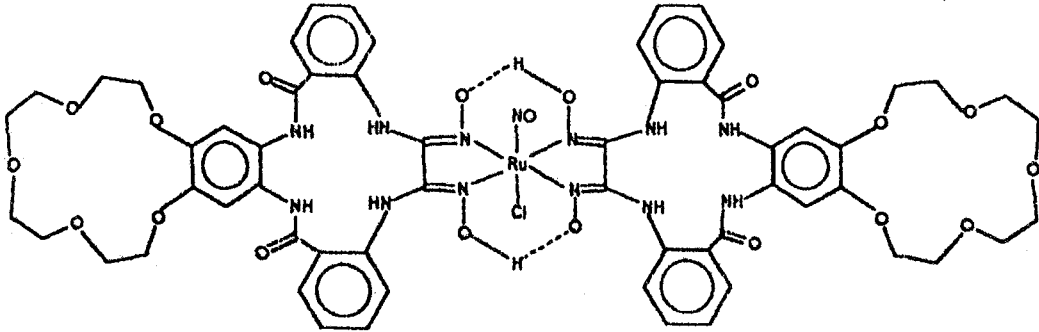
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ=166.89, 142.54, 140.86, 135.92, 132.33, 128.05, 126.83, 120.71, 120.16, 118.11, 104.31, 70.99-68.58 ppm.

IR(KBr tabletleri, cm<sup>-1</sup>): 3328 (N-H), 3023 (Ar-H), 2900 (C-H), 1910 (N-O), 1710 (O-H..O), 1680 (C=O), 1615 (C=N), 1598 (N-H), 1275-1230 (C-O-C), 955 (N-O) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>60</sub>H<sub>62</sub>N<sub>13</sub>O<sub>19</sub>RuCl formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri:

C: 51.26, H: 4.41, N: 12.95 % (Hesaplanan)

C: 51.05, H: 4.25, N: 12.80 % (Bulunan)



Şekil 37. (H<sub>2</sub>L) Ligandının Kloro Nitrosil Ru(II) Kompleksi.

### 4.3. Ekstraksiyon

Bu çalışmada  $6 \times 10^{-6}$  M  $\text{BF}_2^+$  köprülü kobalt (III) kompleksini içeren 20 ml diklormetan çözeltisi ile  $6 \times 10^{-6}$  M alkali pikrat çözeltisi içeren 40 ml sulu çözeltisi 30 saat süre ile oda sıcaklığında çalkalandı. Pikratların konsantrasyonu spektroskopik olarak belirlendi.  $\text{H}_2\text{L}$  için bulunan değerler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Alkalimetal Pikratlarının Sulu Çözeltiden  $\text{H}_2\text{L}$  içeren Diklormetan Fazına Ekstraksiyonu (%).

Bileşik	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
$\lambda_{\text{max}}$	358 nm.	356 nm.	355 nm.
$\text{H}_2\text{L}$	22.48	26	86.66

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada önce crown eter grubu taşıyan bir diaminle [24] ester grupları taşıyan bir vic-dioksim çok seyreltik kuru etanollü ortamda (high-dilution techniques) azot-oksijen karışık donorlu, vic-dioksim ve crown eter grupları taşıyan polidentat bir makrosiklik ligand sentez edilmiştir ( $H_2L$ ). Daha sonra bu ligandın önce dioksim donorları kullanılarak intermoleküler Co(III) ve Ru(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Başlangıçta hidrojen köprülü olan bu ligandlardan kobalt(III) olanı  $BF_2 \cdot EtO_2$  ile reaksiyona sokularak genel organik çözücülerde çözünebilir heteromakrosiklik bir kompleks elde edilmiştir. Aynı kompleksin  $Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2$  ile reaksiyonundan hetero tri nükleer yeni bir kompleks elde edilmiştir. En son basamakta kobalt(III) kompleksinin sulu ortamdan  $Li^+$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  gibi alkali metal kationlarının organik faza ekstraksiyonu incelenmiş ve genel ilkelere uygun sonuçlar elde edilmiştir. Sentezlerin her basamağı ince tabak kromatografisi ile izlenmiş, yapılar  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR, IR, UV-VIS ve MS gibi spektroskopik ve elementel analiz gibi analitik teknikler kullanılarak çözümlenmiştir.

Ligandın [ $H_2L$ ],  $^1H$  NMR spektrumları aromatik primer aminlere ait, daha önce diaminde  $\delta=3.10$  ppm'de görülen singlet'in kaybolması ve  $\delta=4.21$  ppm'de -NH grubunun varlığına delalet eden yeni bir singlet in ortaya çıkması diamin ile vic-dioksim arasında kondenzasyonun olduğunu göstermektedir. Döteryum ile yer değiştirebilir ( $\delta=11.10$  ppm) oksim protonlarının varlığı kondenzasyon esnasında oksim gruplarının değişime uğramadığını göstermektedir. Vic-dioksime ait,  $CH_3-O$  grubunun varlığını gösteren singlet'te ( $\delta=3.69$  ppm) makrosiklizasyonda beklendiği gibi kaybolmaktadır. Yeni aromatik gruba ait kimyasal kayma değerlerinin ( $\delta=7.00-6.72$  ppm) ve Crown eter grubunu ifade eden

multipletin (3.91-3.40 ppm) ortaya çıkması yeni yapıyı doğrulamaktadır. Benzer sonuçlar  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda da görülmektedir.  $\text{CH}_3\text{-O}$  grubundaki karbona ait singlet ( $\delta=52.12$  ppm) [25] kaybolmakta, crown eter karbonlarının varlığını gösteren değerler  $\delta=70.94\text{-}68.58$  ppm arasında bir multiplet ortaya çıkmaktadır. Yeni bağlanan benzo [15-Crown-5] grubuna ait aromatik karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta=103.96$ ,  $128.24$  ve  $140.68$  ppm de görülmektedir ve teklif edilen yapıyı desteklemektedir. Infrared spektrumu sonuçları da aynı neticeyi vermektedir. Diamin grubuna ait  $\nu(\text{NH}_2)$  vibrasyonu kaybolmakta, kondenzasyonu destekleyen  $\nu(\text{N-H})$  vibrasyonu  $3340\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Vic-dioksimlerin kütle spektrumlarında genellikle moleküler iyon piki görülmez [26]. Burada da moleküler iyon piki görülmemekte  $[\text{M}-2(\text{NOH})]^+$  kationunun varlığını gösteren, dolayısıyla da yeni yapıyı destekleyen pik  $558$  de ortaya çıkmaktadır. Bütün bu spektroskopik veriler ve elementel analiz sonuçları teklif edilen yapının doğruluğunu kesinlikle ispat etmektedir [27].

Söz konusu ligandın  $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak elde edilen intermoleküler rutenyum(II) kompleksinin yapısı da spektroskopik verilerle desteklenmektedir. Kompleks oluşumu ile birlikte liganda ait  $\text{-OH}$  gruplarının  $^1\text{H}$  spektrumunda kaybolduğu, ancak kompleks oluşumu ile birlikte ortaya çıkan  $\delta=16.95\text{-}16.61$  vibrasyonunun  $\text{O-H}\dots\text{O}$  bağına gösterdiği açıktır [28]. IR spektrumunda  $1710\text{ cm}^{-1}$  de görülen bending vibrasyonunda aynı oluşumu desteklenmektedir. Rutenyum kompleksine ait  $1910\text{ cm}^{-1}$  de görülen gerilme vibrasyonunun  $\text{N-O}$  grubunu gösterdiği aşikârdır. Oksim grupları planar olduğuna göre nitrozil ve klorür grupları aksiyal olma durumundadır. Gerek  $^1\text{H}$  gerekse  $^{13}\text{C}$  NMR sonuçlarından da kobalt (III) kompleksi için benzer sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Söz konusu kobalt (III) kompleksinin  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ile reaksiyonundan elde edilen  $\text{BF}_2^+$ -köprülü yeni kompleksi ise hem hetero atomlu (B,

O, N) bir yeni makrosiklik halka olması hem de genel organik çözücülerde kolaylıkla çözünebilmesi sebebiyle dikkate şayandır. Hidrojen köprülü komplekste, kompleks oluşumunu gösteren O-H...O köprüsünün hem  $^1\text{H}$  NMR hem de IR spektrumlarında kaybolması ve azometin grubuna (C=N) ait gerilme frekansındaki kaymalar  $\text{BF}_2^+$  köprülü bileşiğin oluştuğunu ortaya koymaktadır. Şüphesiz ki bu komplekse ait proton ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kayma değerleri ve IR değerleri hidrojen köprülü kobalt(III) kompleksi ile büyük benzerlikler göstermektedir.

$\text{BF}_2^+$  köprülü kobalt(III) kompleksinin Pd(II) ile verdiği intramoleküler karakterdeki yeni kompleks önemlidir. Zira bu sayede hetero tri nükleer yeni bir yapı ortaya çıkmaktadır. Oksim'e komşu -NH- grubuna ait kimyasal kayma değerlerinin kaybolması bağlanmanın oluştuğunu göstermektedir. Beklenildiği gibi bu yeni komplekse ait IR ve NMR değerleri mononükleer kobalt(III) kompleksine son derece yakındır.

Alkali pikratların sulu çözeltiden diklormetan fazına ekstraksiyonu ile ilgili donuclar (Tablo 2) beklenen değerlere uygunluk göstermektedir. Benzo [15-Crown-5] kavite yarıçapından ( $\approx 2.67 \text{ \AA}$ ) daha küçük yarıçapa sahip olan  $\text{Li}^+$  kationunun ekstraksiyon yüzdesi düşük, kavite çapı uygun olan  $\text{Na}^+$  ise biraz daha yüksektir. En yüksek değer  $\text{K}^+$  kationunda ( $\approx 2.66 \text{ \AA}$ ) ortaya çıkması potasyumun birer kaviteye yerleşmek yerine kaviteler arasında sandviç kompleks yapma eğiliminin güçlü oluşundandır.

## KAYNAKLAR

1. Bekâroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, Birinci Baskı, İ.Ü. Kimya Fakültesi yayını, İstanbul, 1972.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Birinci Baskı, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara, 1976.
3. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A.Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
4. Gül, A. ve Bekâroğlu, Ö., Synthesis of N,N'-Bis(4'-Benzo[15-Crown-5]) Diaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II) and Uranyl (VI), J.Chem.Soc., Dalton Trans, (1983) 2537-2541.
5. Grundman, C., Mini, V., Dean, S.M. ve Frammold, H.D., Dicyan-Di-N-Oxyd, Liebigs Ann.Chem, 687 (1695) 191-214.
6. Pedersen, C.J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J.Amer.Chem.Soc., 89 (1967) 7017-7036.
7. Gök, Y. ve Demirbař, A., The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-Bis-(Hydroxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9-Tetrahydrocyclododecine, Synth. React. Inorg.-Met.Org.Chem., 19 (1989) 681.
8. Jong, F. ve Reinhoud, D. N., Advances in Physical Organic Chemistry, V.Gold and D.Bethel, 17, Academic Press, London, 1980.
9. Melson, G.A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, First Edition, Plenum Press, New York, 1979.

10. Chakrovorty, A., Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coord.Chem.Rev., 13 (1974) 1-38.
11. Gök, Y., Yeni  $\alpha$ -Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1980.
12. Freeman, P.J., Less Known Reactions of Oximes, Chem. Reviews, 73 (1973) 1-16.
13. Serin, S., 1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bishidroksimino 1,2,4,5-Tetrahidro İmidazol Eldesi Geometrik İzomerleri ve Bazı Transisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1980.
14. Tschugaeff, L., Oxime, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 40 (1907) 1498.
15. Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., Oxime, Chem.Ber., 97 (1964) 3065.
16. Feigl, F., Chemistry of Specific Selective on Sensitive Reactions, Third Edition, Academic Press, New York, 1949.
17. Serin, S. ve Bekâroğlu, Ö., Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino)-imidazoline, Z. Inorg. Allg. Chem., 496 (1983) 197.
18. Gök, Y., ve Serin, S., Synthesis and Complex Formation of the Structural Isomers, 2,3-Bis(Hydroxyimino)-2,3-Dihydro-4H-1,4-Benzothiozine, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 18 (1988) 975-988.
19. Bank, C. ve Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo [e,k]-2,3-Bis(Hydroxyimino)-1,4,7,10-Tetraaza-2,3,8,9-Tetrahydrocyclo-dodecine, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (1983) 1047-1058.

20. Karadeniz, K. ve Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Four New Macrocyclic Vic-Dioximes, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 13 (1983) 1029-1045.
21. Gök, Y. ve Kantekin, H., Synthesis of 1,3-Bis(Benzo-15-Crown-5) 2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino) Imidazoline and its Complexes With Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II) ve Uranyl(VI), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20 (1990) 1085-1102.
22. Gök, Y., Kantekin, H. ve Değirmencioğlu, İ., The Synthesis and Characterization of Novel Dioximes and Their Heteronuclear Complexes Containing Crown Ether Moities, Polyhedron, 12 (1983) 2097-2104.
23. Gök, Y., ve Karaböcek, S., The Synthesis and Characterization of Novel (E,E)-Dioximes and Their Mono and Trinuclear Complexes, in Press, Z.Anorg.Allg.Chem., 1994.
24. Kruse, R. ve Breitmaier, E., Double-Ionophore with Dihydrötetraaza Annulene and Crown Ether-Function, Chem.Ber., 114 (1981) 832-836.
25. Gök, Y., An Improved Synthesis of 4',5'-Diaminobenzo-15-Crown-5, Org. Prep. Proc. Int., 22 (1990) 641-643.
26. Gök, Y., Synthesis and Characterization of New (E,E)-Dioximes and Their Cobalt(III) Complexes Containing Crown Ether-Moieties, Polyhedron, 13 (1994) 1793-1800.
27. Gök, Y., Şentürk, H.B., Ocak, Ü. ve Kantekin, H., Synthesis and Characterization of the Cobalt Complexes of New  $\text{BF}_2^+$ -Bridged, Diamino Glyoxime-Substituted. Macrocycles Containing Crown Ether Moieties, J. Chem. Res(M), (1994) 1567-1583.



28. Gök, Y., Kantekin, H., Alp, H. ve Özdemir, M., The Synthesis and Characterization of Free Ligand 5,16:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo (15-Crown-5)-2,3-Bis(Hydroxyimino)-7,12-Dioxo-1,4,8,11-Tetraazocyclotetradecane ve Its Mono ve Trinuclear Complexes, Z. Anorg. Allg. Chem., (Yayına gönderilmiş çalışma), 1994.

**ÖZGEÇMİŞ**

1970 yılında Vakfıkebir'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Vakfıkebir'de, Lise öğrenimini Beşikdüzü Atatürk Lisesi'nde tamamladı. 1987 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı. 1991'de Kimyager ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana-bilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı. 1993 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Giresun Eğitim Fakültesi'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir.