

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLLİKLERİN EKSTRAKSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, *vic*-DİOKSİM KOMPLEKS
FORMASYONLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Asiye BAKARAY

AĞUSTOS 2006

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLLİKLERİN EKSTRAKSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, *vic*-DİOKSİM KOMPLEKS
FORMASYONLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Asiye BAKARAY

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31.07.2006
Tezin Savunma Tarihi : 17.08.2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Uğur ÇEVİK**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon – 2006

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Tez çalışmam süresince engin bilgilerinden yararlandığım, yardım ve teşviğini gördüğüm değerli hocam, danışmanım, Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerine ve çalışma arkadaşlarıma en içten saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca her türlü destek ve yardımını benden esirgemeyen Sayın Murat NAS'a şükranlarımı sunarım .

Bu tezin hazırlanmasında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Aslıgül ARMUTCU'ya ve Sayın Araş. Gör. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür ederim.

IR ve NMR spektrumları konusunda bana yardımcı olan Sayın Uzman Miraç Nedim MISIR'a ve Sayın Uzman Muammer ERDÖL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tahsilim boyunca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve tüm dostlarıma teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

ASIYE BAKARAY

Trabzon 2006

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ	XI
EK ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1.1. GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	2
1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentez Yöntemleri.....	6
1.2.1.1. Seyreltik Çalışma Yöntemi (High Dilution).....	6
1.2.1.2. Kalıp Etkisi (Template Etki).....	7
1.2.2. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezleri	8
1.2.2.1. Sadece Oksijen Donör Atomu İçeren Sistemler	8
1.2.2.2. Sadece Azot Donör Atomu İçeren Sistemler.....	9
1.2.2.3. Sadece Kükürt Donör Atomu İçeren Sistemler	10
1.2.2.4. Sadece Fosfor Donör Atomu İçeren Sistemler	11
1.2.2.5. Oksijen ve Azot Karışık Donörlü Sistemler.....	12
1.2.2.6. Oksijen ve Kükürt Karışık Donörlü Sistemler.....	13
1.2.2.7. Azot ve Kükürt Karışık Donörlü Sistemler	14
1.2.2.8. Oksijen-Azot-Kükürt Karışık Donörlü Sistemler	14
1.2.3. Makrosiklik Etki	14
1.3. Taç Eterler	15
1.3.1. Taç Eterlerin Yapıları ve Adlandırılmaları.....	17
1.3.2. Taç Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	17
1.3.3. Taç Eterlerin Sentezi	18

1.3.4.	Taç Eterlerin Kompleksleri	19
1.4.	Oksimler	19
1.4.1.	Oksimlerin Tarihçesi	19
1.4.2.	Oksimlerin Yapısı ve Adlandırılmaları	20
1.4.3.	Oksimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	21
1.4.4.	Oksimlerin Kullanım Alanları	22
1.4.5.	Oksimlerde Bağlanma	23
1.4.6.	Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu	23
1.4.7.	Oksimlerin Sentezi	25
1.4.7.1.	Olefinlere NOCl Katılması ile Oksim Sentezi	25
1.4.7.2.	Aktif Hidrojen Gibi Davranan Karbonun Nitrolanması ile Oksim Sentezi.	25
1.4.7.3.	Grignard Ayırıcılarına Konjüge Baz Nitro Bileşiklerinin Katılması ile Oksim Sentezi	26
1.4.7.4.	Birincil Alifatik Aminlerin Oksidasyonu ile Oksim Sentezi	26
1.4.7.5.	Aldehit yada Ketonlara Hidroksilamin Katılması ile Oksim Sentezi	26
1.4.7.6.	Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi ile Oksim Sentezi	29
1.4.7.7.	Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan Oksim Sentezi	29
1.4.7.8.	Fumarik Asit ile Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlar Yoluyla Oksim Sentezi	29
1.4.7.9.	Alkil Nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan Oksim Sentezi	29
1.4.8.	Oksimlerin Reaksiyonları	30
1.4.8.1.	CNO Grubunun Korunması Reaksiyonu	30
1.4.8.2.	CNO Grubunun Kopması ile Reaksiyonu	31
1.4.8.3.	Isı ve Işık Etkisiyle Reaksiyonları	33
1.4.8.4.	Asitlerle Reaksiyonları	33
1.4.8.5.	Nükleofillerle Reaksiyonları	34
1.4.8.6.	Diazonyum Kenetleme Reaksiyonları	34
1.4.8.7.	Halojenlenme Reaksiyonları	35
1.4.8.8.	Oksidasyon Reaksiyonları	35
1.4.8.9.	Diklorometanla Kondenzasyon Reaksiyonları	36
1.4.8.10.	İndirgenme Reaksiyonları	37
1.4.8.11.	Süstitüsyon Reaksiyonları	38
1.4.8.12.	Ketimin Oluşumu	39
1.4.8.13.	Oksimlerin Katılım Reaksiyonları	40

1.4.9.	Oksimlerin Kompleksleri	41
1.4.10.	Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	44
1.5.	Çözücü Ekstraksiyonu.....	46
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	48
2.1.	Kullanılan Aletler.....	48
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	48
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	48
2.3.1.	Glioksim Sentezi (1).....	48
2.3.2.	Diklorantiglioksim Sentezi (2).....	49
2.3.3.	2,2'-[propan-1,3-diilbis(tiyu)]dianilin Sentezi (3).....	49
2.3.4.	1,9-dibromo-3,6-dioksanonan (C ₆ H ₁₂ Br ₂ O ₂) Sentezi (4).....	50
2.4.	Orjinal Maddelerinin Sentezi.....	50
2.4.1.	2-{{2-(2-{{2-{{(2-aminofenil)tiyo}etoksi}etil}tiyo}fenilamin Sentezi (5).....	50
2.4.2.	4-metil-N-{{2-{{2-{{2-{{2-{{(4 metilfenil)sülfonil}metil}amino}fenil}tiyo}etoksi}etoksi}etil}tiyo}fenil]bensensülfonamid Sentezi (6).....	51
2.4.3.	N-{{2-{{2-{{2-{{(2-aminofenil)tiyo}etoksi}etoksi}etil}tiyo}fenil)-2-kloroasetamid Sentezi (7).....	52
2.4.4.	-6,7,9,10,12,13,23,24-oktahidro-19 <i>H</i> ,26 <i>H</i> - dibenzo[<i>h,t</i>][1,4,7,13,16,22,10,19] dioksatetrayadiazasiklotetracosine 20,27(21 <i>H</i> ,28 <i>H</i>)-dion Sentezi (8).....	53
2.4.5.	9,10,12,13,23,24,26,27,29,30-dekahidro-5 <i>H</i> ,15 <i>H</i> -dibenzo[<i>h,w</i>] [1,4,7,13,16,19,25,10,22] dioxapentayadiazacycloheptacosine-6,16 (7 <i>H</i> ,17 <i>H</i>)-dion Sentezi (9).....	54
2.4.6.	7,8-Bis(hidroksimino)-1,14-bis(monoaza[18]taç-6)-benzo[<i>f</i>]-4,11-dioksa-1,14-diazadekan[7,8- <i>g</i>]kinokzalin Sentezi (H ₂ L) (10).....	55
2.4.7.	Ni(II) Kompleksinin Sentezi [Ni(HL) ₂] (11).....	56
2.4.8.	[Ni(LBF ₂) ₂] Kompleksinin Sentezi (12).....	57
3.	BULGULAR.	59
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	65
5.	ÖNERİLER.	70
6.	KAYNAKLAR.....	71
7.	EKLER.....	77
	ÖZGEÇMİŞ.....	102

ÖZET

Bu çalışmada , literatüre kayıtlı olmayan karışık donörlü yeni makrosikliklerin sentezi ve ekstraksiyon özellikleri incelendi. Ayrıca yeni bir *vic*-dioksim ve metal kompleksleri sentezlendi. Trietilen glikolün PBr₃ ile reaksiyonundan 1,9-dibromo-3,6-dioksanonan (**4**) elde edildi. Elde edilen bu bileşiğin 2-aminotiyofenol ile reaksiyonundan ise 2-{[2-(2-{2-[(2-aminofenil)tiyo]etoksi}etoksi)etil]tiyo}fenilamin (**5**) sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiğin *p*-sülfonil klorür ile reaksiyonu sonucunda 4-metil-*N*-[2-({2-[2-(2-{2-[(4metilfenil)sülfonil]metil}amino)fenil]tiyo}etoksi)etoksi)etil}tiyo)fenil]benzensül fonamid (**6**) elde edildi. (**5**) bileşiğinin kloroasetil klorür ile reaksiyonundan *N*-(2-{[2-(2-{2-[(2-aminofenil)tiyo]etoksi}etoksi)etil]tiyo}fenil)-2-kloroasetamid(**7**)bileşiği sentezlendi ve bu bileşiğin 1,2-etanditiyol ile reaksiyonundan 6,7,9,10,12,13,23,24-oktahidro-19*H*,26*H*-dibenzo[*h,t*][1, 4, 7, 13, 16, 22, 10, 19]dioksatetratiyadiazasiklotetracosine 20,27 (21*H*,28*H*)dion (**8**),2-merkaptotilsülfid ile reaksiyonundan ise 9, 10, 12, 13, 23, 24, 26, 27, 29,30-dekahidro-5*H*,15*H*-dibenzo [*h,w*] [1,4,7,13,16,19,25,10,22] dioxapentatiyadiazasiklo heptacosine -6,16 (7*H*,17*H*)-dion (**9**) sentezlendi. Sentezlenen bu makrosikliklerin ekstraksiyon özellikleri incelendi. Ayrıca 2,2'-[propan-1,3-diilbis(tiyu)]dianilden (**3**) H₂L (**10**) sentezlendikten sonra bu ligandın metal kompleksleri hazırlandı (**11**), (**12**), (**13**).

Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, ¹³C, ¹H-NMR ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Makrosiklik Bileşik, (*E-E*)-dioksim,ekstraksiyon,metal kompleksleri, ligand.

SUMMARY

Investigation of Extraction Properties of Mixed Donors Macrocycles, the Synthesis and Characterization of a New *vic*-Dioxime Complex Formation

In this work, the extraction properties and its synthesis of new macrocycles were investigated. Besides, a new *vic*-dioxime and its metal complexes were synthesized. 1,9-dibromo-3,6-dioxanonan (**4**) was prepared by the reaction of PBr_3 and triethyleneglycol 2-[[2-(2-{2-[(2-aminophenyl)ti]etoksi}etoksi)etyl]ti]phenilamine (**5**) was prepared by reaction of (**4**) and 2-aminotiophenol. 4-methyl-*N*-[2-({2-[2-(2-{{2-((4-methylphenyl)sulfonil]methyl}amino)phenyl]ti]etoksi}etoksi)ethyl]ti]phenyl] benzene sulfonamide (**6**) was prepared by reaction of (**5**) and *p*-sulfonilchlorür. *N*-(2-{{2-[(2-aminofenil)tiyo]etoksi}etoksi)etil]tiyo}fenil)-2-chloroacetamide (**7**) was prepared by reaction of (**5**) and chloroacetylchloride, and 6,7,9,10,12,13,23,24-octahydro-19*H*,26*H*-dibenzo [*h,t*] [1,4,7,13,16,22,10,19] dioxatetradiadzacyclotetracosine 20,27 (21*H*,28*H*)dione (**8**) was prepared by reaction of (**7**) and 1,2-ethanedithiol. 9,10,12,13,23,24,26,27,29,30 -dekahidro-5*H*,15*H*-dibenzo[*h,w*][1,4,7,13,16,19,25,10,22] dioxapentadiadzacyclohepta cosine-6,16 (7*H*,17*H*)-dione (**9**) was prepared by reaction of (**7**) and 2-mercaptoethylsulfide. The extraction properties of these synthesized macrocycles were investigated. Besides, after the preparation of H_2L that is a new *vic*-dioxime, the metal complexes of its were prepared.

The structure of synthesized compounds were identified by using IR, ^{13}C , $^1\text{H-NMR}$, and MS spectrometers.

Key Words: Macrocycles compound, (*E-E*)-dioxime, ekstraksiyon, metal komplekses, ligand.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>	
Şekil 1	Makrosiklik bileşiklere örnekler	3
Şekil 2	Makrosiklik Bileşiklerin Yapısı	3
Şekil 3	Makrosiklik- metal iyonu etkileşimi	4
Şekil 4	Makrosiklik-iyon kompleksi	5
Şekil 5	Çözelti ve zar yüzeylerindeki biyolojik fonksiyonlar	6
Şekil 6	Seyreltik çalışma	7
Şekil 7	Template etki	7
Şekil 8	İyon-makrosiklik etkileşimi	8
Şekil 9	Oksijen donör atomuna sahip bazı makrosiklikler	9
Şekil 10	12-taç-4, 15-taç-5 ve 18-taç-6 bileşikleri	9
Şekil 11	Tetraaza14-taç-4 bileşiğinin sentezi	10
Şekil 12	Tritiya 9-crown-3 ve hekzatiya 18-taç-6 komplekslerinin sentezleri	11
Şekil 13	Fosfor donör atomu içeren makrosiklikler	12
Şekil 14	1,7,11,17-Tetraoxa-2,6,12,16-tetraaza sikloeoicosan	12
Şekil 15	Oksijen ve kükürt atomları içeren tiya taç bileşiği	13
Şekil 16	Oksijen ve Kükürt karışık donörlü makrosikliklerin sentezi	13
Şekil 17	Diaza-tetratiya-18-taç-6 kompleksinin sentezi	14
Şekil 18	Oksijen-Azot-Kükürt karışık donörlü sistemlere örnekler	14
Şekil 19	İlk polieter bileşiği olan dibenzo-18-taç-16	15
Şekil 20	Dibenzo-18-taç-6 bileşiğinin sentezi	16
Şekil 21	Benzo-15-taç-5 bileşiğinin sentezi	16
Şekil 22	Taç eterlerin sentezinde Pedersen'in kullandığı yöntemler	18
Şekil 23	Hidroksimino Propiyonik Asit	20
Şekil 24	Oksimlerin Genel Sentez Reaksiyonu	21
Şekil 25	Oksim Gruplarıyla Metaller Arasındaki Bağlanma Şekilleri	23
Şekil 26	(a) syn- benzaldoksim, (b) anti- benzaldoksim	24
Şekil 27	syn- <i>p</i> -tolilfenil ketoksim veya anti-fenil- <i>p</i> -tolil ketoksim	24
Şekil 28	Oksimlerin izomerleri	24

Şekil 29	Olefinlere NOCl katılması	25
Şekil 30	Karbon atomunun nitrolanması	26
Şekil 31	Grignard ayıraçlarına konjüge nitro bileşikler katılması reaksiyonu	26
Şekil 32	Aldehit yada ketonlara hidroksilamin katılması reaksiyonu	27
Şekil 33	Aseton'dan hidroksilamin ile oksim eldesinin reaksiyon mekanizması	28
Şekil 34	Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	29
Şekil 35	Ketiminlerin hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi	29
Şekil 36	Fumarik asit'ten oksim eldesi	29
Şekil 37	Sikloheksanon ile metilnitrit'ten dioksim eldesi	30
Şekil 38	Oksim gruplarının genel reaksiyon mekanizması	30
Şekil 39	Oksimlerin N-O ve N=C bağı vasıtası ile reaksiyonları	32
Şekil 40	Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması	33
Şekil 41	HCl etkisiyle amfi-izomerin anti-izomere dönüşüm reaksiyonu	34
Şekil 42	Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları	34
Şekil 43	Oksimlerin diazonyum kenetlenme reaksiyonu	35
Şekil 44	Oksimlerin halojenlenme reaksiyonları	35
Şekil 45	Oksimlerin oksidasyon reaksiyonları	36
Şekil 46	o-Dioksimlerin oksidasyon reaksiyonu	36
Şekil 47	Kondenzasyon reaksiyonu	36
Şekil 48	Oksimlerin Ni katalizörlüğünde indirgenme reaksiyonu	37
Şekil 49	Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonu	37
Şekil 50	İndirgenme sonucu hidroksil amin oluşumu	37
Şekil 51	Oksimlerden oksim eterlerin oluşum reaksiyonu	38
Şekil 52	Açıl türevlerinin oluşum reaksiyonu	38
Şekil 53	Semmler-Volf aromatzasyonu	39
Şekil 54	Oksimlerin izosiyanatla reaksiyonu	39
Şekil 55	Ketimin oluşum reaksiyonu	39
Şekil 56	Oksimlerin katılım reaksiyonu	40
Şekil 57	Halojen katılımı	40
Şekil 58	Aşırı halojen katılım reaksiyonu	40
Şekil 59	Hidrojen siyanür katılımı	41
Şekil 60	vic-Dioksim-Metal komplekslerinin genel gösterimi	42

Şekil 61	(a) Oktahedral, (b) Kare düzlem dimetilglioksim'in kobalt (II) kompleksleri	43
Şekil 62	<i>vic</i> -Dioksimlerin <i>anti</i> -formlarının Ni(II) kompleksi	44
Şekil 63	(4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	50
Şekil 64	(5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	51
Şekil 65	(6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	52
Şekil 66	(7) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	53
Şekil 67	(8) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	54
Şekil 68	(9) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	55
Şekil 69	(10) (H ₂ L) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	56
Şekil 70	(11) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	57
Şekil 71	(12) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	58
Şekil 72	Ag ⁺ 'nin (8) bileşiği ile dikloroetandaki ekstraksiyon grafiği	62
Şekil 73	Hg ⁺² 'nin (8) bileşiği ile dikloroetandaki ekstraksiyon grafiği	63
Şekil 74	Ag ⁺ 'nin (8) bileşiği ile kloroformdaki ekstraksiyon grafiği	63
Şekil 75	Ag ⁺ 'nin (9) bileşiği ile dikloroetandaki ekstraksiyon grafiği	64
Şekil 76	Hg ⁺² 'nin (9) bileşiği ile dikloroetandaki ekstraksiyon grafiği	64

TABLolar DİZİNİ

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 1	Sentezlenen bileşikler ¹ H-NMR spektrum değerleri	57
Tablo 2	Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri	57
Tablo 3	Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri	58
Tablo 4	(6), (8) ve (9) ligandlarının sulu ortamdan metal pikratları organik faza ekstraksiyon yüzdeleri	59
Tablo 5	Ligand (8)-metal katyon komplekslerinin bileşimi ve ekstraksiyon sabitleri arasındaki ilişki	59
Tablo 6	Ligand (9)-metal katyon komplekslerinin bileşimi ve ekstraksiyon sabitleri arasındaki ilişki	60

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Ek 1	(5) Bileşiğinin IR spektrumu	78
Ek 2	(5) Bileşiğinin NMR spektrumu	79
Ek 3	(5) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	80
Ek 4	(5) Bileşiğinin MS spektrumu	81
Ek 5	(6) Bileşiğinin IR spektrumu	82
Ek 6	(6) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	83
Ek 7	(6) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	84
Ek 8	(6) Bileşiğinin MS spektrumu	85
Ek 9	(7) Bileşiğinin IR spektrumu	86
Ek 10	(7) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	87
Ek 11	(7) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	88
Ek 12	(7) Bileşiğinin MS spektrumu	89
Ek 13	(8) Bileşiğinin IR spektrumu	90
Ek 14	(8) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	91
Ek 15	(8) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	92
Ek 16	(8) Bileşiğinin MS spektrumu	93
Ek 17	(9) Bileşiğinin IR spektrumu	94
Ek 18	(9) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	95
Ek 19	(9) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	96
Ek 20	(9) Bileşiğinin MS spektrumu	97
Ek 21	(10) Bileşiğinin IR spektrumu	98
Ek 22	(10) Bileşiğinin MS spektrumu	99
Ek 23	(11) Bileşiğinin MS spektrumu	100
Ek 24	(12) Bileşiğinin MS spektrumu	101

SEMBOLLER DİZİNİ

IR	:Infrared Spektroskopisi
¹³ C-NMR	:Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	:Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
MS	:Kütle Spektroskopisi
UV-Vis	:Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
TLC	:İnce Tabaka Kromatografisi
<i>vic</i>	:Visinal
DMF	:Dimetilformamid
DMG	:Dimetilglioksim
LiAlH ₄	:Lityum Alüminyum Hidrür
DMSO-d ₆	:Dötero Dimetilsülfoksit
THF	:Tetrahidrofuran
mmol	:Milimol
ml	:Mililitre
g	:Gram
DMSO-d ₆	:Dötero Dimetilsülfoksit
EtOH	:Etanol
e.n.	: Erime noktası

1. GENEL BİLGİLER

1.1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramlarının İsviçreli Kimyager Alfred Werner ile başladığı kabul edilmesine rağmen, bu bileşikler yıllar önce de bilinmekteydi. Eski çağlardan beri boyar madde olarak bilinen koordinasyon bileşiklerine örnek olarak, Prusya mavisi ($KFe[Fe(CN)_6]$), Aurolin ($K_3[Co(NO_2)_6]6H_2O$, sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinonun kalsiyum ve alüminyum tuzları) verilebilir. Bu bileşiklerin dikkat çekici renkleri ve tepkimelerindeki renk değişimleri eski literatürlerde açıklanmış ve sonraki çalışmalara temel oluşturmuştur [1].

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli çalışmalar Danimarkalı Kimyager S.M.Jorgensen ve İsviçreli Alfred Werner (1893) tarafından 19. yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon teorisi konusundaki başarılı çalışmaları nedeniyle Werner 1913 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür [2].

Werner bu çalışmasında, kararlı bir bileşik olan $CoCl_3$ tuzu ile yine kararlı bir molekül olan NH_3 'ü farklı miktarlarda reaksiyona soktuğunda $CoCl_3.6NH_3$, $CoCl_3.5NH_3$, $CoCl_3.4NH_3$ bileşiklerini elde etmiştir. Bu bileşikler sırasıyla sarı, mor ve 3. bileşik bazen yeşil, bazen de menekşe renkli elde edilmiştir [2].

Werner kuramına göre bileşikte 2 tip bağlanma mevcuttur. İlk tip bağlanmada merkez metal katyonunun artı yükü, bileşikte bulunan eksi yük ile dengelenir. İkinci tip bağlanmada ise ligand adı verilen molekül veya iyonlar metal iyonuna doğrudan bağlanır. Merkez atomu kuşatan ligandlar genel olarak negatif iyonlar (Cl^- , CN^- , $C_2O_4^{2-}$...) veya nötral moleküller (CO , NH_3 , H_2O) olabilir. NO^+ katyonu gibi kararsız ligandlara az rastlanır. Merkez atoma bağlı ligand sayısına "koordinasyon sayısı" denir [2]. İkinci tip bağlanmada oluşan birime "kompleks iyon" veya "koordinasyon küresi" adı verilir. Koordinasyon küresi tek bir birim gibi davranır. Köşeli parantez dışındaki iyonlar koordinasyon küresinin yükünü dengeler ve çözeltide serbest iyonlar şeklinde bulunurlar [1].

Ligandların ve metallerin yapısına bağlı olarak bir metal atomuna 1'den 16'ya kadar atom bağlanabilir. Ancak en yaygını 4 ve 6'dır. Werner, kuramını geliştirirken 4 ve 6liganda sahip koordinasyon bileşiklerini kullanmıştır [3].

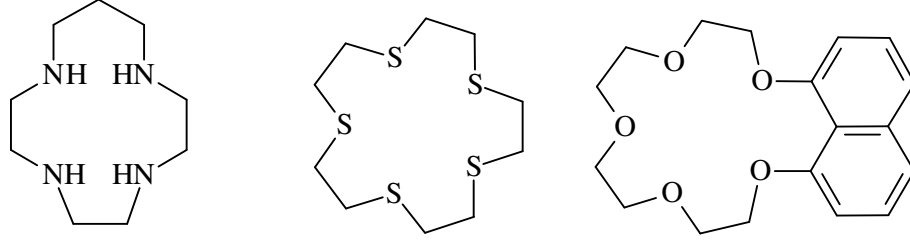
Ligandlar tek atomlu ise doğrudan merkez atoma bağlanırlar. Çok atomlu ise ligandın bir veya daha çok sayıda verici atomu bulunabilir ve metale değişik sayıda verici atom ile bağlanabilir. Merkez atoma bir atomu ile bağlanan ligandlara “bir dişli ligand”, iki atomu ile bağlanan ligandlara “iki dişli ligand” adı verilir. Çok dişli ligandlara “şelat”, oluşturdukları halkalı komplekse de “şelat kompleksi” adı verilir [2].

Werner teorisinden sonra koordinasyon alanında hızlı gelişmeler meydana gelmiştir. Lewis (1916), Werner’in ileri sürdüğü esas valansa iyonik bağ, yardımcı valansa da koordine kovalent bağ denilmesini önermiştir. Bu çalışmalardan sonra Linus Pauling (1930) , “Valans Bağ Teorisi”ni geliştirmiştir. Komplekslerin geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori, metallerin elektronlarının elektriksel alandaki davranışını göz önüne almaz. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan daha gerçekçi bir teori ise “Kristal Alan Teorisi”dir. H.Bethe (1929), Pauling’in Valans Bağ Kuramı’ını geliştirdiği dönemde Kristal Alan Teorisi’ni önermiştir. Ancak bu teori 1950’li yıllara kadar çok fazla rağbet görmemiştir. Daha sonraları bu kuram, bilim adamları tarafından bileşiklerin yapısal ve fiziksel özelliklerini açıklayabilmek için kullanılmıştır. Bu teoriye göre metal-ligand arasındaki bağ iyonik karakterdedir. Moleküler Orbital Teori’de ise değerlik elektronlarının sadece kendi çekirdeklerini değil, molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşattığı, bu elektronların herhangi bir atoma değil moleküle, yani molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir [2,4].

Koordinasyon bileşikleri tekstil sanayinde boyarmadde, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayinde, suların sertliğinin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir [5].

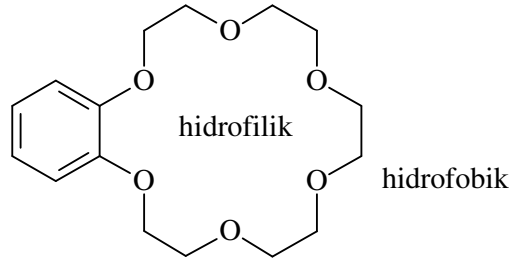
1.2. Makrosiklik Bileşikler

En az dokuz üyeden oluşan ve bunların en az üçü donör karakterli olan halka sistemlerine “makrosiklik bileşikler” adı verilmektedir. Makrosiklik halkada bulunan hetero atomlar genellikle oksijen, azot ve kükürt gibi atomlar olsa da fosfor, arsenik, silisyum gibi atomlar da nadiren halkada yer alabilir (Şekil 1) [6].



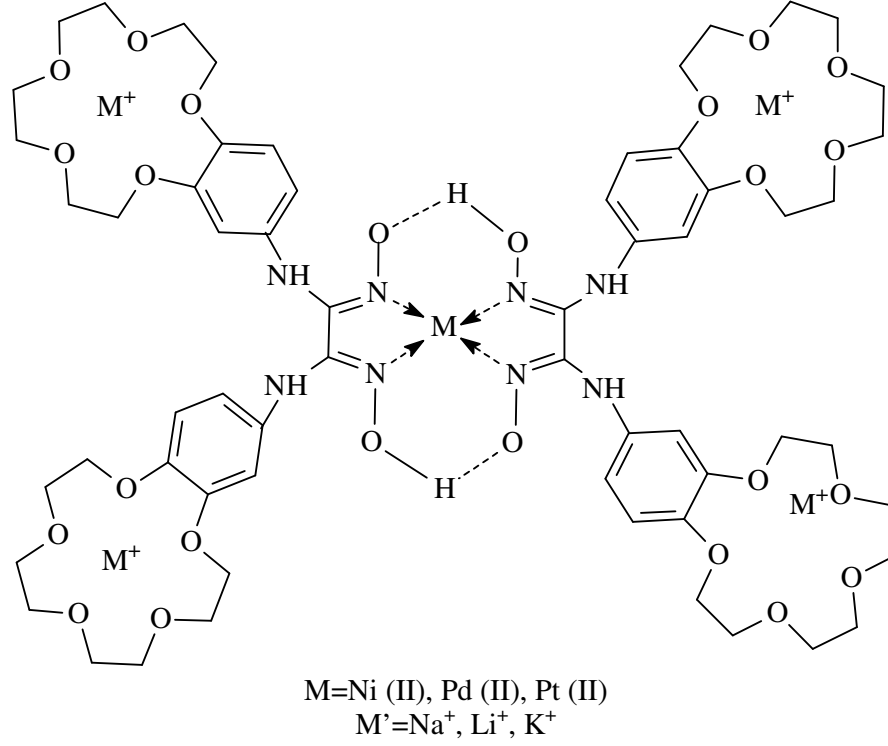
Şekil 1. Makrosiklik bileşiklere örnekler

Makrosiklik bileşiklerin yapısı incelendiğinde iç kısımda elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik yapıya sahip, esnek olmayan bir iç oyuk (kavite) ile dış kısımda hidrofobik karaktere sahip, esnek bir çevre olduğu görülmektedir (Şekil 2) [4]. Bu kavitenin büyüklüğü makrosiklik yapıda yer alan atomların sayısı ile doğru orantılıdır. Makrosiklik birim dört tane donör atom bulundurduğu zaman oniki-onyedi üyeli makrosiklik halkalar, beş tane donör atom bulundurduğu zaman onbeş-yirmibir üyeli makrosiklik halkalar ve altı tane donör atom bulundurduğu zaman da onsekiz-yirmibeş üyeli makrosiklik halkalar oluşur [7].



Şekil 2. Makrosiklik Bileşiklerin Yapısı

Makrosiklik bileşikler alkali, toprak alkali ve geçiş metalleriyle kompleks oluştururlarken “sert-sert, yumuşak-yumuşak” uyumuna göre hareket ederler (Şekil3). Buradaki sertlik kavramı asitlerin ve bazların her ikisi için de elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, yani polarlaşabilirliği düşük olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Aynı şekilde yumuşaklık kavramı da elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, yani polarlaşabilirliği yüksek olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [8].



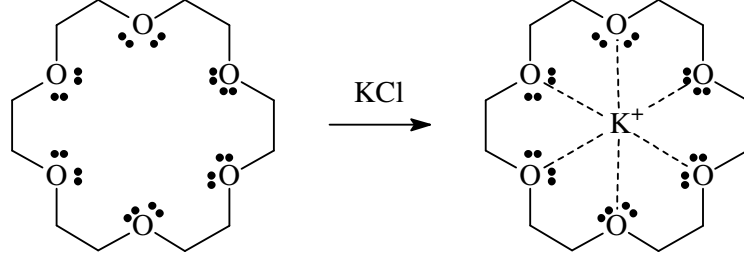
Şekil3. Makrosiklik- metal iyonu etkileşimi

Sert oksijen donör atomlarını içeren makrosiklikler A grubu sert asitleri, azot donör atomlarını içeren makrosiklikler sertlik-yumuşaklık sınırındaki geçiş metal iyonlarını, yumuşak kükürt donör atomlarını içeren makrosiklikler ise B grubu yumuşak asitler olan ağır metal iyonlarını iyon-dipol etkileşimi ile kolaylıkla bağlayabilirler [8]. Bu durumda iyon-dipol etkileşimi eşitlikte görüldüğü gibi olur.

$$\text{İyon-dipol etkileşimi} = -Z \cdot \mu / r^2 \quad \text{Eşitlik 1}$$

İyon çapları orta büyüklükte sayılabilen K⁺ ve Ba⁺² katyonları, diğer küçük ve büyük katyonlara nazaran makrosiklik ligandlar tarafından daha seçimli olarak bağlanırlar. Benzo[18-taç-6] molekülünün K⁺ ve Ba⁺² ile yaptığı komplekslerin kararlılıkları diğer Na⁺, Rb⁺, Cs⁺¹ ve Sr⁺² iyonları ile yaptığı kompleksler yanında oldukça yüksektir. Bunun sebebi K⁺ ve Ba⁺² iyonlarının ligand kavitesine büyüklük olarak daha iyi uymasındandır. Genel olarak küçük makrosikliklerin küçük iyonları, büyük makrosikliklerden daha iyi bağlayabileceği görülmektedir [4].

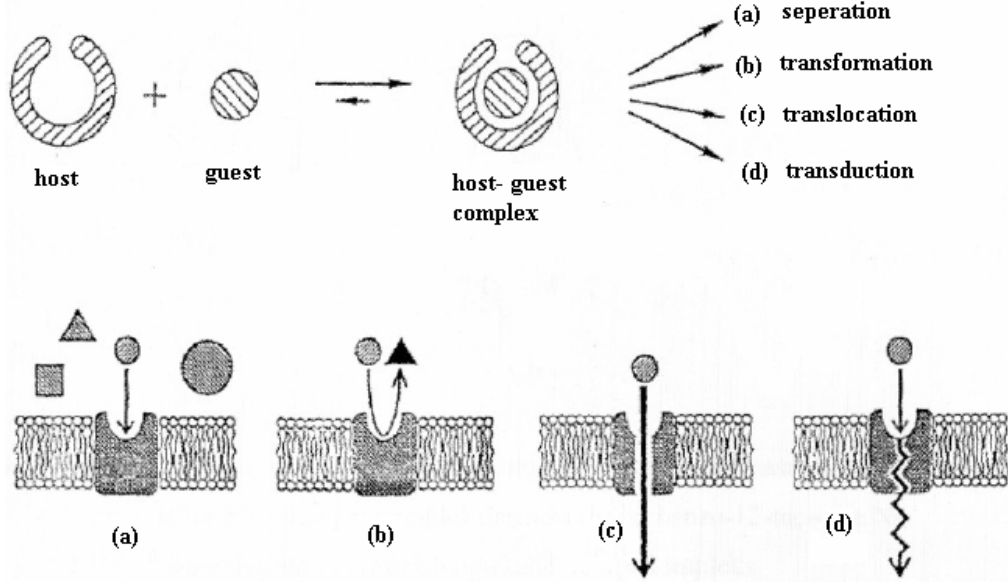
Katyonların makrosiklikle kompleksleşmeleri, katyonun pozitif yükü ile makrosikliği oluşturan donör atomun elektron çifti (dipolü) arasında meydana gelir (Şekil 4). Makrosiklik bileşikler bazı özel durumlarda anyonlarla da kompleks yapabilirler.



Şekil 4. Makrosiklik-iyon kompleksi

Makrosiklik polieterler, esnek konformasyona sahip çok dişli ligandlar olduklarından, bu tür bileşiklerde metal iyonları makrosiklik oyuk içerisinde iyon-dipol ile tutulur ve bu oluşum konuk-konak bileşiklerinin oluşumuna benzer olarak gerçekleşir (Şekil 5). Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıdan oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller, ana örgü atomları ile kimyasal bağ yapmadan değişik oranlarda girebilirler. Konak ve konuk moleküllerin birbirlerine uyumluluğu önemlidir. Konuk-konak bileşikleri teknolojide ilaçların mikrokapsilasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır [5].

Son yıllarda yoğun bir biçimde çalışılmakta olan ve yeni bileşik grupları arasında yer alan makro moleküller, organik kimyada ve koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutmaktadır. Bu bileşiklerin geçiş metalleriyle farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte gittikçe önem kazanmaktadır [9].

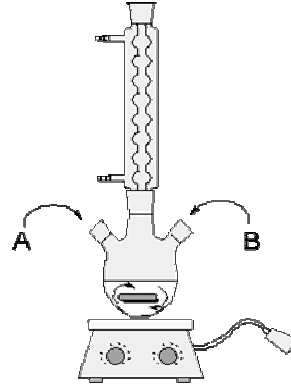


Şekil 5. Çözelti ve zar yüzeylerindeki biyolojik fonksiyonlar (a) iyonların antijenantikor reaksiyonlarındaki gibi ayrılmaları (b) iyonların enzimatik reaksiyonlardaki gibi ayrılmaları (c) iyonların taşıyıcı veya kanal içi taşımaları gibi bölgesel geçişi (d) alıcı reaksiyonlardaki gibi konuklarla kompleksleşerek sinyal geçişi

1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentez Yöntemleri

1.2.1.1. Seyreltik Çalışma Yöntemi (High Dilution)

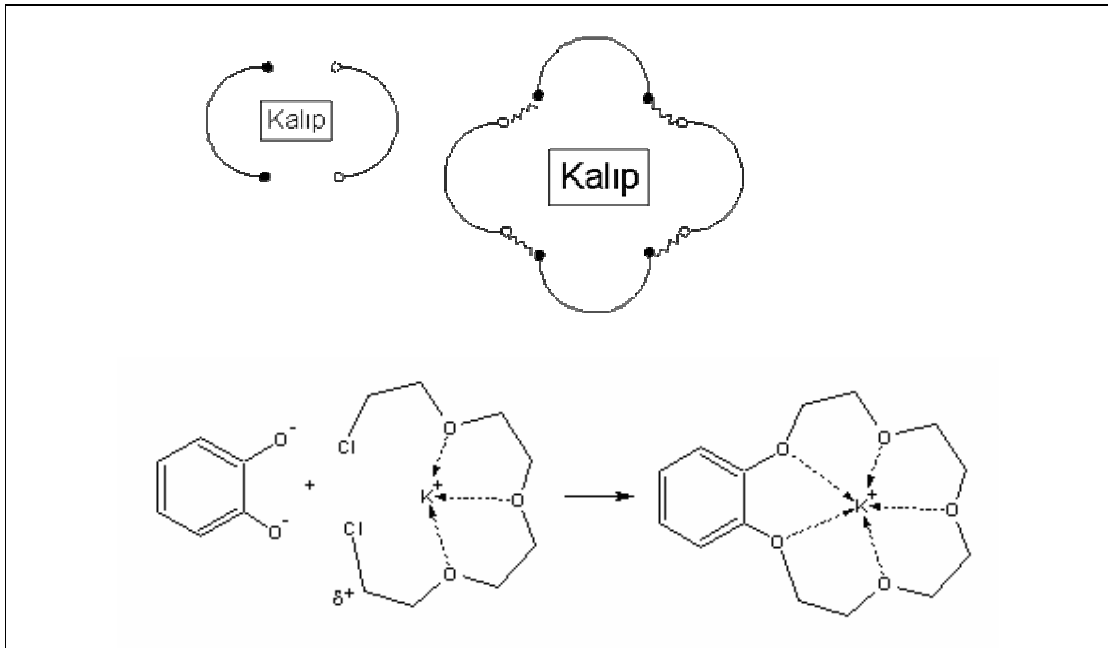
Polimerik ürünlerin oluşmaması için istenen ürünü verecek olan A ve B reaktifleri çok seyreltik bir ortamda, çok yavaş ve mümkünse aynı hızda damlatılır. Bu yöntemin sakıncası; son derece küçük miktarda ürün elde edebilmek için çok fazla çözücü kullanılmasıdır (Şekil 6) [10].



Şekil 6. Seyreltik çalışma

1.2.1.2. Kalıp Etkisi (Template Etki)

Seyreltik çalışmanın getirdiği dezavantajlar, bu yönteme alternatif bulmayı gerektirmiştir. Sonunda metal iyonları varlığında kaynaşma reaksiyonları yapıldığı zaman, iki molekülün aktif uçlarının birbirlerine doğru yönelmesi ve istenilen reaksiyonun gerçekleşmesinin mümkün olduğu bulunmuştur. Bu olaya “Kalıp Etkisi” adı verilmektedir (Şekil 7) [10-14].

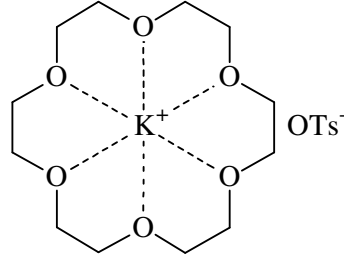


Şekil 7. Template etki

Bu iyon-makrosiklik oluşumunu etkileyen bazı faktörler vardır [5]:

- Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi
- Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı ve fiziksel yerleşimi
- İyon veya makrosiklik bileşikteki oyuğun büyüklüğü (kavitesi)
- Halkadaki sterik engeller
- Çözücü ve iyon bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi
- İyonların elektriksel yükü

Makrosiklik komplekslerde, makrosikliği oluşturan özel gruplara bağlı asidik proton içeren donör atom üzerindeki hidrojenin kuvvetli bir bazla ayrılmasıyla geriye kalan anyon, bağlanan katyonu nötralleştirebilir. Böylece anyon ve katyon makrosiklik grup içerisinde birlikte bulunabilir (Şekil 8).



Şekil 8. İyon-makrosiklik etkileşimi

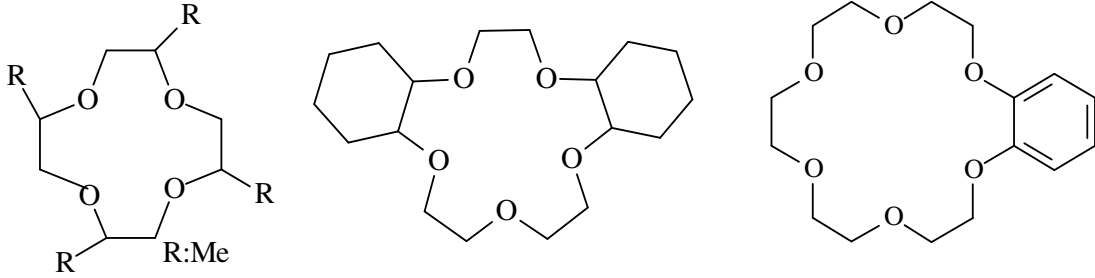
1.2.2. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezleri

1.2.2.1. Sadece Oksijen Donör Atomu İçeren Sistemler

Makrosiklik polieterler ilk olarak 1937 yılında Lüttringhaus tarafından incelenmiştir. Lüttringhaus çalışmasında çeşitli polieterlerin az miktarlarda potasyum metali ve sodyum-potasyum alaşımı içeren çözeltilerinin mavi renkli ve kararsız kompleksler olduğunu fark etmiştir.

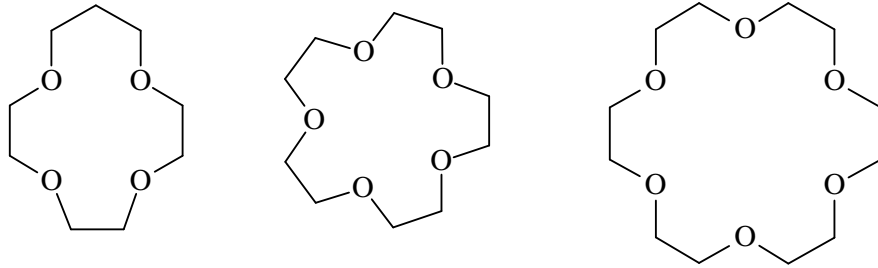
Bu çalışmalar 1967 yılında Pedersen tarafından geliştirilmiş, makrosiklik polieterler ile alkali ve toprak alkali metal tuzları arasında kararlı kompleksler elde edilmiştir. İlk

olarak Pedersen'in izole ettiği 18-taç-6 kompleksi metanol içinde kendiliğinden çözünmezken ortama sodyum tuzu ilave edildiğinde çözünmenin oldukça hızlı gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 9) [14].



Şekil 9. Oksijen donör atomuna sahip bazı makrosiklikler

Makrosiklik polieterlerin hazırlanmasında genel olarak Williamson Eter Sentezi kullanılmaktadır. 12-taç-4, 15-taç-5, 18-taç-6 gibi yalnızca oksijen atomu içeren makrosikliklerin sentezinde baz olarak genellikle NaH, NaOH, KOH veya Me_3COK kullanılmaktadır. Bu sentez için uygun çözücüler ise $\text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, Me_3COH , $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, Me_2SO veya THF'tir. Bu reaksiyonlar genelde oda sıcaklığında gerçekleşir (Şekil 10) [14].



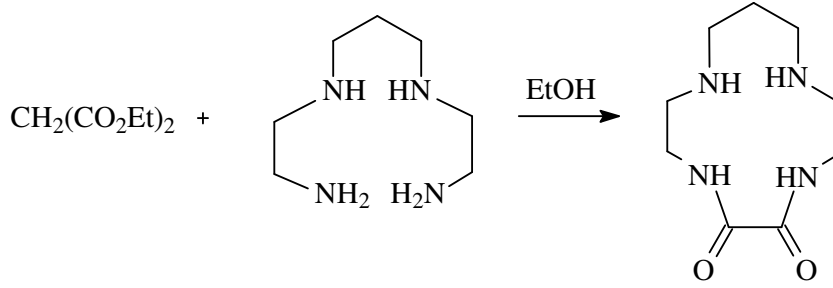
Şekil 10. 12-taç-4, 15-taç-5 ve 18-taç-6 bileşikleri

1.2.2.2. Sadece Azot Donör Atomu İçeren Sistemler

Genel olarak dört donör azot atomu içeren makrosikliklerin sentezi aminler ile karbonil bileşikleri arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile oluşur. Sentetik tetraaza makrosikliklerin çalışmaları ilk kez Curtis tarafından yapılmıştır. Curtis çalışmasında

tris (etilendiamin)nikel(II)perklorat ve asetonun oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucu sarı renkli kristaller elde etmiştir [15].

Makrosiklik poliaminler bislaktamın indirgenmesinden elde edilebilirler. Aşağıdaki reaksiyonda elde edilen bislaktam, diboran yardımıyla indirgenir ve tetraaza14-taç-4 kompleksi elde edilir (Şekil 11) [14].



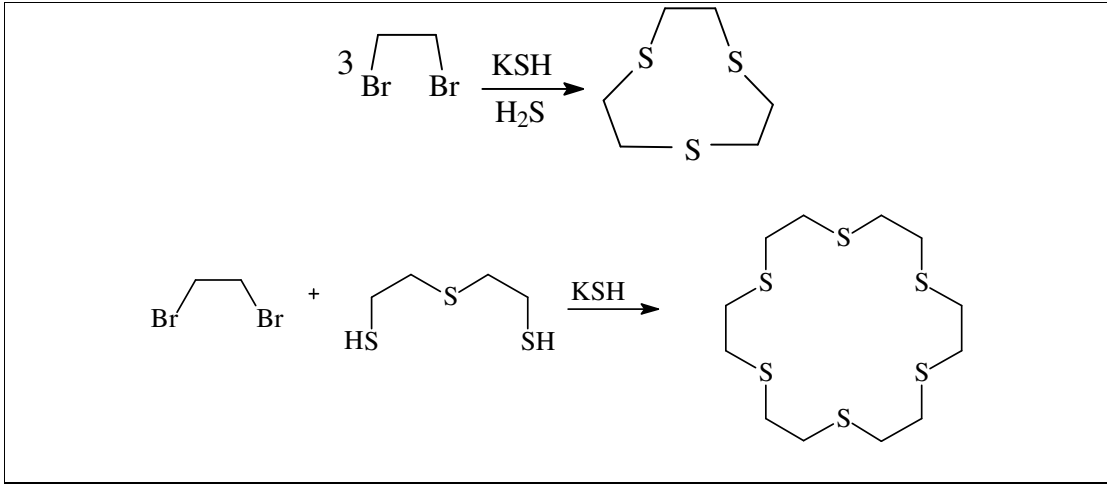
Şekil 11. Tetraaza14-taç-4 bileşiğinin sentezi

Aza taç eterlerde metal iyonundan çok tosil gruplarının buldukları molekülün hareket kabiliyetini azaltarak bir tür kalıp etkisi yaratıp, azot atomlarını birbirlerine yaklaştırdıkları düşünülmektedir. Çünkü azot gibi yumuşak bir donörün çok sert karakterli metal iyonuyla yeterli derecede etkileşemedikleri bilinmektedir. Bu tür bileşikler geçiş metallere karşı daha iyi reaksiyon vermektedirler [10].

Son zamanlarda aza makrosikliklerin ve metal komplekslerinin anti-HIV aktivitesinin çok iyi olduğu konusunda bulgular vardır [16].

1.2.2.3. Sadece Kükürt Donör Atomu İçeren Sistemler

İlk makrosiklik tiyoeter bileşiği, oksijen analoglarının hazırlanmasından 30 yıl kadar önce Pedersen tarafından keşfedilmiştir. Tritiya 9-crown-3 kompleksi 1920 yılında $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ bileşiği ve alkolik KSH bileşiğinin H_2S ile doyurulmasından elde edilmiştir. Hekzatiya 18-crown-6 bileşiğinin izolasyonu ise 1934 yılında, %2 gibi düşük bir verimle elde edilmiştir (Şekil 12) [14].



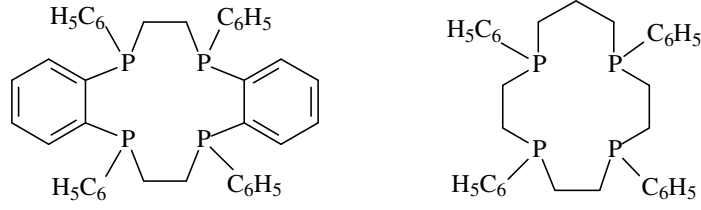
Şekil 12. Tritiya 9-crown-3 ve hekszatiya 18-taç-6 komplekslerinin sentezleri

Kükürtlü taç eterlerin oksijenle analoglarına göre oldukça farklı bir özelliği vardır. Her ne kadar sentez yöntemleri birbirlerine çok benzese de hacimli kükürt atomları halka içinde durmak yerine, birbirinden en uzak konuma yerleşmeyi tercih ettiklerinden, kükürtlü taç eterlerde kükürt atomları dışarıya yönelmiş vaziyette durur [10]. Tiyol bileşiklerinden çıkarak tiyoeterlerin elde edilmesi oldukça zordur. Özellikle ortam inert değilse, oksijenin sebep olduğu dimerleşme nedeniyle parlak sarı renkte disülfid oluşumu, tiyo eter sentezine en büyük engeldir [10].

Tiyo taç eterlerin en bariz uygulama alanı radyoaktif tıbbi görüntülemedir. Kükürt içeren makrosiklikler tercihen ne çok kuvvetli ne de çok zayıf kompleksler verdiği için vücuda verildiğinde dış etkenlerden fazla etkilenmeden radyoaktif iyonu kolayca sarabilmektedirler [10]. Ayrıca tiyoeterler, kirli sulardan toksik ağır metal iyonlarını uzaklaştırmada kullanılırlar [15].

1.2.2.4. Sadece Fosfor Donör Atomu İçeren Sistemler

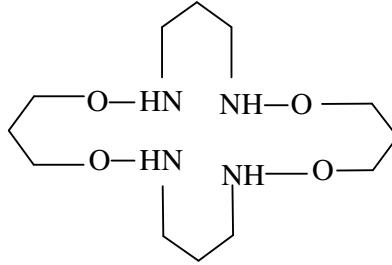
Çok sık rastlanmayan bu tip ligandlar genellikle high-dilution yöntemiyle sentezlenirler (Şekil 13) [14].



Şekil 13. Fosfor donör atomu içeren makrosiklikler

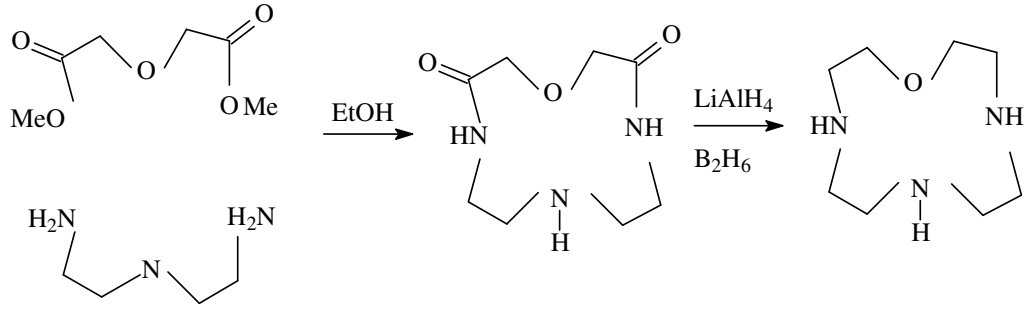
1.2.2.5. Oksijen ve Azot Karışık Donörlü Sistemler

Azot ve oksijen karışık donörlü makrosiklikler uzun yıllardır incelenmektedir. Ancak oksijen ve azot donör atomu içeren makrosikliklerin koordinasyonu incelendiğinde bağlanma, bir atomun diğer atomu yakalamasıyla gerçekleşmiştir (Şekil14) [16].



Şekil 14. 1,7,11,17-Tetraoxa-2,6,12,16-tetraaza sikloeicosan

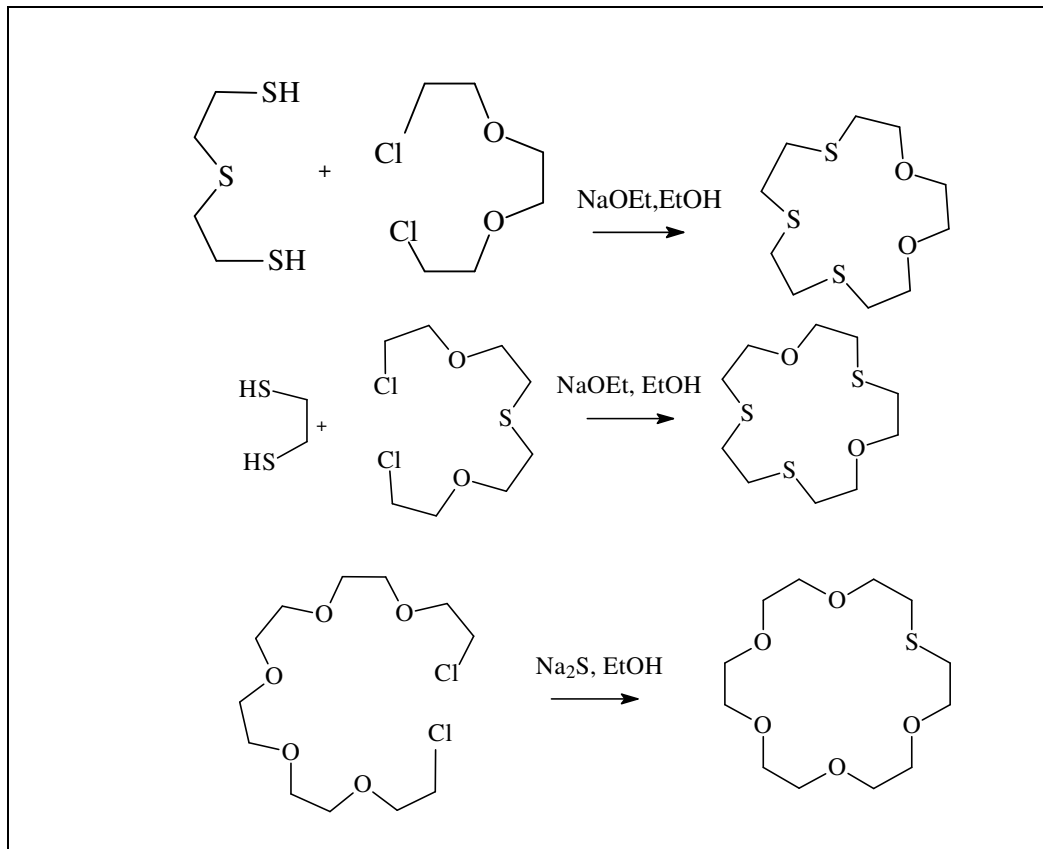
Makrosiklik aza polieterler high-dilution yöntemiyle yüksek verimle elde edilmektedirler. Ancak aza polieterler için daha kullanışlı bir sentez yöntemi de, uygun bir polietilen poliamin ile uygun bir α,ω -dikarboksilik asidin dimetil esterinin etanol içinde reflaksı ve sonrasında oluşan siklik amidin LiAlH_4 veya B_2H_6 ile indirgenmesidir. Bu yöntemin veriminin, high-dilution yöntemine göre daha az olmasına rağmen, deneysel olarak daha kullanışlıdır (Şekil 15) [14].



Şekil 15. Oksijen ve kükürt atomları içeren tiya taç bileşiği

1.2.2.6. Oksijen ve Kükürt Karışık Donörlü Sistemler

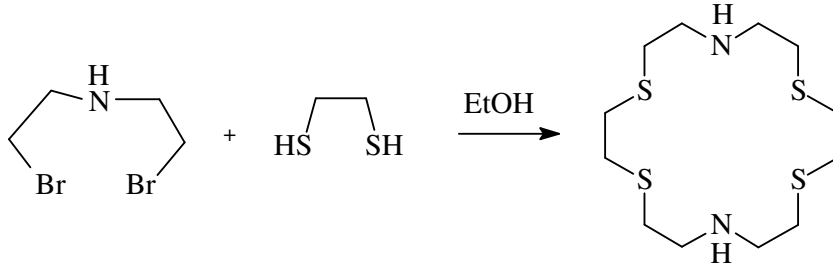
Oksijen ve kükürt içeren karışık donörlü tiya taç eterlerin sentezinde uygun bir α,ω -digoetilenglikoldiklorür ile α,ω -dimerkptan veya sodyum sülfid kullanılmaktadır. 1,4,7-tritiya-15-taç-5 sentezinde α,ω -diklorür ve ditiyol, 1,4,10-tritiya-15-taç-5 sentezinde α,ω -diklorür ve etanditiyol, tiya-18-taç-6 sentezinde ise α,ω -diklorür ve sodyum sülfid kullanılmaktadır (Şekil 16) [14].



Şekil 16. Oksijen ve Kükürt karışık donörlü makrosikliklerin sentezi

1.2.2.7. Azot ve Kükürt Karışık Donörlü Sistemler

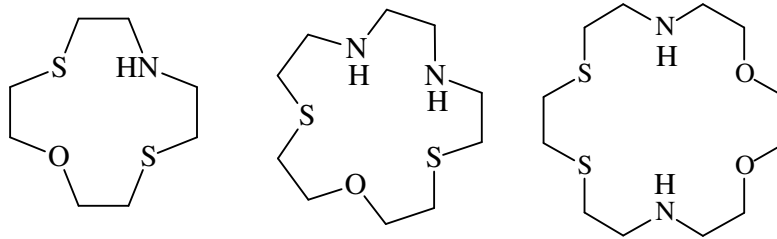
Taç bileşiklerinin bu serisinde alkilasyon, açilizasyon ve amid indirgenmesi sırası takip edilmektedir. Bu sıranın izlenmesi reaksiyon verimini büyük ölçüde ve olumlu yönde etkilemektedir. Diaza-tetratiya-18-taç-6 izolasyonu, etanol içerisinde, dibromür ile etanditiyol arasında ve high-dilution yöntemiyle gerçekleşmektedir (Şekil 16) [14].



Şekil 17. Diaza-tetratiya-18-taç-6 kompleksinin sentezi

1.2.2.8. Oksijen-Azot-Kükürt Karışık Donörlü Sistemler

Oksijen-azot-kükürt heteroatomlarını içeren karışık donörlü komplekslerin sentezinde de alkilasyon, açilizasyon ve amid indirgenmesi sırası takip edilmektedir (Şekil18) [14].



Şekil 18. Oksijen-Azot-Kükürt karışık donörlü sistemlere örnekler

1.2.3. Makrosiklik Etki

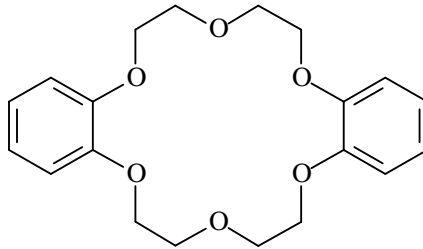
Cabiness ve Margerum'un yaptıkları çalışmalara göre, siklik ligandlardan oluşan komplekslerin, benzer yapıda açık zincirli ligandlardan oluşan komplekslere göre daha kararlı oldukları görülmektedir. Bu çalışmalarda Bu^{+2} iyonunun tek dişli ve çok dişli

ligandlar ile oluşturduğu komplekslerde, siklik ligandların komplekslerini, açık zincirli yapıya nazaran 10 kat daha fazla kararlılık gösterdiği bulunmuştur [15]. Lehn de yaptığı çalışmalarda makrosikliklerin, açık zincirli yapılara göre daha kararlı ve seçici kompleksler oluşturduğunu belirtmiştir [17].

1.3. Taç Eterler

Yalnızca oksijen hetero atomu içeren tek halkalı polieterlere “taç eterler” adı verilir. Bu tür eterler son yıllarda çok dikkat çeken ve üzerinde çalışılan moleküllerdir. Makrosiklik eterler ilk kez 1937’de Luttringhous tarafından incelenmiştir. Ancak özellikle oksijen hetero atomu içeren değişik makrosiklik polieter bileşiklerinin alkali ve toprak alkali metal tuzları ile kararlı kompleksler oluşturduğunu bulan 1967’de Pedersen’dir [4].

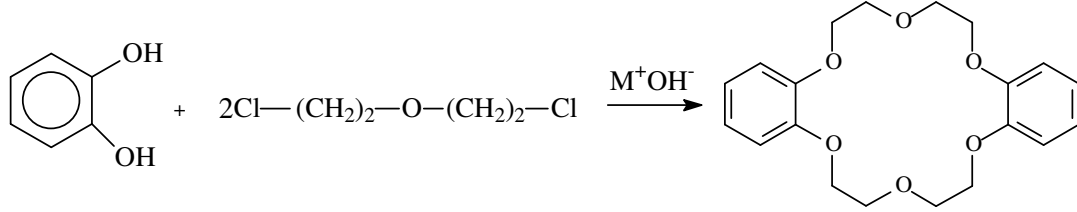
Pedersen bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eterin 1-bütanolü ortamda bis(2-kloroetil)eter ile az miktarda katehol içeren 2-(o- hidroksifenoksi)tetrahidropiranın sodyum tuzu arasındaki reaksiyonundan elde edilmesi sırasında, çok az miktarda beyaz, lifli, kristalin bir yan ürünü elde edildi. Elde edilen bu ürünün birçok alkali ve toprak alkali metal tuzu ile kararlı kompleksler oluşturabilen bir siklik polieter olan 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadeka-2,11-dien (dibenzo-18-taç-6) olduğu belirlendi (Şekil 19) [5].



Şekil19. İlk polieter bileşiği olan dibenzo-18-taç-6

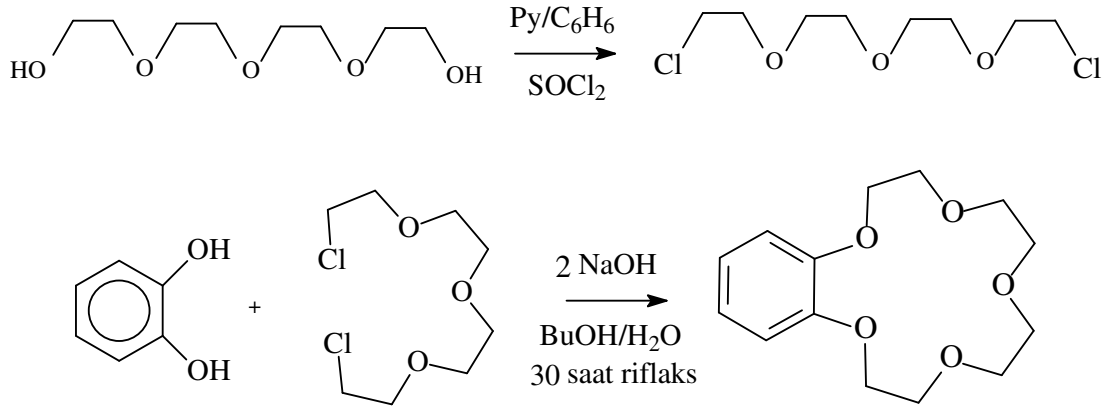
Aşağıda verilen reaksiyonda M^+ kationunun türü, reaksiyon verimini etkilemektedir (Şekil 20). Örneğin, sodyum hidroksit yerine potasyum hidroksit kullanıldığında dibenzo-18-taç-6 kompleksinin oluşma verimi artar. Ayrıca oldukça büyük bir kation olan $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ iyonu reaksiyon verimini oldukça azaltır. Potasyum iyonu

dibenzo-18-taç-6 halkasına rahatlıkla uyabildiği halde, sodyum iyonu oldukça küçük, n-Bu₄N⁺ iyonu ise oldukça büyük gelir [15].



Şekil 20. Dibenzo-18-taç-6 bileşiğinin sentezi

Pedersenin sentezlediği taç eter bileşiklerinin en önemlilerinden biri de benzo-15-taç-5 tir. Bu bileşiğin sentez yöntemi şöyledir (Şekil 21):



Şekil 21. Benzo-15-taç-5 bileşiğinin sentezi

Pedersen yaptığı bu sentezde benzo-15-taç-5 bileşiğini katranımsı bir yapı içinden %62 verim ile izole etmiştir [10].

15-crown-5 makrosikliği Na⁺ iyonunu, 12-taç-4 makrosikliği ise Li⁺ iyonunu iyi tutabilmektedir. Bu kompleksleşme o kadar güçlüdür ki iyonların organik çözücülerde çözünmesini sağlar. Örneğin, potasyum permanganat suda çözündüğü halde, benzende çözünmez. Ancak ortama bir miktar disikloheksil-18-crown-6 eklendiğinde çözündüğü ve benzeni pembe renge dönüştürdüğü görülmüştür [18].

1.3.1. Taç Eterlerin Yapıları ve Adlandırılmaları

Siklik polieterler geniş halkalı yapıya sahip olduklarından dolayı adlandırılmaları oldukça güçtür. Bu nedenden dolayı adlandırılma yapılırken kısaltılmış isimler kullanılmıştır. İlk siklik polieter modelinin kral tacına benzemesinden dolayı bu polieterler “taç eterler” olarak kısaltılmıştır. Taç eterler için türetilen kısaltılmış adlandırmada aşağıdaki sıra göz önünde bulundurulur [5]:

- Bağlı hidrokarbon halkası varsa sayısı ve türü,
- Polieter halkasındaki atomların sayısı
- “Taç” adı
- Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı (simetrik olduğu durumda “sym”, asimetrik olduğu durumda “asym” ile gösterilir.

1.3.2. Taç Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Taç eterler suda ve alkollerde çok az çözünmelerine rağmen, aromatik çözücülerde iyi, metilen klorür ve kloroformda çok iyi çözünürler. Dibenzo-18-crown-6 bileşiği metanolde çözünmez ancak ortama sodyum iyonu verildiğinde çözünür hale gelir [19].

Aromatik makrosiklik polieterler ise nötral, renksiz, kesin erime noktalı maddelerdir [4].

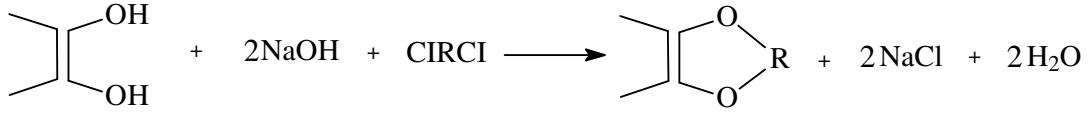
Taç eterler alkali ve toprak alkali metallerle seçimli kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler iyon seçici elektrot yapımında ve hücrelerde Na/K seçimliliğinin düzenlenmesinde faydalı bileşiklerdir [20]. Ayrıca supramoleküler kimya ve biyoorganik kimyada metal proteinler ve metaloenzimler konularında model bileşikler olarak kullanılırlar [21].

Doğal şartlarda da makrosiklik taç eterlerin kompleksleşmesi çok önemlidir. Nonaktin gibi antibiyotikler, düzenli sıralanmış oksijen atomları içeren boşluklu yapılardır. Nonaktin, sodyum ve potasyum iyonlarının her ikisinin de bulunduğu bir ortamda sadece K^+ iyonlarını yakalayarak, hücre duvarlarından içeriye sızdırır. Bu esnada Na^+ iyonlarının geçişi mümkün olmamaktadır [18].

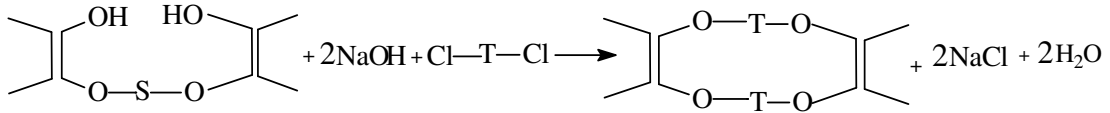
1.3.3. Taç Eterlerin Sentezi

Siklik polieterlerin sentezi için Pedersen beş ayrı yöntem kullanmıştır (Şekil 22). Burada R, S, T, U ve V özdeş ya da özdeş olmayan divalent organik grupları göstermektedir [5].

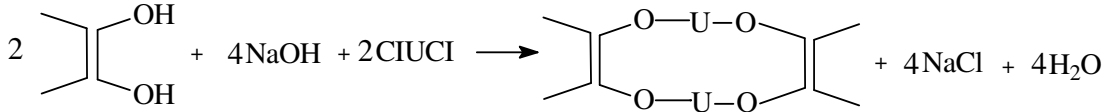
Yöntem 1-)



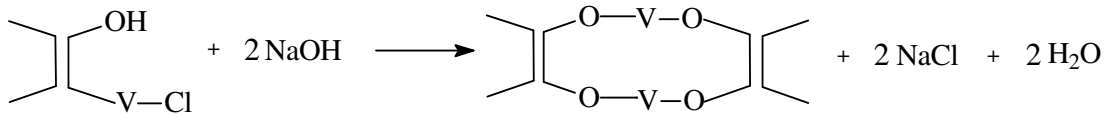
Yöntem 2-)



Yöntem 3-)



Yöntem 4-)



Şekil 22. Taç eterlerin sentezinde Pedersen'in kullandığı yöntemler

Yöntem 5-) Bu yöntemde ise *p*-dioksan içerisinde katalizör olarak rutenyumdioksit kullanarak benzo bileşiklerinin 1,2-sikloheksil türevlerine hidrojenasyonunu içermektedir.

İkinci yöntem iki veya daha fazla benzo grubu içeren bileşiklerin sentezi için en uygun olanıdır. Bu yöntemle dibenzo-14-taç-4 %27 verimle, dibenzo-18-taç-6 %80 verimle elde edilmiştir. Ancak üçüncü method kullanıldığında dibenzo-14-taç-4'ün veriminin %11'e, dibenzo-18-taç-6'nın veriminin ise %45'e düştüğü görülmektedir [5].

1.3.4. Taç Eterlerin Kompleksleri

Halkalı polieterler periyodik tablonun IA ve IB grubunun tamamı, IIA grubunun çoğu, IIB grubunun bazısı, IIIA, IIIB ve IVB grubunun birkaçının tuzları ile kompleks oluştururlar. Bu kompleks oluşumu polieter halkasına simetrik olarak yerleşmiş negatif yüklü oksijen atomlarıyla katyon arasında iyon-dipol etkileşimi ile oluşturulurlar [5].

Kompleks kararlılığını etkileyen faktörlerin bazıları şunlardır:

- İyonun ve polieter halkanın kavitesinin bağlı büyüklükleri
- Halkadaki oksijen atomlarının sayısı
- Bu oksijen atomlarının yerleşimi
- Oksijen atomlarının bazikliği
- Halkadaki sterik engeller
- İyonun çözücü ile birleşme eğilimi
- İyonun elektriksel yükü

Halkaya bağlanan iyon, halka kavitesinden çok küçük veya çok büyükse kararlı kompleksler oluşmaz. Oksijen atomlarının sayısı ve halkada simetrik olarak yerleşmeleri kompleks oluşumuna olumlu yönde etki yapar. Halkada yer alan oksijen atomlarının bazikliği artarsa kompleksin kararlılığı artar. Ayrıca aromatik bir hidrokarbona bağlı oksijen atomu, alifatik karbon atomuna bağlı oksijen atomundan daha az baziktir. Bir iyonun kompleks oluşumu, iyonun çözücü ile kuvvetlice etkileşmesi durumunda azaltılabilir ya da engellenebilir [22].

1.4. Oksimler

1.4.1. Oksimlerin Tarihçesi

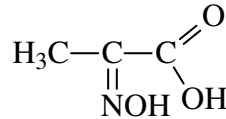
Aldehit ve ketonların hidroksilaminlerle kondenzasyonu sonucu oluşan ve $>C=NOH$ grubu ihtiva eden oksimler ilk kez 1882 yılında V.Meyer tarafından hazırlanmıştır. Meyer'in üzerinde çalıştığı bu oksimler, hem kaynatıldığında bozunmayan renksiz sıvı yapısında, hem de kristal yapıda elde edilmiştir [23]. Bu çalışmalardan sonra, 1905 yılında Rus Kimyager Chugev, nikel (II) tuzları ile dimetilglioksim arasındaki

reaksiyonu incelemiş ve günümüzde oldukça önem kazanan *vic*-dioksimleri elde etmiştir [23].

Oksim kimyası Tschugaef'in Ni'in gravimetrik ölçümleri için ayıraç olarak dimetil glioksim'i tanımlamasıyla aktif hale geldi. Oksim ligand olarak geçiş metalleri kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Bu gelişmeye pek çok makalede değinilmiştir. Bu makalelerde önce Chakravorty bazı basit oksimlerin (*vic*-Dioksim), -kinonmonoksim, - karbonil, -imin, -pridin, -azo, -hidroksi ve -amidoksim kimyasal yapılarından bahsetmiştir. Bertrand ve Eller geçiş metalleri ile oksimlerin bağlarını açıklamışlardır, Mehrota basit *vic*-dioksim içeren komplekslerin sentezi, yapıları ve reaktiviteleri ile ilgilenmiştir. Tasker ve arkadaşları fenolik oksim ligandlarının koordinasyonu tanımladılar. Chanduri metal oksimat stratejisi kullanarak ligan bloklu, çeşitli homo ve heterometalik paramanyetik kompleksler sentezledi. Bu sentezlenen moleküller manyetizm alanına önemli katkılar sağladı; oksimato grubu (C=NO-) bileşiği değişik bölgelerdeki ortalama ferromanyetiklikten, güçlü antiferromanyetikliğe doğru etkileyebilmektedir [24].

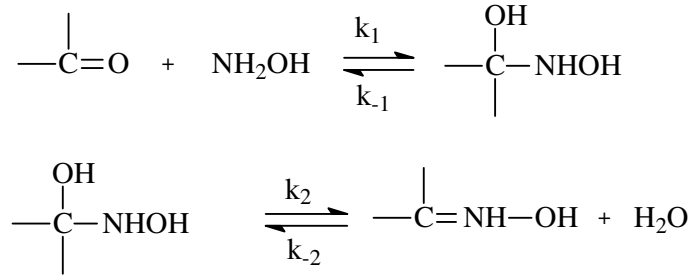
1.4.2. Oksimlerin Yapısı ve Adlandırılmaları

Oksim ismi, oksimimin (C=N-OH) isminin kısaltılmasından elde edilir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler, bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna "oksım" kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim (CH₃-CH=NOH) gibi, bugün ana grup aldehit veya keton olmak kaydıyla hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilebilir [25-26].



Şekil 23. Hidroksimino Propiyonik Asit

Oksimler, aldehit ve keton grubundaki oksijenin yer değiştirmesiyle aldehit ve ketonlardan oluşurlar [27]. Bu reaksiyon iki basamakta gerçekleşir (Şekil 24) [28].



Şekil 24. Oksimlerin Genel Sentez Reaksiyonu

1.4.3. Oksimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

- Oksimler çoğunlukla renksiz olup, eritildikleri zaman bozulan katı maddelerdir. Sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer oranda uçucudurlar.
- Formaldoksim ($\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$) ve bazı alifatik ketoksimler gibi bazı istisnalar haricinde oksimlerin çoğu kristal formdadır.
- Oksimler doğada amfiprotik karakterde bulunurlar. Buradaki azot atomu kuvvetli bazik, hidroksil grubu ise orta derecede asidik karakterdedir.
- Bundan dolayı oksimler alkali ve asitlerle tuz formu oluştururlar.
- Oksimler oldukça toksik maddelerdir.
- Oksimlerin Çözünürlüğü: Dimetilglioksimin çözünürlüğü incelendiğinde, paladyum ve nikel ile olan komplekslerinin çözünürlüğünün oldukça düşük olduğu görülmüştür. Ancak diğer geçiş metelleriyle yapılan komplekslerin sudaki çözünürlüğünün oldukça iyi olduğu bilinmektedir. Düzlemsel bis(dimetilglioksim)nikel(II) kompleksi içindeki $-\text{OH}$ gruplarındaki kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle, su molekülleriyle olan koordinasyon güçleşmektedir. Ancak düzlemsel olmayan kobalt(II) kompleksindeki $-\text{OH}$ grubu, su moleküllerine bağlanmak için uygundur. Bu nedenden dolayı kloroform ile yapılan ekstraksiyonla, çözünürlük farkları kullanılarak nikel, kobalttan ayrılabilir. *vic*-dioksim komplekslerinin çözünürlüğünün az olması bu bileşiklerin gerek yapı, gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. *vic*-dioksim ligandının çözünürlüğünü arttırmak ve sıvı kristal özelliği kazandırmak için ligandın temel yapısına çeşitli gruplar eklenmektedir [25-28].

1.4.4. Oksimlerin Kullanım Alanları

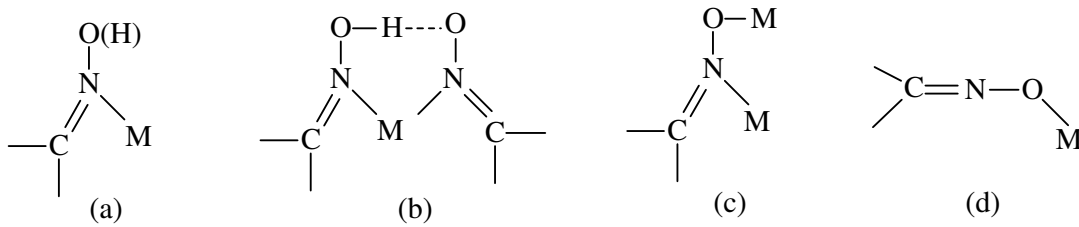
Oksimler koordinasyon bileşikleri içinde ayrı bir öneme sahip olup, sanayide birçok alanda kullanılmaktadırlar. vic-dioksimler yapısındaki ligandların çeşitli geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksler, biyoaktif bazı maddelere model bileşik olabilmektedirler [29]. Oksimler; tarımda, eczacılıkta son ve ara ürün, anti-oksidant ve prepolimer reaktifleri olarak kullanılması oksimlerin gelişmekte olan uygulama alanları arasındadır [30-31]. Fungusid olarak kullanılan oksimler; benzoin oksim ve türevleri, fenil piridil ketoksimler ve onların *o*-asetil türevleri, polihaloaseton oksimler, 8-kinolinol türevi, nitrozo bileşikler ve oksimleri, piridin ve pirazin türevleri özellikle bahçecilik ve çiçekcilik ile ilgili uygulama alanlarında kullanılır. Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler; 4-substitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehitin oksimleri, doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimlerdir. Deri koruyucu olarak kullanılan oksimler; deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde, boyama ve vernikleme işleminde kullanılır [31]. Organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan oksimler; biasetilaminooksim ve piridin-2-aldoksim, 3, 3'-bispiridinyum mono oksimler, bispiridinyum türevleridir [32-34]. Tıbbi ilaç olarak kullanılan oksimler; 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2- metilisonikotinaldoksim (Piridoksal oksim) epilepsi tedavisinde kullanılmaktadır. Eritromisin oksimler antibiyotik olarak kullanılır. *o*-(*w*-aminoalkil) oksimler lokal anestetik ve analjezik olarak kullanılırlar. Parfüm sanayinde kullanılan oksimler; propan tetramer ve propan trimer oksimler, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılır. İsobütılaldehid oksim, 2-metilbütılaldehit oksim ve izovaleraldehitler, doğada yetişen Hedychium Coronarium bitkisinin baharat kokusuna benzer bir koku meydana getirmek için kullanılır. Karbon sanayinde; asetofenon oksimler kopyalama kağıdında boya katkı maddesi olarak kullanılır. Dodekanol oksim bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak yazıcı mürekkeplerinde katkı maddesi olarak kullanılır. Deterjan sanayinde kullanılan oksimler; *o*-polyalkoksilat ve *o*-polyalkoksilat nalkonon oksimler deterjan olarak kullanılır [31].

Bunların yanı sıra özellikle (*E-E*)-dioksimato-geçiş metal kompleksleri analitik kimyada, Vitamin B₁₂ gibi biyolojik sistemlerde model olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılırlar [35].

Genel olarak oksimler fotoğrafçılıkta, tıp alanında, tarım alanında ve tekstil sanayiinde kullanılmaktadırlar [36].

1.4.5. Oksimlerde Bağlanma

Oksim grupları N ve O donör atomlarından oluşmaktadır. Ve oksim grubu her iki atomu da kullanarak metal atomuyla kovalent bağ oluşturabilir [27]. Oksim gruplarıyla metal arasındaki bağlanma çeşitli şekillerde olabilir [26]. Bu tür bağlanmalarda sırasıyla tek veya çift koordinasyonlu yapılar oluşur. Şekil 25’de gösterilen yapılara bir oksim grubunun farklı şekillerdeki koordinasyonu ile varılır. Oksijen bağlı kompleksler iyi bilinmesine rağmen uygulamada koordinasyon genelde azot üzerinden meydana gelir.



Şekil 25. Oksim gruplarıyla metaller arasındaki bağlanma şekilleri

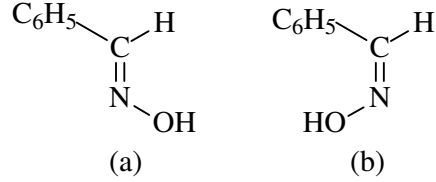
Oksimler metallerle geçiş metal iyonlarıyla ya oldukları gibi ya da konjuge bazları şeklinde reaksiyon verirler. Bu nedenle (a) formunda hidrojen atomu parantez içinde verilmiştir. Burada oksim konjuge baz olarak davranmıştır. (b) durumunda oksim grubu bir kendi formunda bir de konjuge bazı şeklindedir. Tek hidrojen atomuda O-H...O köprüsünde paylaşılmış durumdadır. (b) ve (c) formları en çok bilinen şekillerdir (d) durumunda oksimat anyonu oksijen üzerinden metale bağlanmıştır. Bu forma ait çok az örnek bilinmektedir (b) çeşitli polinükleer bileşiklerde görülür [26].

1.4.6. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

Oksimlerde izomerizasyon ilk defa 1890 yılında Werner tarafından tanımlanmıştır [27,37]. Werner, oksimlerde görülen izomerinin C=N köküne bağlı grupların uzaysal dizilişlerindeki farklılıktan kaynaklandığını ileri sürmüştür.

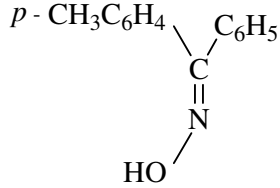
Oksim kimyasında syn- ve anti- terimleri cis- ve trans- terimlerinin yerine kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde syn- formunda H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu konfigürasyon anti-formundadır. Şekil 26a’da syn- , Şekil 26b’de anti- benzaldoksim gösterilmektedir. Keton

türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan sübstitüyentlerin yerine göre seçilir. Şekil 31’de syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolilfenil ketoksimi belirtmektedir [27].



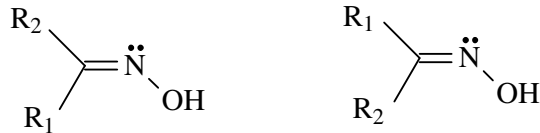
Şekil 26. (a) syn- benzaldoksim, (b) anti- benzaldoksim

Oksimin *anti* kompleksleri, *amfi* ve *syn* komplekslerine nazaran daha kararlıdır. Özellikle *anti*-dioksimlerin nikel kompleksleri kırmızı renklidir. amfi-Oksim kompleksleri *anti*’ye nazaran daha az kararlı ve nikel kompleksleri ise sarımsı yeşil renklidir. Genellikle uygun koşullarda *amfi* oksim kompleksleri kolaylıkla *anti* oksim komplekslerine dönüşürler.



Şekil 27. syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim

Günümüzde syn-anti terminolojisi yerine *E-Z* adlandırılması kullanılmaktadır. Bu adlandırma Chan-Ingold-Prelog sistemini esas alır. Çifte bağın etrafındaki gruplar, büyüklük önceliğine göre sıralanır. Büyük gruplar çifte bağ düzleminin aynı tarafında ise *Z*, zıt tarafında ise *E* olarak adlandırılır (Şekil 28) [27],[38],[39].



Z ya da syn

E ya da anti

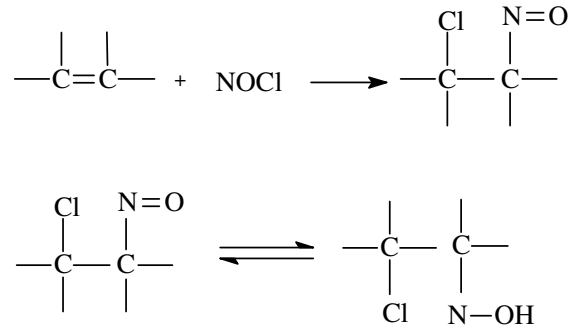
Şekil 28. Oksimlerin izomerleri

Oksimlerin *E* ve *Z* stereoizomerlerinden biri daima daha karardır. Kararsız olan diğer izomer ise nadiren kendiliğinden, bazen brom, asitler, alkaliler ile çoğunlukla ise UV ışınları etkisiyle kararlı olan diğer izomerine dönüşürler [40].

1.4.7. Oksimlerin Sentezi

1.4.7.1. Olefinlere NOCl Katılması ile Oksim Sentezi

Olefinlere NOCl katılmasında her zaman ilk ürün bir β -halonitrozo bileşiğidir. Ancak bu durum yalnızca birbirini izleyen C ve N atomları varlığında ve H atomu yok ise (a) karardır. Eğer hidrojen atomu var ise (b) nitrozo bileşiği oksime tautomarize olur (şekil 29) [24].



şekil 29. Olefinlere NOCl katılması

1.4.7.2. Aktif Hidrojen Gibi Davranan Karbonun Nitrolanması ile Oksim Sentezi

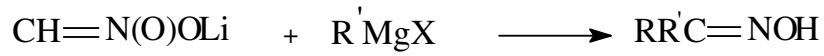
Bir Z grubuna komşu olan C atomu (Z:CO-OR', CHO, COR', CONR'2, COO-, CN, NO2, SOR', SO2OR', SO2NR'2 ya da benzer gruplar) nitrik asit ile ya da alkil nitratlarla nitrolanabilir. İlk ürün C-Nitrozo bileşiğidir, fakat hidrojen tautomerizasyonu olmadığı sürece karardır (şekil 30) [24].



Şekil 30. Karbon atomunun nitrolanması

1.4.7.3. Grignard Ayıraçlarına Konjüge Baz Nitro Bileşiklerinin Katılması ile Oksim Sentezi

Grignard ayıraçlarına konjüge baz nitro bileşikleri (Nitro bileşiklerinin BuLi ile muamelesi sonucu elde edilir) ile $\text{ClCH}=\text{NMe}_2+\text{Cl}$ 'de reaksiyona sokulması sonucu oksim verirler (Şekil 31) [24].



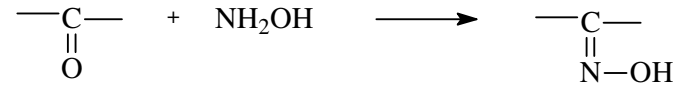
Şekil 31. Grignard ayıraçlarına konjüge nitro bileşikleri katılması reaksiyonu

1.4.7.4. Birincil Alifatik Aminlerin Oksidasyonu ile Oksim Sentezi

Birincil alifatik aminler H_2SO_5 (caro's asidi) yada MeCO_2H hidroksilamin içindeki H_2O_2 ile nitroso bileşiklerine oksitlenebilirler. Oksitlenme başlarken izole edilebilir fakat reaksiyon şartları altında da nitroso bileşiklerine oksitlenebilirler. Eğer α hidrojeni yok ise nitro bileşikleri kararlıdır. Eğer α -hidrojeni var ise bileşikler oksime dönüştürülebilir [24].

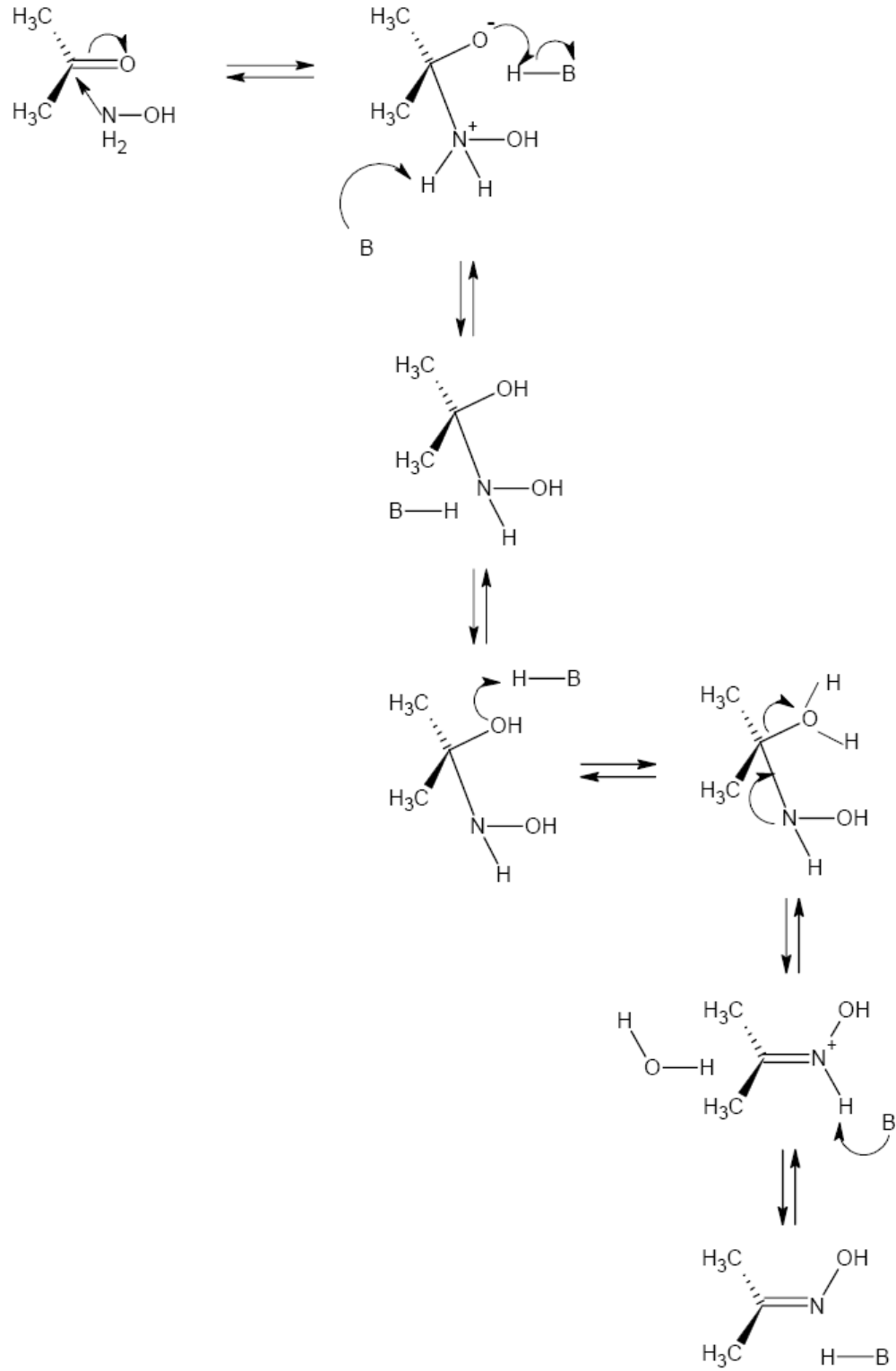
1.4.7.5. Aldehit yada Ketonlara Hidroksilamin Katılması ile Oksim Sentezi

Aldehit yada ketonlara hidroksilamin katılması koordinasyon kimyasında yeni oksim ligandı sentezinde çoğunlukla kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde oksim oluşumu maksimum pH ve substrat oranına bağlıdır ki bu genelde dörttür ve oran azalır aynı anda pH da azalır (Şekil 32) [24].



Şekil 32. Aldehit yada ketonlara hidroksilamin katılması reaksiyonu

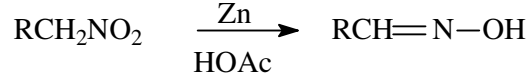
Bir karbonil bileşiğinden (aseton) hidroksilamin ile oksim sentez reaksiyonunun mekanizması Şekil 33’de verilmiştir.



Şekil 33. Aseton'dan hidroksilamin ile oksim eldesinin reaksiyon mekanizması

1.4.7.6. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi ile Oksim Sentezi

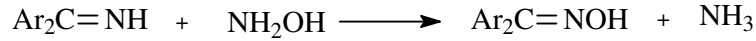
α - Hidrojeni içeren nitro bileşikleri asetik asit içindeki Zn tozu ile yada diğer ayıraçlar Co-Cu alkelen daimindeki tuzları, CS_2 - Et_3N ve $CrCl_2$ 'de oksime indirgenebilir (Şekil 34) [24].



Şekil 34. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

1.4.7.7. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan Oksim Sentezi

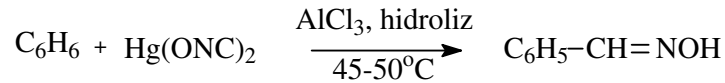
Oksimler; ketonlara oranla, ketiminlerden daha kolay elde edilir (Şekil 35).



Şekil 35. Ketiminlerin hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi

1.4.7.8. Fumarik Asit ile Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlar Yoluyla Oksim Sentezi

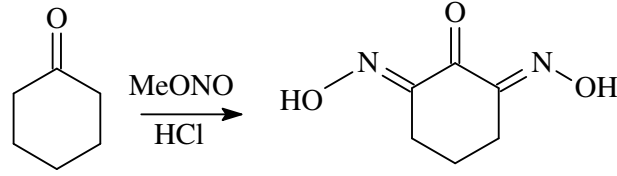
Bu metod oksim eldesi için kısa bir yol olmasına rağmen ihtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı pek kullanılmaz (Şekil 36) [41].



Şekil 36. Fumarik asit'ten oksim eldesi

1.4.7.9. Alkil Nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan Oksim Sentezi

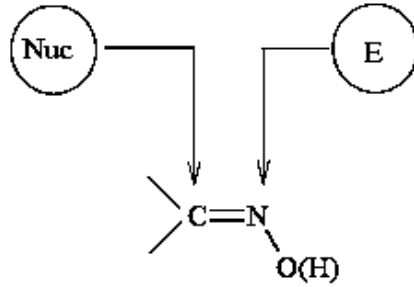
Halkalı ketonlardan sikloheksanon ile metilnitrit'in HCl'li ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan keton grubu korunarak dioksim sentezi mümkündür (Şekil 37) [42].



Şekil 37. Sikloheksanon ile metilnitrit'ten dioksim eldesi

1.4.8. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksim ve oksimato grupları metal türleri ile çok yönlü aktivite gösterirler. Bu grupların reaksiyonları (C=NO) grubunun özellikleri ve katılımları ile ilgilidir. Nükleofilik ayıraçlar azometin grubu bağına C atomu üzerinden katılabilir (reaksiyon özellikle N atomu vasıtasıyla oksimin koordinasyonunu artırır). Oysaki elektrofilik grup O- ya da N grubu üzerinden saldırabilir. Kukushkin ve Pombeiro metal-iyon ve oksim arasındaki reaksiyonları, oksim ve oksimat içeren metal komplekslerin aktivitelerini tanımlamış ve sınıflandırmışlardır (Şekil 38) [24].



Şekil 38. Oksim gruplarının genel reaksiyon mekanizması,
Nuc = nükleofil, E =elektrofil

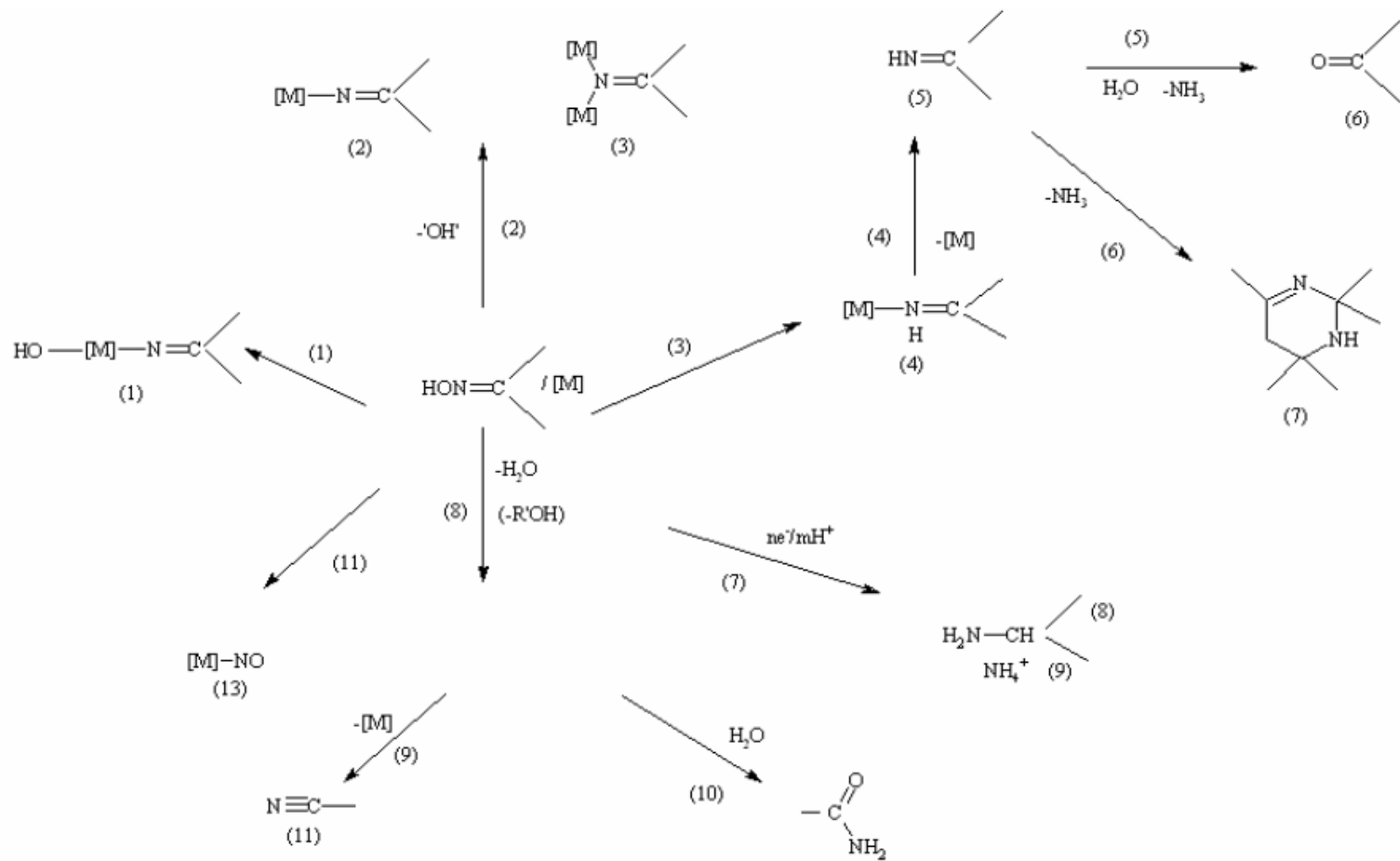
1.4.8.1. CNO Grubunun Korunması Reaksiyonu

Oksim (yada oksimato) öncülüğünde, imin yada diğer komplekslerin diğer tipi, ya da oksim moleküllerinin diğer kısmında oluşabilir. Oksim atomundaki O atomundan dolayı nükleofilik özellik gösterir ve bu atom vasıtasıyla organonitriller, anhidritler, ketonlar, isosiyanatlar, aldehitler, olefinler ve olefinik α , β -doymamış oksimlere katılabilir. N atomu nükleofilik davranması vasıtasıyla, oksim çiftleri oluşturduğu bilinmektedir. Oksimdeki NCO grubundaki C atomunun elektrofilikliğinden dolayı iki elektron oksidasyonu hem

NOH grubundan H^+ kaybı hem de nitroso alkil türevlerinin C atomuna katılması ile oluşur [24].

1.4.8.2. CNO Grubunun Kopması ile Reaksiyonu

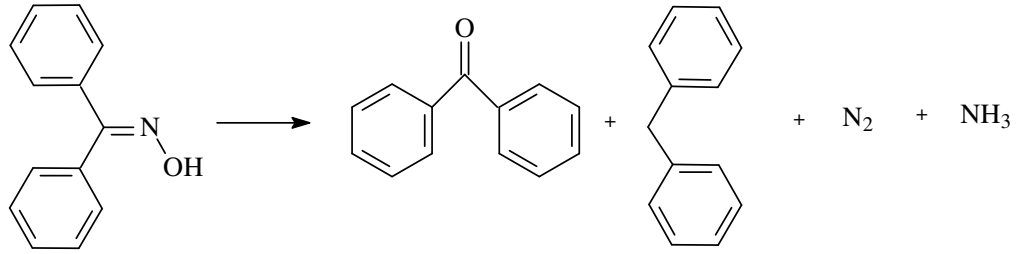
Pek çok N-O bağı kopması reaksiyonu bilinmektedir. Bu reaksiyonlar genellikle N-metal bağı formasyonundan sağlanmaktadır. Bu reaksiyonlar merkezdeki elektronca zengin metalden oksime oksidatif katılma içerir (1), metal merkezli bir hidrit tarafından oksimin deoksijenasyonu (3-7), dehidratasyon ya da alkol çıkarma (8-9) ve aldoksimlerin Beckmann düzenleyicileri ile amidlere katılması (reaksiyon 8 ve reaksiyon 10). Reaksiyon $N=C$ bağı bölünmesi olarak bilinen şekilde tamamlanır (9) (Örneğin reaksiyon (3)-(5),(7) ve (11)) (Şekil 39) [24].



Şekil 39. Oksimlerin N-O ve N=C bağı vasıtası ile reaksiyonları

1.4.8.3. Isı ve Işık Etkisiyle Reaksiyonları

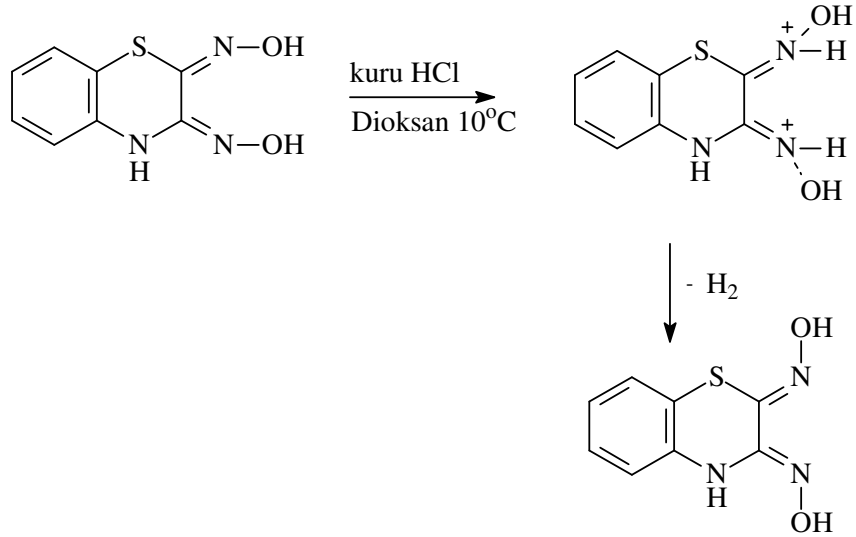
Oksimler oldukça kararlı bileşiklerdir, fakat uzun müddet ışık ve hava etkisine maruz kalırlarsa, karbonil ve azotlu organik maddeler oluşturarak bozunurlar. Kuvvetli ısıtmalar da bozunmalara neden olur. Bunun için verilebilecek en çarpıcı örnek benzofenonoksimin ısıtma sonucu benzofenon ve imine ayrışmasıdır (Şekil 40) [42].



Şekil 40. Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması

1.4.8.4. Asitlerle Reaksiyonları

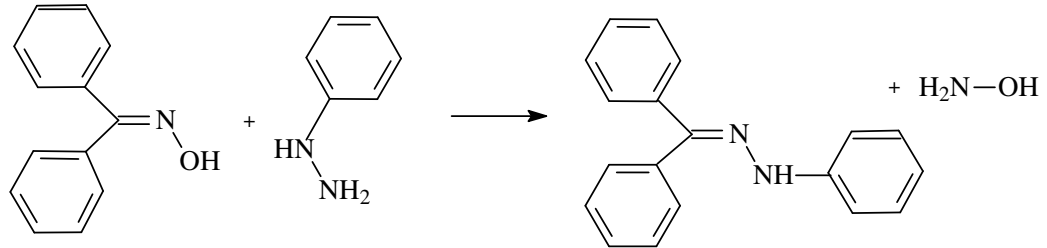
Oksimlerin tuzları, kuvvetli mineral asitlerle olan reaksiyonu sonucu meydana gelir. Bunlar kolaylıkla izole edilebilen tuzlardır. İzomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. amfi- izomer HCl ile etkileştirildiğinde anti- izomerine dönüşür (Şekil 41) [43].



Şekil 41. HCl etkisiyle amfi-izomerin anti-izomere dönüşüm reaksiyonu

1.4.8.5. Nükleofillerle Reaksiyonları

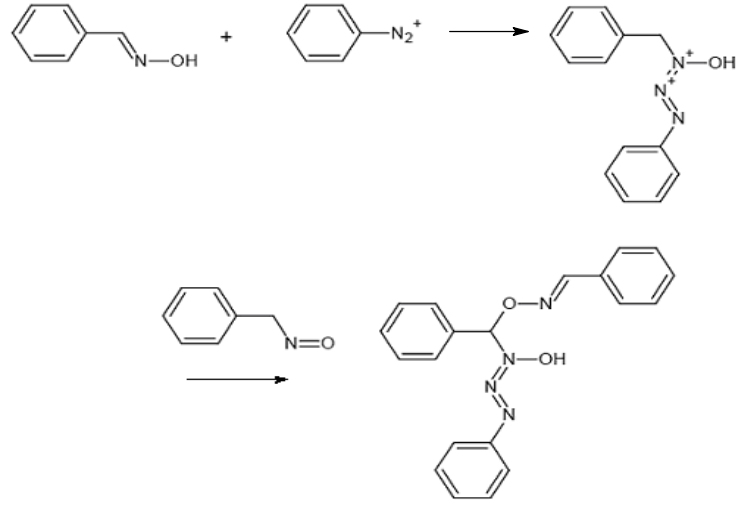
Nükleofilik özelliğe sahip birçok reaktif oksimlerle kolaylıkla reaksiyona girebilir. Fenilhidrazin nükleofili kullanıldığında reaksiyon denge halinde olsa dahi reaktifin fazlası kullanılır ve denge bozulur. o-hidroksilaminonitril, oksimlerin siyanürasit ile reaksiyonu sonucu oluşur (Şekil 42) [42].



Şekil 42. Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları

1.4.8.6. Diazonyum Kenetleme Reaksiyonları

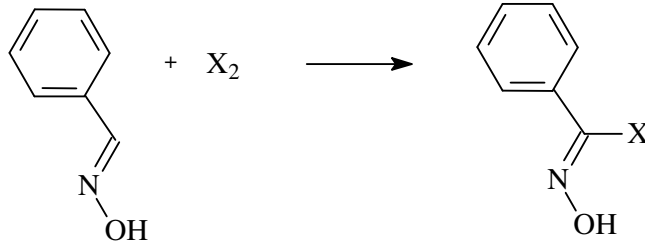
Bazık ortamda, diazonyum bileşikleri oksimlere karşı elektrofil olarak davranırlar. Reaksiyon ortamında bakır bileşikleri bulunduğu takdirde oksim hidrojeni diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirir ve serbest radikal oluşarak reaksiyon yürür (Şekil 43) [42].



Şekil 43. Oksimlerin diazonyum kenetlenme reaksiyonu

1.4.8.7. Halojenlenme Reaksiyonları

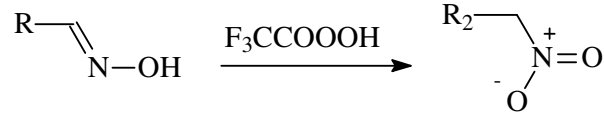
Halojenler, oksim gruplarının oksim karbonlarına etki ederler (Şekil 44).



Şekil 44. Oksimlerin halojenlenme reaksiyonları

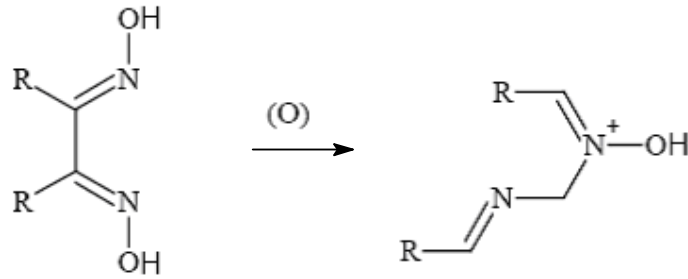
1.4.8.8. Oksidasyon Reaksiyonları

Oksimler, peroksitrifloroasetikasit ve sülfomonoper asitle oksitlenerek nitro bileşiklerine dönüşürler (Şekil 45) [38].



Şekil 45. Oksimlerin oksidasyon reaksiyonları

o-Dioksimlerin oksitlenmesi sonucu furoksanlar elde edilir. Şekil 46’da furoksan elde reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 46. o-Dioksimlerin oksidasyon reaksiyonu

Oksimlerden keton elde etmek için indirgenme ve hidroliz yöntemleri kullanılır. Kullanılan bir başka yol da oksidasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyonda potasyum permanganat, potasyum dikromat, ozon ve kurşun tetraasetat kullanılabilir [44].

1.4.8.9. Diklorometanla Kondenzasyon Reaksiyonları

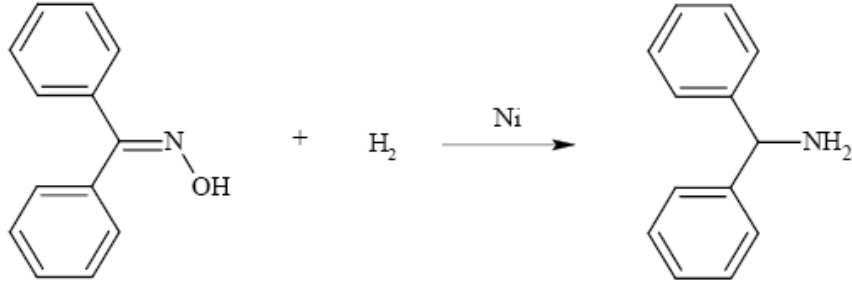
Ketoksimler, diklorometanla kondenzasyon reaksiyonları sonucu metilen dioksimleri verirler. Reaksiyonda, palladyum(II) ve potasyum süperoksit (KO₂) veya potasyum karbonat (K₂CO₃) katalizör olarak kullanılır (Şekil 47) [45].



Şekil 47. Kondenzasyon reaksiyonu

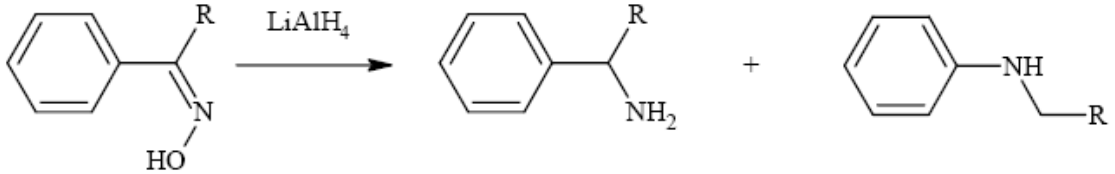
1.4.8.10. İndirgenme Reaksiyonları

Oksimlerin indirgenmesiyle primer aminler meydana gelir. Oksimler $ZnCl_2$ ve kuru HCl ile yada Ni veya Pd katalizörlüğünde $LiAlH_4$ ile indirgenirler (Şekil 48) [42].



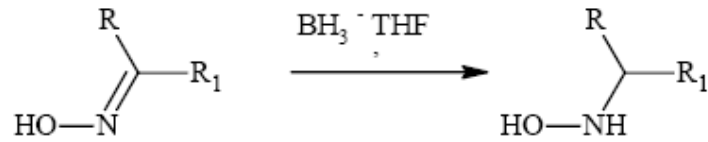
Şekil 48. Oksimlerin Ni katalizörlüğünde indirgenme reaksiyonu

Aromatik oksimlerin indirgenmesi sonucu primer aminlerin yanısıra sekonder aminler de oluşur (Şekil 49) [46].



Şekil 49. Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonu

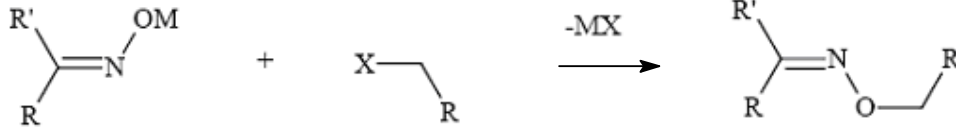
Genellikle oksimlerin indirgenmesi sonucu aminler oluşur. Bu indirgenme sonucu diğer bir ürün olan hidroksilaminler de oluşur (Şekil 50) [47].



Şekil 50. İndirgenme sonucu hidroksil amin oluşumu

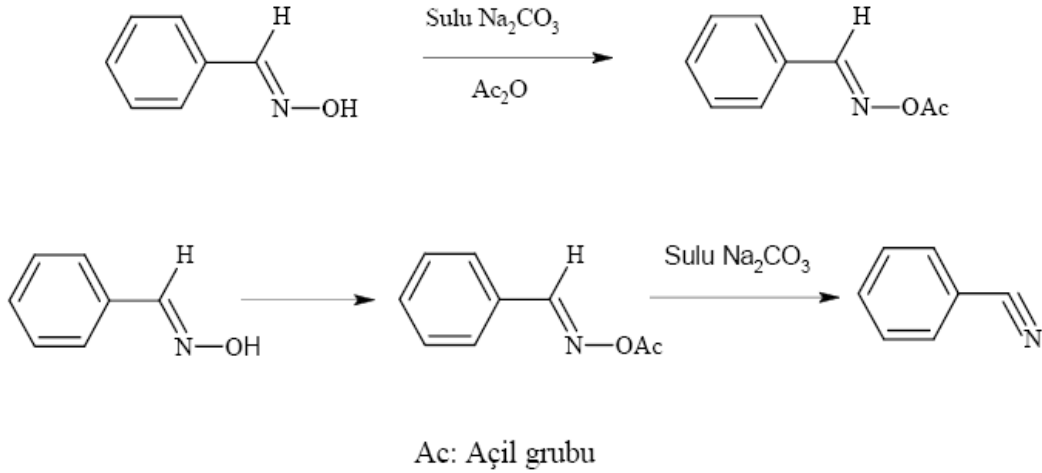
1.4.7.11. Sübstütüsyon Reaksiyonları

Oksimler polar ve alkali ortamlarda alkil halojenürler, alkil sülfatlar, veya tosilatlarla reaksiyona girerek oksim eterleri meydana getirirler (Şekil 51) [47- 49].



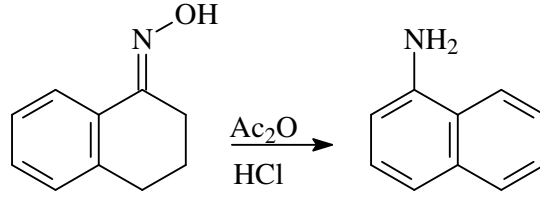
Şekil 51. Oksimlerden oksim eterlerin oluşum reaksiyonu

Oksimler, açılleme reaktifleri ile de reaksiyona girerek açil türevlerini oluştururlar. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü o-açil yapısındadır. Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açil türevlerini verirler. *syn* izomerinin açil türevi, zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen, *anti* izomerinin açil türevi nitril oluşturur (Şekil 52) [3].



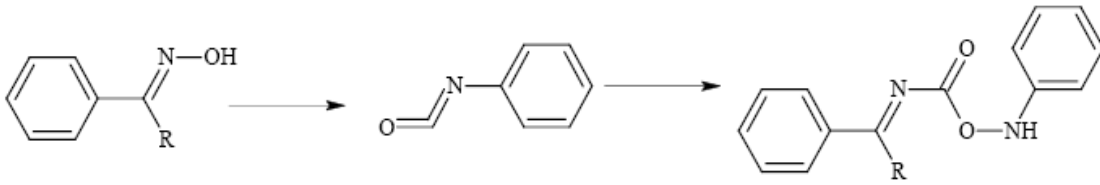
Şekil 52. Açil türevlerinin oluşum reaksiyonu

Yine asidik ortamda açılleme reaktifleri ile muamele edilen sikloheksanon oksimler çok kademeli dehidratasyona uğrayarak aromatik aminleri verirler. Bu reaksiyon Semmler-Volf aromatisasyonu olarak bilinmektedir (Şekil 53).



Şekil 53. Semmler-Volf aromatisasyonu

Oksimlerin izosiyanatlarla reaksiyonu karbamik asit türevlerini verir (Şekil 54) [38].

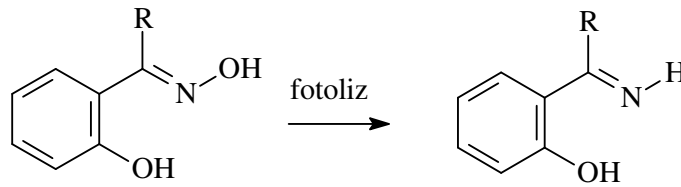


Şekil 54. Oksimlerin izosiyanatla reaksiyonu

İzotiyosiyanatlarla elde edilen tiyokarbamik asit türevleri genellikle kararlı değildir; bunlar kendiliğinden karbamik asit türevine okside olabilir veya nitril'e parçalanabilir [38, 50].

1.4.8.12. Ketimin Oluşumu

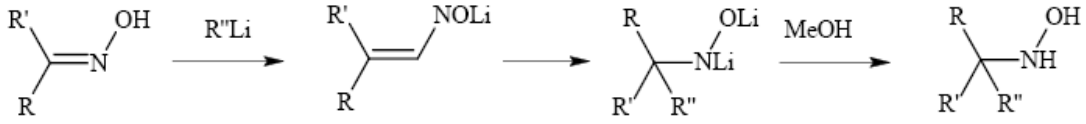
Aromatik ketoksimlerden fotokimyasal yolla ketimin oluşur; oksimlerin açıl türevleri de bu reaksiyonu verirken oksim eterler vermezler (Şekil 55) [51].



Şekil 55. Ketimin oluşum reaksiyonu

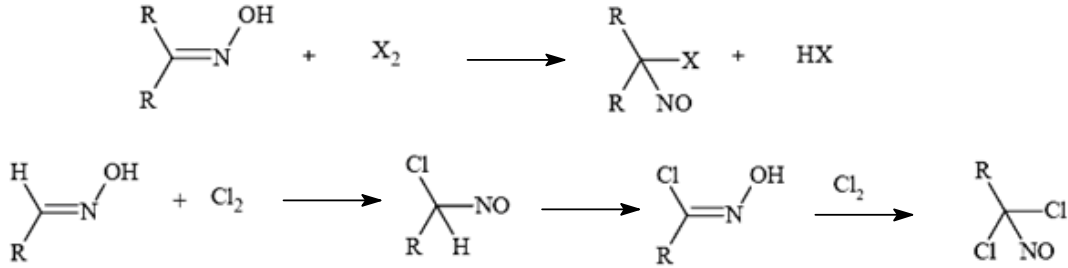
1.4.8.13. Oksimlerin Katılım Reaksiyonları

Oksimler alkililyum reaktifinin 2 molü ve takiben metanolle muamele edilmesi sonucu katılım ürünleri olan hidroksilaminleri verirler (Şekil 56) [38].



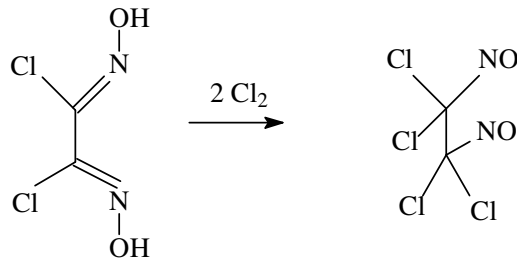
Şekil 56. Oksimlerin katılım reaksiyonu

Oksimlerle halojenlerin reaksiyonlarında, halojenler direk olarak oksim karbonuna etki ederek ketoksimlerle halonitrozo, aldoksimlerle klornitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit klorürlerini verirler (Şekil 57).



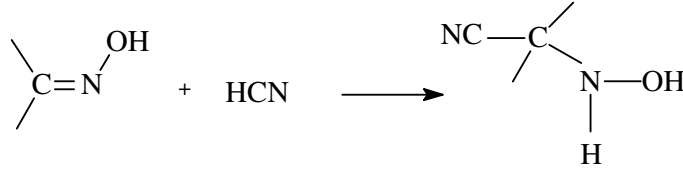
Şekil 57. Halojen katılımı

Reaksiyonda aşırı klor kullanılırsa, sararma ile kendini gösteren bir bozulma ortaya çıkar. Bu durumda α,β -tetraklor- α,β -dinitrozoeten tipi maddeler oluşur (Şekil 58).



Şekil 58. Aşırı halojen katılım reaksiyonu

Hidrojen siyanür oksimlerdeki karbon-azot çifte bağına kolaylıkla katılabilir; reaksiyon sonunda α -hidroksiamino nitriller oluşur (Şekil 59) [38, 47].



Şekil 59. Hidrojen siyanür katılımı

1.4.9. Oksimlerin Kompleksleri

vic-Dioksimlerin çeşitli metal iyonları ile vermiş oldukları bileşikler 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 dimetilglioksim'in Co(III) ile vermiş olduğu kompleks L.Tschugaeff tarafından izole edilmiştir [44].

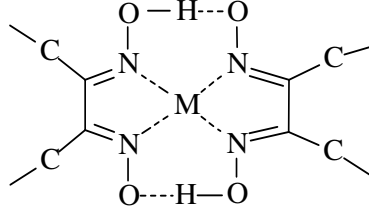
Basit oksimler de bir oksim grubu ligandı olarak etki eder. Bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzlarıyla $M(\text{oksim})_nX_2$ ($n: 2, 4, X: \text{Cl}$) tipinde kompleksler verdiği bilinmektedir. Basit oksimler $[\text{Pt}(\text{oksim})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{oksim})_2]\text{Cl}_2$ şeklinde platin kompleksleriyle $[\text{Pd}(\text{asetat})(\text{oksim})]_3$ yapısında trimerik Pd(II) kompleksleri de yaparlar [49].

Molekül içi klor iyonlarının koordine olmasıyla oluşan hidrojen bağlı oksim protonları ve NiN_4 grubuyla NiN_4Cl_2 tipi trans oktahedral yapı $\text{Ni}(\text{Hado})_4\text{Cl}_2$ nin üç boyutlu kristal yapısını göstermiştir. Bu çalışma, sadece azot üzerinden bağ yapan oksimle belirtilen bir oktahedral yapı $\text{Ni}(\text{sikloheksanonoksim})_4\text{Cl}_2$ kompleksine uyan yapısını açıklamıştır [25].

syn-Konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin geçiş metalleriyle kompleks bileşik vermediği sanılıyordu. Son yıllarda *syn* konfigürasyonunda *vic*-dioksimlerin de kompleks bileşikleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır [52].

Günümüzde bir çok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genel olarak (Şekil 60) metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir. Oluşan moleküller arası polar

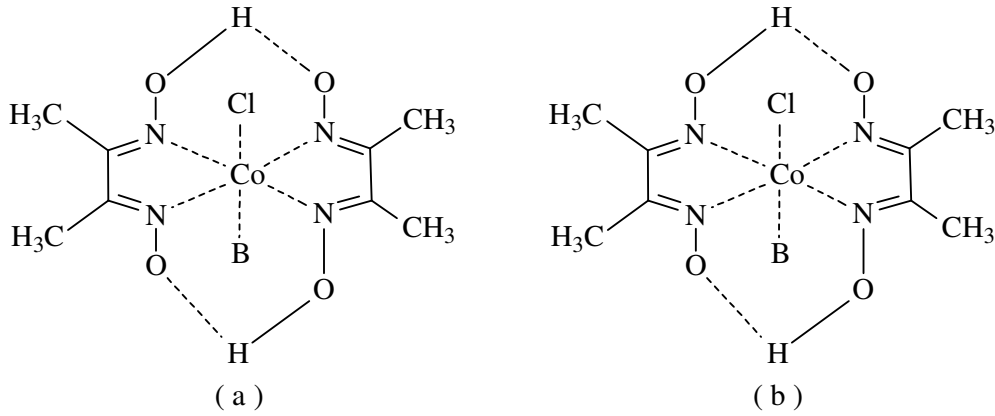
hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller. Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir [53].



Şekil 60. *vic*-Dioksim-Metal komplekslerinin genel gösterimi

Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık X-ışını kırınımı analizi ile 2,44 Å olarak bulunmuştur. Bu tür kompleks yapısındaki C=N ve N—O bağ uzunlukları sırasıyla 1,30 Å ve 1,34 Å dolayında bulunmuştur. Serbest oksim ligandlarıyla bu değerler karşılaştırıldığında N—O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise değişmemiş olduğu gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N—O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesini, C=N bağına ait frekansın da önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. *anti*-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle ¹H-NMR spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar [54-55]. *vic*-Dioksimler geçiş metalleriyle N ve O atomları üzerinden koordinasyona girdiklerinde koordinasyona katılmayan —OH grubu serbest ligandlarınkine yakın bir kayma gösterir. Bu tür kompleksler genellikle *amfi*-dioksimlerde gözlenir [54]. Kare düzlemsel *vic*-dioksim komplekslerinde molekül içi H köprüsüyle birbirine bağlanan (O.....O) arasındaki uzaklık 2,4 Å veya daha fazladır. Bu uzaklık 2,5 Å'nın altında olduğunda H atomu oksijen atomları arasında simetrik; üstünde olduğunda ise asimetrik olarak yerleşmiş olup, (O.....H.....O) açısı 175 °C'dir. (O.....O) arasındaki uzaklık 2,5 Å'dan daha büyük olduğunda hidrojen atomu genellikle oksijenlerden birinden 1 Å olmak üzere simetrik olmayan bir şekilde köprüde bulunur. Kompleksi oluşturan metal iyonunun çapına bağlı olarak bu uzaklık (O.....O), Ni (II) < Pd (II) < Pt (II) sırasına göre artar. 1905 yılında L.Tschugaeff dimetilglioksimin Ni (II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek; oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda önemli bir keşif yapmıştır. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksler Tschugaeff tarafından izole edilmesi. Biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur. Dimetilglioksim ve diaminoglioksim

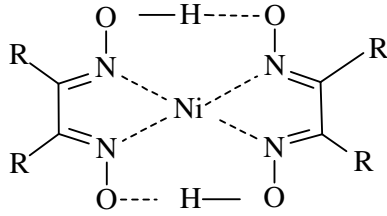
ile iki değerlikli kobalt iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verir. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla açıklamak mümkün değildir. Dimetilglioksim ile havada CoCl_2 kullanmak suretiyle oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil 61a) diaminoglioksim ile; ya üç diaminoglioksim ile üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminoglioksim ile kare düzlem bir kompleks meydana gelir (Şekil 61b).



Şekil 61. (a) Oktahedral, (b) Kare düzlem dimetilglioksim'in kobalt (II) kompleksleri

Bu iki tip şelat bileşiği arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil, kararlılık bakımından da ileri gelmektedir. Dimetilglioksim kobalt kompleksi (kobaloksim)'in kobaltazot bağı teşkil etme kabiliyeti biyokimyasal reaksiyon mekanizmaları bakımından büyük önem taşımaktadır [56].

vic-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, yirminci yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin sebebi olmuştur. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*-formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı [26], [57]. (Şekil 62), *amfi* formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluşturur [58]. Ancak bu iki formun birbirlerine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan *anti*-formuna dönüşüm genellikle hakim ise de, bunun istisnaları da vardır [59].



Şekil 62. *vic*-Dioksimerin *anti*-formlarının Ni(II) kompleksi

vic-Dioksimerler Zn(II) ve Cd(II) gibi d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip metallere, çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler oluştururlar [60], [61], [62]. Bununla birlikte 1,2-bis (tiyoglioksimer)etan'ın Zn(II) ile metal ligand oranı 2:1, Cd(II) ile ise, metal-ligand oranı 4:1 olan kompleksler oluşturduğu bulunmuştur [63]. Disiyan-di-*N* oksit katılma reaksiyonuyla difeniltiyo-üreden 1,3-difenil-2-tiokso-4,5-bis(hidroksiimino)imidazolin ligandı elde edilmiştir. Bu bileşiğin *anti* ve *amfi* formları izole edildikten sonra çeşitli metal tuzları ile koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir.

1.4.9. Oksimerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopotitreşim bandı özelliklerin kullanılması oksimerin ve izomerlerin yapılarının aydınlatılmasında büyük önem taşımaktadır. Oksimerin yapıları hakkında en önemli bilgi X-ışını difraksiyonu yöntemi ile elde edilmesinin yanında IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve Kütle spektrumları da kullanılmaktadır.

Oksimerin IR spektrumları incelendiğinde C=N gerilmesi, N=O ve O-H titreşim bantlarının olduğu görülmektedir C=N gerilimine ait titreşim bandı 1665-1600 cm^{-1} aralığında ancak zayıf bir titreşim bandıdır. N-O titreşim bandına ait titreşim bandı şiddetli ve 1000-930 cm^{-1} aralığında gözlenir. O-H titreşim bantları ise genellikle 3500-3200 cm^{-1} aralığında görülmektedir [26]. Anti-dioksimerde ise O-H grupları zıt yönlerde yöneldiklerinden, *amfi* formuna göre daha yüksek frekansta bulunurlar. Doymuş konjüge olmayan oksimerde C=N titreşim bandı 1685-1650 cm^{-1} 'de görülse de, *vic*-dioksimerde bu 1600 cm^{-1} 'e kadar kayabilir. Anti-glioksimerde 1620 cm^{-1} 'de gözlenen C=N titreşiminin zayıf bir bant olarak gözlenmesi, merkezi simetrik bir yapıya sahip olmalarından ileri gelir. *vic*-dioksimerde N-O titreşim bandı 970-925 cm^{-1} aralığında gözlenir. N-O frekansı oksimer grubuna bağlı substitue grupların niteliğine göre değişmekle beraber konjugasyona bağlı

olarak önemli bir değişiklik göstermez. Örneğin dimetilglioksimlerde 952 cm^{-1} 'de, *anti*-klorglioksimlerde 978 cm^{-1} 'de, *anti*-diklorglioksimlerde ise 1000 cm^{-1} 'de bantlar gözlenir.

Oksim eter türevlerinde, oksimlerden farklı olarak O-H titreşimlerine ait bantlar gözlenmezken, C-O gerilim titreşimlerine ait $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli bantlar gözlenir. Nitron ve o-alkali oksim türevleri üzerine yapılan araştırmalarda, nitronların spektrumlarında oksim eterden farklı olarak $1280\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$ 'de N-O ve $1200\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ 'de C=N gerilim titreşim titreşim bandları gözlenir. Oksim eter türevlerinde ise $1005\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bandı N-O gerilimine, $1060\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bandı ise C-O gerilim titreşimlerine ait olarak yorumlanır. Nitron ve oksim türevlerinin C=N gerilim absorpsiyonlarında farklılık bulunmamaktadır. [64-65].

Oksimlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde monooksimlerde $-\text{C}=\text{NOH}$ grubuna ait titreşim bandlarının $9\text{-}13\text{ ppm}$ arasında singlet olduğu görülmüştür. Dioksimlerde ise OH grubu protonlarının çevrelerine ve *anti*-, *syn*- ya da *amfi*- izomerler oluştuğuna göre NMR titreşim bandlarının farklı olduğu gözlenmiştir. Simetrik *anti*-dioksimlerde 10 ppm üzerinde tek bir titreşim bandı gözlenir. Simetrik olmayan *anti*-dioksimlerde ise OH gruplarından biri diğer grubun oksim azotu ile H bağı oluşturduğu ve *syn*- izomerde ise komşu oksijen ile etkileştiği için birbirine yakın iki titreşim bandı gözlenir. Oksimlerdeki $-\text{C}=\text{NOH}$ grubundaki H, D_2O ilavesi ile döteryum ile değişir ve $^1\text{H-NMR}$ proton NMR titreşim bandları kaybolur. Oksim eter türevlerinde de OH protonuna ait titreşim bandının kaybolması eter türevine geçildiğini gösteren en önemli spektral verilerdendir [66].

Oksimlerin kütle spektrumları incelendiğinde moleküler iyon titreşim bandının şiddetinin taşınan gruplara ve bu grupların büyüklüğüne bağlı olmanın yanında, bir molekülden diğerine çok büyük değişiklik gösterdiği görülmektedir. Oksim eterlerde ise türedikleri oksimlerle karşılaştırıldığında moleküler iyon titreşim bandının şiddeti genel olarak daha yüksektir. Kallury ve arkadaşları arilheteroaril ketoksimler üzerinde yaptıkları çalışmalarda oksijen kaybı, hidroksil radikal kaybı ve oksim hidrojeninin heterosiklik halka üzerine göçüne ait titreşim bandlarının önemini vurgulamışlardır [65-67]. Çeşitli alifatik ve aromatik oksimlerin kimyasal iyonizasyon tekniği ile yapılan kütle çalışmalarında, oksimin protonlanması sonucu oluşan $M+1$ titreşim bandından su kaybına ait titreşim bandları görülmüştür [68].

1.5. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu çalışmaları literatürdeki metoda göre gerçekleştirildi [69]. Geçiş metali pikratları, $1,25 \cdot 10^{-5}$ M sulu pikrat asit çözeltisine $1 \cdot 10^{-2}$ M metal nitratlar ilave edilerek hazırlandı. Bu çözeltiler $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat çalkalanarak bütün metal nitratların çözünmesi sağlandı.

10 ml organik ligand çözeltisi ($1,25 \cdot 10^{-4}$ M) ve 10 ml pikrat içeren sulu çözelti ($1,25 \cdot 10^{-5}$ M) kapalı şişelerde 3 saat $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de çalkalandı. Bu sürenin, sistemin dengeye gelmesi için gerekli süre olduğu anlaşıldı. Böylece bütün ekstraksiyon çalışmalarında çalkalama süresi 3 saat olarak ayarlandı. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için iki saat dinlendirildi. Daha sonra fazlar dikkatlice birbirinden ayrıldı. Sulu fazların pikrat konsantrasyonu, standart metal pikrat çözeltilerinden kalibrasyon grafiği çizilmek suretiyle UV-Vis spektrofotometresinde okundu. Çalışma dalga boyu 355 nm idi. Boş denemeler ligandın yokluğunda hiçbir pikrat ekstraksiyonunun olmadığını gösterdi.

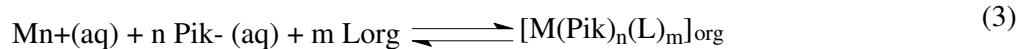
Ekstraksiyon etkinliği sulu fazdaki pikrat iyonunun ekstraksiyonundan sonraki absorbansı ölçülerek tayin edildi. Ekstraksiyon etkinliği aşağıda olduğu gibi % E ile gösterildi.

$$\% E = [(A_s - a)/A_o] \times 100 \quad (2)$$

Burada A_o , ligandın yokluğundaki absorbanstır. A , ekstraksiyondan sonraki sulu fazın absorbansını temsil eder.

Katyonun sulu faz ile organik faz arasındaki dağılım oranının D'nin ligand konsantrasyonuna bağlı değişimi incelendi. Bunun için sabit metal pikrat ve değişen ligand konsantrasyonlarındaki çözeltilerin ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Ligandın konsantrasyon aralığı $2,5 \cdot 10^{-6}$ ile $7,5 \cdot 10^{-5}$ M arasındaydı.

Genel ekstraksiyon dengesi aşağıdaki eşitlik ile verilir.



Ekstrakte edilen türlerin bileşimini ve ekstraksiyon denge sabitini tesbit etmek için $\log [2]'$ 'nin $\log \{D/ [\text{Pik}^{-}]^n\}'$ e karşı grafiği çizildi. Grafiğin eğimi m'yi kesim noktası $\log K_{\text{ex}}$ değeri verir. Burada K_{ex} ekstraksiyon denge sabitidir. Burada ;

$$K_{ex} = \frac{[M (Pik)_n (L)_m]_{org}}{[M]^{n+}_{(aq)} [Pik]^{-n}_{(aq)} [L]^m_{(aq)}} \quad (4)$$

ile verilir. Dağılma sabiti D ise;

$$D = \frac{[M (Pik)_n (L)_m]_{org}}{[M^{n+}]_{org}} \quad (5)$$

ile verilmektedir. Buradan;

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [pik]_{(aq)} + m \log [L]_{org} \quad (6)$$

düzenlenirse;

$$\log \{D/[Pik]^{-n}\} = \log K_{ex} + m \log [L] \quad (7)$$

elde edilir. Eşitlik 7'den de görüldüğü gibi grafiğin eğimi m, kesim noktası ise $\log K_{ex}$ değerini verir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrometresi : Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR Spektrometresi
(KTÜ Kimya Bölümü)

NMR Spektrometresi : Varian Mercury 200 MHz Spektrometre
(KTÜ Kimya Bölümü)

Kütle Spektrometresi : Micromass Quattro LC-MS / MS Spektrometre
(KTÜ Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Trietilen glikol, piridin, PBr_3 , destile su, CCl_4 , %5'lik H_2SO_4 , $MgSO_4$, %10'luk Na_2CO_3 , $NaCl$, 2-aminotiyofenol, etanol, Na_2SO_4 , mavi bant süzgeç kağıdı, adi süzgeç kağıdı, % 5'lik Na_2CO_3 , %40'luk $NaOH$, HCl , $CHCl_3$, p-sülfoniklorür, kloroasetiklorür, Na_2CO_3 , kuru benzen, DMF, dietileter, BF_3 . etileter kompleksi, $NaBH_4$, kuru THF, %20' lik $NaOH$, Na_2SO_4 , CH_2Cl_2 , $NaHCO_3$, $CDCl_3$, DMSO- d_6 , 1.3-dibromopropan, sodyum hidroksit, %10'luk HCl , metanol, asetonitril, kloralhidrat, glioksal, potasyum, permanganat, diklorometan, 0.1 N Na_2CO_3 , nikel (II) klorür hegzahidrat, kobalt (II) klorür hegzahidrat, potasyum hidroksit, difosfor pentaoksit, diklorantiglioksim Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından ve etanol iç piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler, standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır [69].

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. Glioksim Sentezi (1)

(24 g, 0,345 mol) hidroksilamin hidroklorür az miktarda suda çözüldü ve (18g, 0,155 mol) toz haline getirilmiş sodyum karbonat bu çözelti üzerine kısım kısım ilave edilerek nötrleştirildi. Daha sonra gaz çıkışı sona erip nötrleşinceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı ve $-10\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulmuş 28 ml glioksal üzerine 5-6 saatte damla

damla ilave edildi. İlave başladığı anda bir bulanma gözlemlendi ve reaksiyon bitiminde beyaz çökelek oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra 5 saat karıştırıldı, cam krozedden süzüldü ve çökelek etanolde kristallendirildi. 16 g e.n.170-171°C [70].

2.3.2. Diklorantiglioksim Sentezi (2)

(10 g, 0,114 mol) glioksim 200 ml destile su ile bir erleninde karıştırılarak süspansiyon haline getirildi. Bunun üzerine 50 ml %37'lik hidroklorik asit ilave edilip tamamen çözünmesi sağlandı. Eğer çözünmüyorsa hafifçe ısıtıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilip, yıkama şişesine konuldu. Şişe 15 dakika kadar buz banyosuna koyulup sistem hazırlandı. Hidroklorik asidin $KMnO_4$ üzerine damlatılması ile elde edilen kuru klor yavaş olarak geçirildi (4-5 saat). Maddenin olduğu şişe alınıp vakuma bağlanarak çözünmüş klor hava ile uzaklaştırıldı ve süzüldü. Plastik kaba alınan madde vakumda kurutuldu.

7,5 g e.n. 218 °C [70].

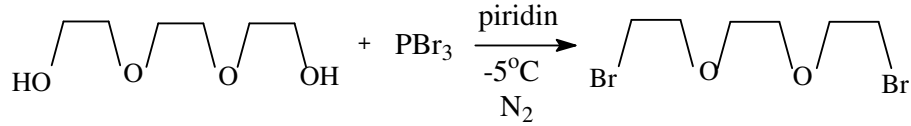
2.3.3. 2,2'-[propan-1,3-diilbis(tiyu)]dianilin Sentezi (3)

(3 g, 24 mmol) 2-aminotiyofenol azot atmosferinde 30 ml etanolde çözüldü. Bunun üzerine 2 ml % 40'luk NaOH ilave edildi ve 80 °C'de 10 dakika karıştırıldı. Bu çözeltiliye (2,48 g, 12 mmol) 1,3-dibromopropanın 20 ml etanoldeki çözeltisi damla damla 1 saatte ilave edildi ve 80 °C'de 1 gece boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü tamamen evapore edildi. Elde edilen yağimsı kısma 50 ml dietileter ilave edildi. Oluşan tuz süzüldü. Süzüntü önce % 5 lik Na_2CO_3 (20 ml) ile sonra 2x 30 ml saf su ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Süzüntüye pH=2 oluncaya kadar % 10'luk HCl çözeltisi ilave edildi. Bu esnada açık mor renkli katı oluştu. Katı süzülerek eterle yıkandı. Bu madde 100 ml etanolde çözüldü ve bu çözeltiliye pH=8 oluncaya kadar 1 N KOH'in etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Bu çözeltili tamamen evapore edildi. Mor renkli yağimsı madde elde edildi.

2.08 g (%60) [71].

2.3.4. 1,9-dibromo-3,6-dioksanonan (C₆H₁₂Br₂O₂) Sentezi (4)

6,3 g (42 mmol) (d=1,18 g/cm³ %98 V=5,45ml) trietilenglikol ve 2 ml piridin - 5°C'ye soğutulmuş buz banyosunda 500 ml'lik iki boyunlu bir balona koyuldu. Balonun bir ucuna CaCl₂ tüpü bağlanırken; diğer ucuna içine, 8,943g (33mmol) (d=2,889 g/cm³ %98 V=3,16 ml) PBr₃ koyulmuş damlatma hunisi bağlandı. N₂ atmosferi altında PBr₃ 1,5 saatte damlatılırken, reaksiyon ortamı bir yandan da karıştırıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra 16 saat karıştırma işlemine devam edildi. Bu süre sonunda viskoz karışıma 10ml destile su ilave edildi ve renksizleşinceye kadar (3-4 kez) 40'ar ml'lik CCl₄ ile ekstrakte edildi. Birleştirilen ekstraktlar 25 ml'lik kısımlar halinde %10'luk Na₂CO₃ çözeltisi ile yıkandı. Daha sonra doymuş NaCl, %5'lik H₂SO₄ ve destile su ile yıkandı. Susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Açık sarı renkli, yağimsı bir karışım elde edildi. 7,74 g (% 66)



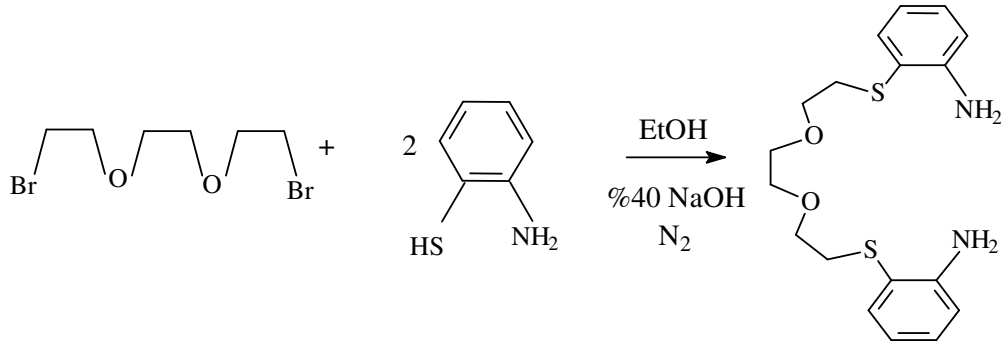
Şekil 63. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4. Orjinal Maddelerinin Sentezi

2.4.1. 2-[[2-(2-{2-[(2-aminofenil)tiyo]etoksi)etill}tiyo}fenilamin Sentezi (5)

İki boyunlu bir balona (7g, 56mmol) 2-aminotiyofenol, 84ml etanol ve 5,6ml %40'luk NaOH koyuldu. Bir damlatma hunisi yardımıyla (7,74 g, 28 mmol) 1,9-dibromo-3,6-dioksanonanın 56 ml sıcak alkoldeki çözeltisi 1 saatte ilave edildi. N₂ atmosferi altında 10 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Damlatma sona erdikten sonra 20 saat daha geri soğutucu altında kaynatma devam ettirildi. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, mavi banttı süzülde. Süzüntü evaporatörde düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalıntıya 30 ml dietileter ilave edildi. Bunun üzerine % 5'lik 30 ml Na₂CO₃ eklendi. Eter fazı ise 3-4 kez destile su ile yıkandı. Daha sonra susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün mor menekşe renkli yağ halinde elde edildi. 7,61 g (% 74)

IR (NaCl disk), (cm ⁻¹)	:3449-3349 (NH ₂), 3061 (ArC-H), 2917-2864 (C-H), 1605 (NH ₂), 1102 (O-CH ₂)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	:7,42 (d, 2H-ArH), 7,16 (d, 2H-ArH), 7,05 (t, 2H- ArH), 6,70 (t, 2H-ArH), 3,51(m, 8H-OCH ₂), 3,22 (br, 4H- NH ₂), 2,95 (t, 4H- SCH ₂)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	:148,82; 136,41;129,99; 118,35; 116,93; 114,89; 70,16; 69,65; 34,44.
MS (m/z)	365,46 [M+1] ⁺



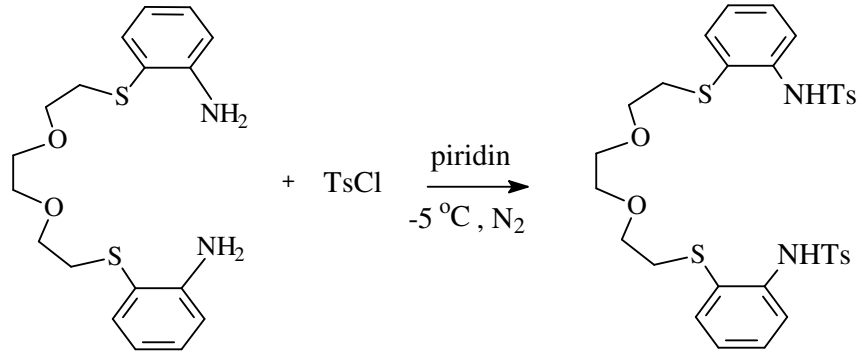
Şekil 64. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.2. 4-metil-N-[2-({2-[2-(2-{{[(4 metilfenil)sülfonil]metil}amino)fenil]tiyo} etoksi]_etoksi]etil}tiyo)fenil]benzensülfonamid Sentezi (6)

İki boyunlu 500 ml'lik bir balona (3,82 g, 10,5 mmol) amin ve 84 ml piridin konuldu. Balon içerisindeki reaksiyon karışımı tuz-buz banyosunda -5,-8°C'ye soğutularak bir damlatma hunisi yardımıyla (2,41 g, 12,7 mmol) *p*-sülfoniklorürün 43 ml piridindeki çözeltisi koyularak N₂ atmosferi altında 2 saatte damlatıldı. Oda sıcaklığına ısınan reaksiyon karışımının rengi başlangıçta mor menekşe iken *p*-sülfoniklorür ilavesinden sonra turuncuya dönüştü. Turuncu renkteki karışım 160 ml %10 HCl ve 420 g buz karışımı içine döküldü ve karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar sürekli karıştırıldı. Elde edilen kirli beyaz renkli karışım CHCl₃ ile ekstrakte edildi. Çözücü evaporatörde düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntıya 5 ml dietileter ilave edildi. Bir gece boyunca karıştırıldığında krem renkli katının elde edildi.

3,2 g (% 45) e.n.=89-92 °C

IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3248 (N-H), 3065 (ArC-H), 2923-2867 (C-H), 1574, 1588, 1391, 1162 (O-CH ₂)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 8,18 (s, 2H-NH); 7,65 (t, 2H-ArH); 7,62 (d, 2H-ArH); 7,48 (d, 4H- Tos); 7,42 (d, 4H- Tos); 7,14 (t-2H-ArH); 7,01 (t, 2H-ArH); 3,43(t, 6H-OCH ₂); 2,81 (t, 6H- SCH ₂); 2,18 (s, 6H-CH ₃)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 143,85; 139,66; 136,54; 136,08; 130,53; 129,56; 127,33; 124,95; 124,24; 120,41; 70,15; 48,28; 36,52; 21,56.
MS (m/z)	: 695,37 [M+Na] ⁺



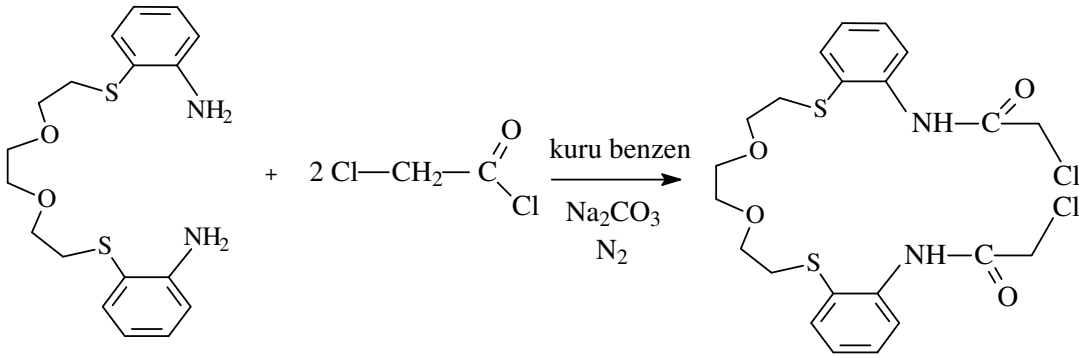
Şekil 65. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.3. *N*-(2-{{2-(2-{{2-((2-aminofenil)tiyo)etoksi}etoksi)etil}tiyo}fenil)-2-kloroasetamid Sentezi (7)

İki boyunlu 500 ml'lik bir balona (2,36 g, 21 mmol) kloroasetilklorür, 42 ml kuru benzen ve (0,55 g, 5,25 mmol) Na₂CO₃ konuldu. Tuz-buz banyosunda -5,-6°C'ye soğutulan karışıma N₂ atmosferi altında bir damlatma hunisi yardımıyla (3,82 g, 10,5 mmol) aminin 84 ml kuru benzendeki çözeltisi 2 saatte damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra oda sıcaklığına getirilen karışım bir gece boyunca karıştırıldı. Karışım mavi banttandır süzülür. Süzüntü evaporatörde düşük basınç altında 15 ml kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün süzülür. Az miktarda kuru benzenle iki kez ve son olarak da dietilelerle yıkandı. Beyaz renkli ürün metanolden kristallendirildi. Ürün desikatörde vakumda kurutuldu.

3,2 g (%95) e.n.=97-98 °C

IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3280 (N-H), 3022 (ArC-H), 1665 (C=O), 1534,1435 (C=C), 1156 (O-CH ₂)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 9,20 (s, 2H-NH); 8,51(d, 2H-ArH); 7,58(d, 2H- ArH); 7,45 (t, 2H-Ar-H); 7,23 (t, 2H-ArH)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 164; 139,50; 131,10; 125,66; 123,10, 120,30; 69,20; 68,9; 43,90.
MS (m/z)	: 539 [M+Na] ⁺ , 540 [M+Na+1] ⁺



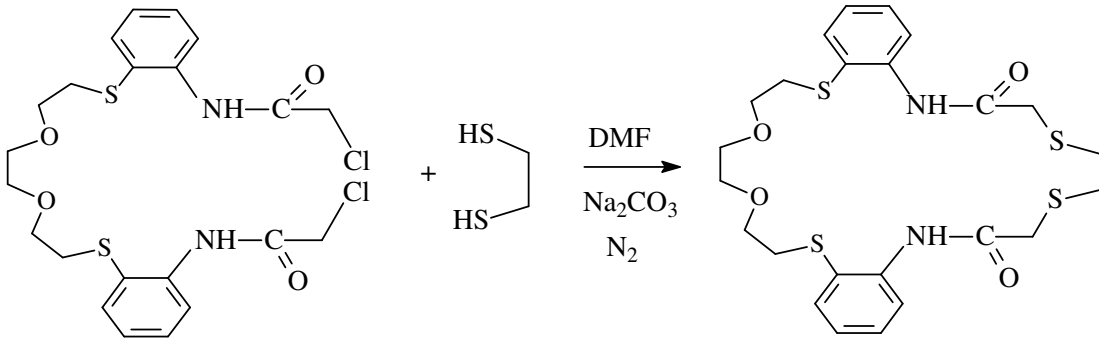
Şekil 66. (7) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.4. 6,7,9,10,12,13,23,24-oktahidro-19H,26Hdibenzo[h,t][1,4,7,13,16,22,10,19]dioksatetratyadiazasiklotetracosine-20,27(21H,28H)-dion Sentezi (8)

İki boyunlu 500 ml'lik bir balona (0,517 g, 1 mmol) klorlu madde konuldu. Oda sıcaklığındaki reaksiyon ortamına (0,94 g, 1 mmol)1,2-etanditiyol , (0,56 g, 4 mmol) K₂CO₃ ve 350 ml asetonitril eklendi. N₂ atmosferinde degaz edilmiş sistem oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda renksiz karışım mavi banttandır süzülür. Süzüntü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Açık sarı renkli yağimsı madde vakum altında kurutuldu.

0,38 g (%72)

IR (NaCl disk), (cm ⁻¹)	: 3290(NH), 3061 (ArC-H), 2958-2877(C-H),1619 (C=O), 1101 (O-CH ₂)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 9,65 (s, 2H-NH); 7,92(d, 2H-ArH); 7,65(d, 2H-ArH); 7,42 (t, 2H-ArH); 7,20 (t, 2H-ArH)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 167,63; 137,83; 136,57; 132,43; 131,06; 128,59; 127,21
MS (m/z)	: 561,21 [M+Na] ⁺



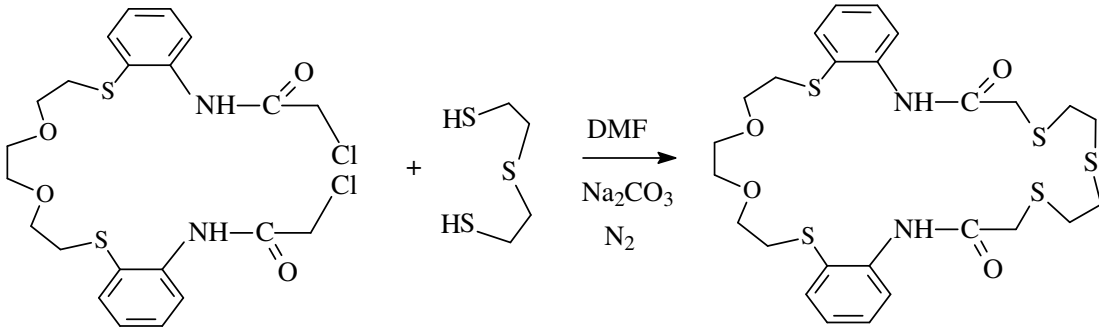
Şekil 67. (8) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

**2.4.5. 9,10,12,13,23,24,26,27,29,30-dekahidro-5*H*,15*H*-dibenzo[*h,w*]
[1,4,7,13,16,19,25,10,22]dioxapentatiazacycloheptacosine-6,16
(7*H*,17*H*)-dion Sentezi (9)**

İki boyunlu 500 ml'lik bir balona (0,517 g, 1 mmol) klorlu madde konuldu. Oda sıcaklığındaki reaksiyon ortamına (0,154g, 1mmol) 2-merkaptotilsülfit, (0,56 g, 4 mmol) K₂CO₃ ve 350 ml asetonitril eklendi. N₂ atmosferinde degaz edilmiş sistem oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda renksiz karışım mavi banttı süzöldü. Süzöntü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz renkli ürün desikatörde vakum altında kurutuldu.

0,84 g (%81) e.n.=140-150°C

IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	: 3262(NH), 3061 (ArC-H), 2918-2867 (C-H), 1676 (C=O), 1103 (O-CH ₂)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 9,93 (s, 2H-NH), 8,20 (d-2H-ArH),7,28(d, 2H-ArH), 7,15(m, 2H-ArH), 7,05(t,2H-ArH),3,58(t, 2H- OCH ₂), 2,95 (t, 12H-SCH ₂)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	:167,64; 139,40; 135,50; 129,89; 124,53; 122,99; 120,20; 70,20; 69,51; 37,61; 35,96; 33,43.
MS (m/z)	:599,07 [M+1] ⁺



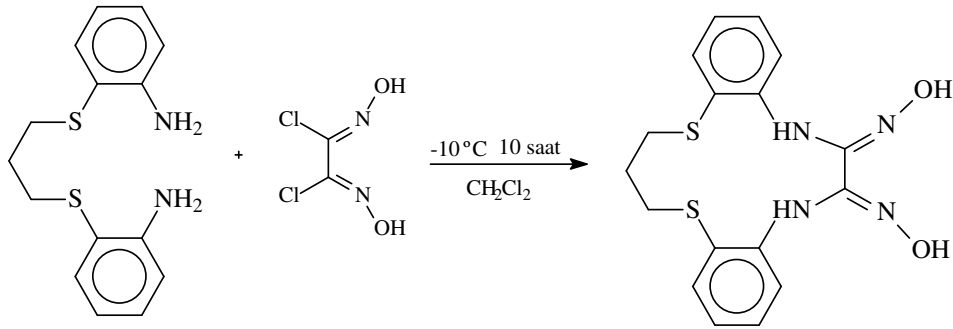
Şekil 68. (9) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.6. 7,8-Bis(hidroksimino)-1,14-bis(monoaza[18]taç-6)-benzo[f]-4,11-dioksa-1,14-diazadekan[7,8-g]kinokzalin Sentezi (H₂L) (10)

-10 °C'ye kadar soğutulmuş bir kriyostat hücre sine (1.7 g, 5.86 mmol) (3) bileşiği 40 ml diklorometanda çözülerek aktarıldı. (0.91 g, 5.86 mmol) diklorantiglioksim 25 ml diklorometanda süspansiyon haline getirilerek bir ayırma hunisine aktarıldı ve ayırma hunisi -10 °C'ye soğutuldu ve 1 N 25 ml Na₂CO₃ çözeltisinin 25 ml'si -8 °C'ye kadar soğutulup karıştırılmaları ile elde edilen siyanojen di-N-oksit hemen ilave edildi. Ayırma hunisinde kalan sarı-turuncu renkli kısma yine -10 °C'ye soğutulmuş 25 ml diklorometan ilave edilip çabucak çalkalandı ve oluşan siyanojen di-N-oksit derhal kriyostat hücre sine aktarıldı. -10 °C'de Ar(g) atmosferinde reaksiyon 10 saat devam ettirildi. Reaksiyon süresi sonunda oluşan yeşil katı madde krozeden süzüldü soğuk diklorometan ile yıkandı. Vakumda kurutuldu.

1.42 g (%65). e.n. 175-177 °C

IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	:3453 (N-H), 3354 (O-H), 3065(Ar-H), 2925-2854 (CH), 1605(C=N), 1157-1250 (CH ₂ -S)
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	:11,08 (s, 2H-OH); 9,41 (s, 2H-NH); 7,95 (d, 2H-ArH); 7,28 (d- 2H-ArH); 7,05 (t, 2H-ArH); 6,92 (t, 2H-ArH); 2,85 (t, 6H-SCH ₂)
MS (m/z)	: 411,51 [M+K-2] ⁺ 399.49 [M+Na+2] ⁺



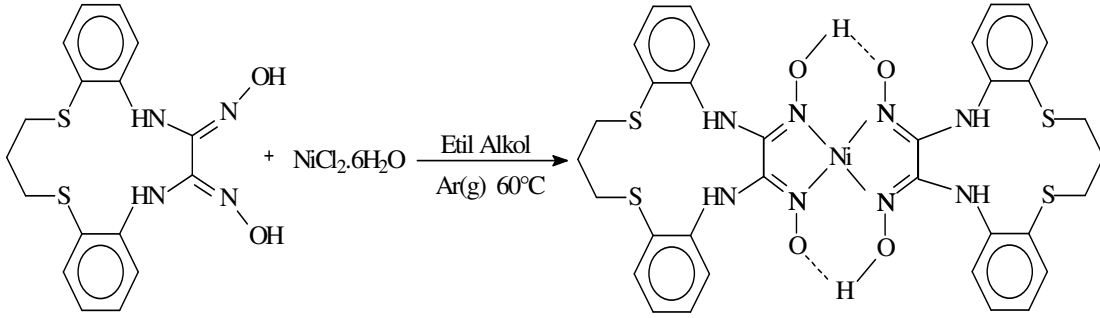
Şekil 69. (10) (H₂L) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.7. Ni(II) Kompleksinin Sentezi [Ni(HL)₂] (11)

0.5 g, 1.33 mmol (10) bileşiği 25 ml etil alkolde 60 °C'de çözüldü. Bu çözeltiye 0.158 g, 0.66 mmol NiCl₂ · 6H₂O'nun 5 ml etil alkoldeki sıcak çözeltisi ilave edildi. Bu sırada renk koyu kırmızıya döndü ve pH = 0.90'a kadar düştü. Daha sonra etanollü 0.1 N KOH çözeltisiyle bu çözeltinin pH'ı 4.5-5'e ayarlandı ve 2 saat 60 °C'de karıştırılarak ısıtıldı, su banyosu üzerinde 30 °C'de 4 saat bekletildi ve süzüldü. Oluşan koyu kahverengi katı saf su, etanol ve dietil eterle iki kez yıkandı. Katı madde P₂O₅ yanında vakumda kurutuldu.

0.40 g (%76)

IR (KBr tablet), (cm ⁻¹)	:3360 (N-H), 3049 (ArH), 2922-2851 (C-H), 1635 (C=N),1241 (Ar-O-CH ₂), 1152 (CH ₂ -S), 1034 (N-O).
MS (m/z)	: 805,64 [M] ⁺



Şekil 70. (11) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.8. $[\text{Ni}(\text{LBF}_2)_2]$ Kompleksinin Sentezi (12)

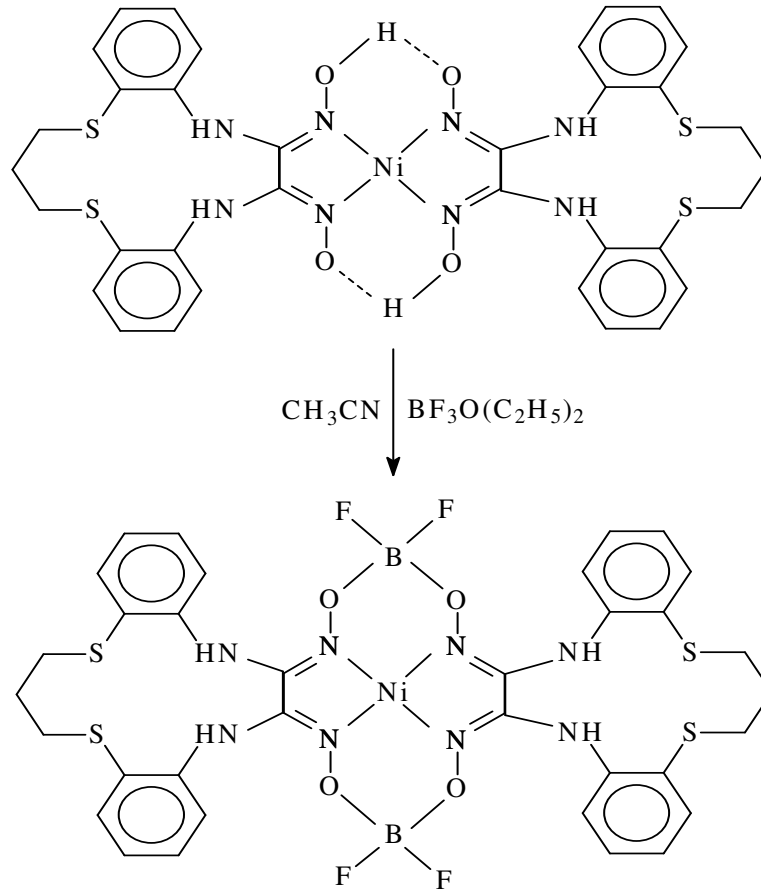
(0.25 g, 0.31 mmol) Ni (II) kompleksi 50 ml asetonitrilde çözüldü. Azot atmosferinde 85°C 'deki karışıma 0.4 ml 1.55 mmol $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 'nin 10 ml asetonitrildeki çözeltisi reaksiyon ortamına yarım saatte damla damla ilave edildi. 1 gece bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bordo renkteki reaksiyon içeriği bir balona alınarak çözücü tamamen evapore edildi. Elde edilen yağimsı kısım etanolden katılaştırıldı.

0.19 g (%71). e.n.. $>300^\circ\text{C}$.

IR (KBr tablet), cm^{-1} :3358 (N-H), 3090 (ArH), 2924-2854 (C-H), 1632(C=N),
1609 (NH), 1286(Ar-O-S), 1122 (CH_2 -S), 1020 (N-O).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ (ppm): :7,85 (d, 2H-ArH); 7,25 (m, 4H-ArH); 7,16 (m, 4H-ArH);
7,16 (d, 2H-ArH); 7,18 (d, 4H-ArH); 5,52 (s, 4H-NH);
3,22 (t, 8H-SCH₂); 3,13 (m, 4H-SCH₂-CH₂)

MS (m/z) :903,47 $[\text{M}+2]^+$



Şekil 71. **(12)** Bileşğinin elde edilş reaksiyonu

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında 8 adet yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirildi. Bu bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Kütle verileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin IR spektrumları alınırken NaCl diski ve KBr kullanılmıştır. NMR spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆ kullanılmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde (6), (8) ve (9) bileşiklerinin ekstraksiyon özellikleri dikloroetan ve kloroform çözücüleri kullanılarak sulu faz- organik faz ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir.

Tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin fiziksel ve analitiksel verileri tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri

Bileşik	Ar-H	N-H	S-CH ₂	O-H	Tos-H	O-CH ₂
(5)	7,42 (2H)	3,22 (4H)	2,95 (4H)	-	-	3,51 (8H)
(6)	7,65 (2H)	8,18 (2H)	2,81 (6H)	-	7,48 (4H)	3,43 (6H)
(7)	8,51(2H)	9,20(2H)	-	-	-	-
(8)	7,92 (2H)	9,65 (2H)	-	-	-	-
(9)	8,20 (2H)	9,93 (2H)	2,95 (12)	-	-	-
(10)	7,95 (2H)	9,41 (2H)	2,85 (6)	11,08 (2H)	-	-
(12)	7,85 (2H)	5,52 (H)	3,22 (8)	-	-	-

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	e.n. (°C)	Verim (%)	M ⁺
(5)	Mor menekşe	-	74	365,46 [M+1] ⁺
(6)	Krem	89-92	45	695,37 [M+Na] ⁺
(7)	Beyaz	97-98	95	539 [M+Na] ⁺ 540 [M+Na+1] ⁺
(8)	Açık sarı	-	72	561,21 [M+Na] ⁺
(9)	Beyaz	140-150	81	599,07 [M+1] ⁺
(10)	Yeşil	175-177	65	411,51 [M+K-2] ⁺ 399.49 [M+Na+2] ⁺
(11)	Koyu kahverengi	>300	76	805,64 [M] ⁺
(12)	Bordo	>300	71	903,47 [M+2] ⁺

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, NaCl disk cm^{-1})

Bileşik	ν (NH ₂)	ν (OH)	ν (C-H)	ν (NH)	ν (ArH)	ν (CH ₂ -O-CH ₂)	ν (C=O)	ν (C=N)	ν (CH ₂ -S)	ν (N-O)
(5)	3449-3349	-	2917-2864	-	3061	1102	-	-	-	-
(6)	-	-	2923-2867	3248	3065	1162	-	-	-	-
(7)	-	-	2895-2868	3280	3022	1156	1665	-	-	-
(8)	-	-	2958-2877	3290	3061	1101	1619	-	-	-
(9)	-	-	2918-2867	3262	3061	1103	1676	-	-	-
(10)	-	3354	2925-2854	3453	3065			1605	1250-1157	-
(11)	-	-	2922-2851	3360	3049	-	-	1635	1152	1034
(12)	-	-	2924-2854	3358	3090	-	-	1632	1122	1020

Tablo 4. (6), (8) ve (9) ligandlarının sulu ortamdan metal pikratları organik faza ekstraksiyon yüzdeleri

Metal iyonu	E (%) ^a			E (%) ^b		
	(6)	(8)	(9)	(6)	(8)	(9)
Ag ⁺	7.2	92.1	87.6	2.2	90.3	63.1
Hg ²⁺	<1.0	53.8	58.5	74.1	82.1	78.4
Cd ²⁺	<1.0	95.3	51.2	<1.0	<1.0	<1.0
Zn ²⁺	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Cu ²⁺	3.1	6.6	40.5	<1.0	<1.0	<1.0
Ni ²⁺	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Mn ²⁺	<1.0	<1.0	39.3	1.4	<1.0	<1.0
Pb ²⁺	<1.0	<1.0	51.7	<1.0	10.2	<1.0
Co ²⁺	<1.0	<1.0	22.8	1.9	1.0	2.9

^aSıcaklık: 25.0±0.1 °C ; sulu faz (10 mL); [pik⁻] = 1.25x10⁻⁵ M, organik faz (10 mL); [L] = 7.5 x10⁻⁵ M;

^b: organik çözücü: dikloroetan

^c: organik çözücü: kloroform

Tablo 5. Ligand (8)- metal katyon komplekslerinin bileşimi ve ekstraksiyon sabitler arasındaki ilişki

Metal iyonu	Ekstraksiyon sabiti		Kompleks bileşimi	
	Log K ^a _{eks}	Log K ^b _{eks}	L:M ^a	L:M ^b
Ag ⁺	10.74	11.80	1 :1	3 :2
Hg ²⁺	17.45	–	2 :1	–
Cd ²⁺	–	–	–	–

^aOrganik çözücü: dikloroetan

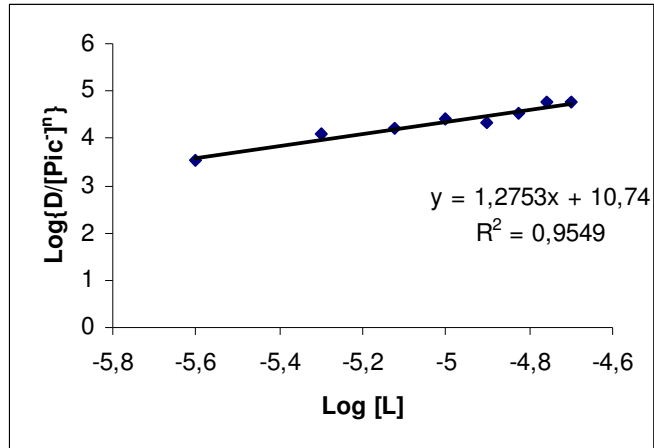
^bOrganik çözücü: kloroform

Tablo 6. Ligand (9)- metal katyon komplekslerinin bileşimi ve ekstraksiyon sabitleri arasındaki ilişki

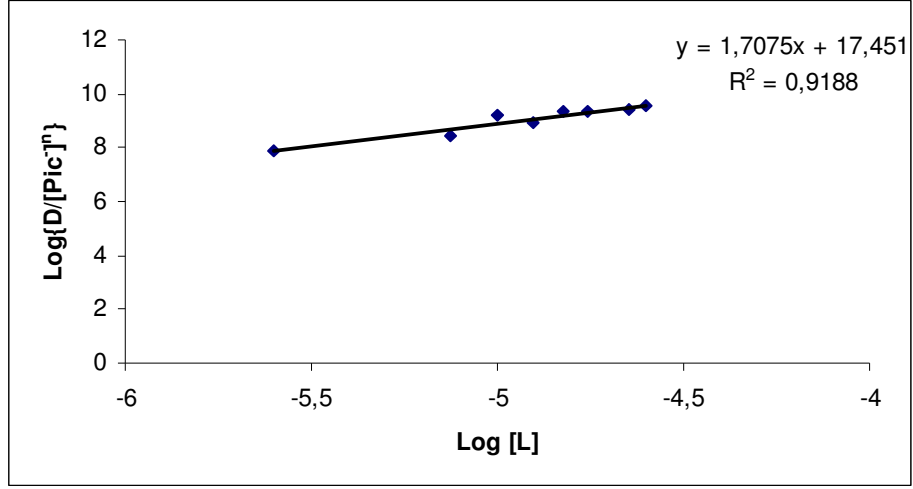
Metal iyonu	Ekstraksiyon sabiti		Kompleks bileşimi	
	Log $K_{\text{eks}}^{\text{a}}$	Log $K_{\text{eks}}^{\text{b}}$	L:M ^a	L:M ^b
Ag ⁺	15.10	–	2 : 1	–
Hg ²⁺	14.84	–	1 : 1	–
Cd ²⁺	–	–	–	–
Pb ²⁺	–	–	–	–

^aOrganik çözücü: dikloroetan

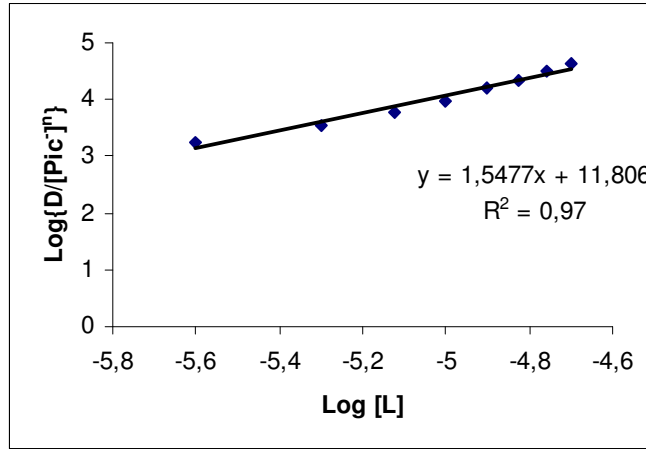
^bOrganik çözücü: kloroform



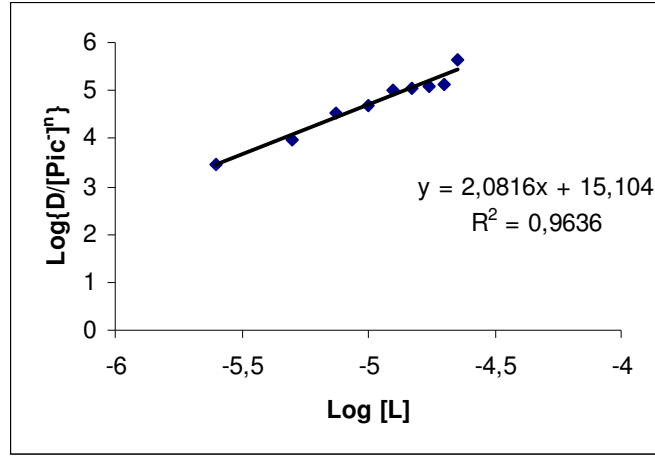
Şekil 72. Ag⁺ nın (8) bileşiği ile dikloroetandaki ekstraksiyon grafiği



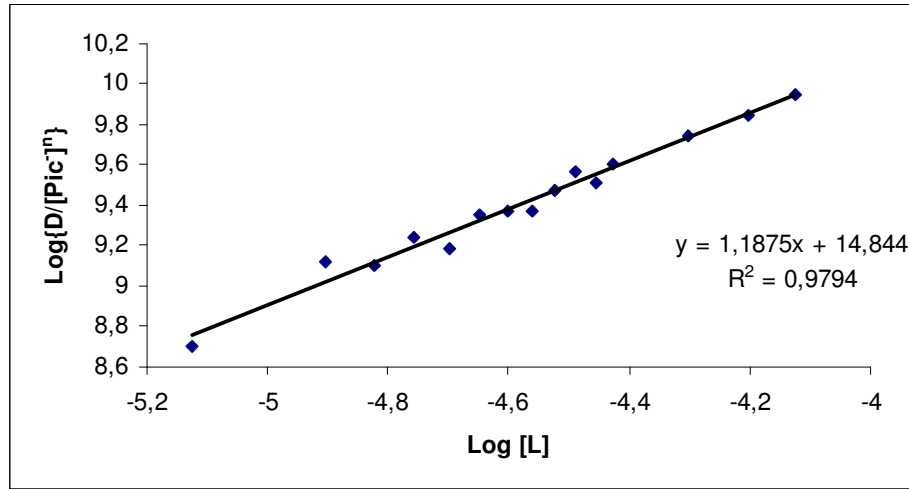
Şekil 73. Hg^{2+} nin (8) bileşiği ile dikloroetandaki ekstraksiyon grafiği



Şekil 74. Ag^+ nin (8) bileşiği ile kloroformdaki ekstraksiyon grafiği



Şekil 75. Ag^+ nin (9) bileşiği ile dikloroetandaki ekstraksiyon grafiği



Şekil 76. Hg^{2+} nin (9) bileşiği ile dikloroetandaki ekstraksiyon grafiği

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

(5) bileşiği, 1,9-dibromo-3,6-dioksanonan ile aminotiyofenolün etanollü ortamda N₂ atmosferindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu reaksiyon geri soğutucu altında 20 saat kaynatılarak tamamlanmıştır. (4) bileşiğinden aminotiyofenol kullanımı ile elde edilen (5) bileşiğinin yapısını IR yönünden değerlendirdiğimizde primer-NH₂ gruplarına ait gerilim titreşimlerinin 3449-3349 cm⁻¹'de, eğilme titreşimlerinin ise 1605 cm⁻¹'de çıkması önerilen yapıyı desteklemektedir [73]. ¹H-NMR spektrumunda NH² grubuna ait 3,22 ppm'de broad olarak ortaya çıkan sinyal D₂O ilavesiyle kaybolmakta, bu değişim yapıyı önerilen yapı yönünde desteklemektedir [74]. Aynı şekilde aromatik protonlara ve alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerlerindeki farklanmalar başlangıç bileşiğinin amin bileşiğine dönüştüğünü ifade etmektedir. ¹³C-NMR rezonans değerleri önerilen yapı ile uyum halindedir.

(5) bileşiğinin -5, -8 °C'de azot atmosferi altında p-sülfoniklorür ile piridindeki reaksiyonundan (6) bileşiği elde edilmiştir. % 45 verimle elde edilen (6) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde sekonder-NH grubuna ait gerilim titreşiminin 3248 cm⁻¹'de çıkması, tosil grubuna ait titreşimlerin 1574-1578 cm⁻¹'de ortaya çıkmaları önerilen yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Aynı bileşiğin ¹H-NMR spektumu incelendiğinde 8,18 ppm'de ortaya çıkan singlet, 7,48, 7,42 ppm'lerde görülen aromatik proton sinyalleri, sekonder amin grubuna ait protonun D₂O ile değişimi önerilen yapıyı desteklemektedir. Bu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde belirli kimyasal çevrelere sahip olan karbonların rezonans değerlerinin önerilen yapıyla uyumlu olduğu, aynı zamanda sekonder NH grubuna bağlı tosil grubuna ait metil grubu karbonunun rezonans değerinin 21,56'da çıkması yapıyı destekler niteliktedir.

Primer aromatik amin bileşiğinin (5) kloroasetiklorür ile -5, -6 °C'de azot atmosferi altındaki reaksiyonundan % 95 verimle (7) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda sekonder amin grubuna ait NH gerilim titreşimlerinin ve karbonil grubuna ait gerilim titreşimlerinin sırasıyla 3280 ve 1665 cm⁻¹'de görülmeleri düşünülen yapıyı destekler niteliktedir.

(7) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde sekonder amin protonlarına ait kimyasal kayma değerinin 9,20 ppm'de singlet olarak görülmesi, aromatik protonların beklenen kayma kimyasal kayma değerlerinde sinyal vermeleri yapıyı desteklemektedir.

^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde CO grubuna ait kimyasal kayma değerlerinin 164 ppm'de görülmesi ve diğer karbon rezonans değerlerinin yapısal uyumları önerilen yapıyı destekler niteliktedir. Bu bileşiğin MS spektrumunda 539 [M+Na], 540 [M+H+1] değerleri yapıyı kütle spekturumu yönünden doğrulamaktadır.

(7) bileşiğinin 1,2-etanditiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan (8) ile gösterilen karışık donörlü makrosiklik % 95 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektral değerleri (7) bileşiğinin değerlerine benzerlik göstermektedir. Kimyasal kayma değerleri belirtilen spektrumlar yönünden küçük farklılıklar göstermektedir. (7) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda C=O grubuna ait karbonun C rezonansı 164 ppm'de ortaya çıkmasına karşın makrosiklik (8) bileşikte bu değer 167,63 ppm'e kaymaktadır. Bu bileşiğin kütle spekturumu incelendiğinde 538,75 [M+Na] değeri yapıyı kütle spekturumu yönünden desteklemektedir.

(7) bileşiğinin 2-merkaptöetil sülfid ile aot atmosferinde oda sıcaklığındaki reaksiyonundan (9) ile gösterilen karışık donörlü makrosiklik elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda sekonder NH grubu ve CO grubuna ait gerilim titreşimlerinin sırası ile 3262, 1676 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaları yapıyı destekler niteliktedir. ^1H -NMR spektrumunda 9.93, 8.20, 3.58 ve 2.95 ppm değerleri sırası ile NH, Ar-H, O-CH₂, SCH₂ gruplarının kimyasal kayma değerlerini göstermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda 167,064 ppm'de görülen CO grubuna ait karbon rezonans değerleri önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Bu bileşiğin MS spektrumu incelendiğinde 598,87 [M+1] değeri önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

(10) ile gösterilen *vic*-dioksim bileşiği aromatik amin bileşiğinin siyanogen di-N - oksit bileşiğinin -10 °C'de azot atmosferindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde NH, OH, C=N gruplarına ait gerilim titreşimleri sırası ile 3453, 3354 ve 1605 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. ^1H -NMR spektrumunda 11,08 ppm'de ve 9,41 ppm'de singlet olarak ortaya çıkan sinyaller NH ve OH grubu protonlarını göstermektedir.

Oksim bileşiğinin NiCl₂.6H₂O ile etanol ortamındaki reaksiyonundan (11) ile gösterilen mononükleer Ni⁺² kompleksi % 76 verim ile elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda 3360, 1635, 1034 cm^{-1} 'de ortaya çıkan gerilim titreşimleri sırası ile NH, CN ve NO gruplarına aittir [75]. Bu bileşiğin (C₂H₅)₂ O.BF₃ ile asetonitrilli ortamda kaynama sıcaklığındaki reaksiyonundan BF₂⁺ köprülü mononükleer Ni⁺² kompleksi elde edilmiştir.

(12) bileşiğinin IR spektrumunda 3358 ve 1632 cm^{-1} 'de görülen gerilim titreşimleri sırası ile NH ve C=N gruplarına aittir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7.85, 7.25, 7.16 ppm'de görülen sinyaller aromatik protonlara, 5.52 ppm'de görülen singlet ise sekonder NH protonlarına aittir. Bu değerler, önerilen yapıyı desteklemektedir.

Ekstraksiyon çalışmalarında organik çözücü olarak dikloroetan ve kloroform kullanıldı. Sulu çözeltideki pikratın denge konsantrasyonu spektrofotometrik olarak tayin edildi.

Tablo 4 (6), (8) ve (9) ile Ag^+ , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} ve Zn^{+2} pikratlarının sulu fazdan organik faza ekstraksiyon yüzdelerini (% E) gösterir. Tablonun sol tarafındaki değerler dikloroetan'a, sağ tarafındaki değerler kloroforma aittir. Tabloya bakıldığında açık zincirli bileşik (6)'nın metal katyonlarından sadece Ag^{+} yı % 7.2 ile ve Cu^{+2} 'yi %3.1 ile dikloroetan fazına ekstrakte ettiği görülür. Bununla beraber aynı bileşik Hg^{+2} , yi %74.1 kloroform fazına ekstrakte etmektedir. Halbuki aynı bileşik Hg^{+2} , yi dikloroetan fazına %1' in altında ekstrakte etmektedir. Bu sonuç çözücünün ekstraksiyon üzerindeki önemli etkisini ortaya koyar. Yine aynı bileşik diğer metal katyonlarını %2.2' nin altında klorofil fazına ekstrakte etmektedir. Bu durum (6) ligandının Hg^{2+} 'yi diğer metal katyonlarına göre yüksek seçimlilikte kloroform fazına ekstrakte ettiğini gösterir.

Bu çalışmada yeni sentezlenen (8) ve onun bir etilen köprüsü fazla olan şekli (9) bileşiklerinin ekstraksiyon etkinliğinin (6) ligandına göre nasıl değiştiği incelenmiştir. Tablo 4'e bakıldığında kapalı diamid bileşiği olan (8) bileşiğinin incelenen metal katyonlarından özellikle Ag^+ , Hg^{2+} 'yi organik fazlara ekstraksiyonda etkinliğinin arttığı görülür. Cd^{2+} 'nin ise özellikle dikloroetana ekstraksiyonu (8) bileşiği ile etkin bir şekilde gerçekleşmektedir. (8) bileşiği Cd^{2+} 'yi %95.3 dikloroetan fazına taşımaktadır. Oysa, (6) bileşiğinin Cd^{2+} 'yi ekstrakte etme kapasitesi aynı çözücü ile %1'in altındadır. Bu sonuç gösteriyor ki; kapalı halkalar metal katyonlarını ekstrakte etmede daha etkili olmaktadır. Bu durum literatürde tespit edilmiş ola "makrosiklik etki" ile açıklanabilir [15].

Bilindiği gibi makrosiklik etki, makrohalkaların kendilerinin analogu olan düz zincirli bileşiklere göre oluşturdukları komplekslerin kararlılığı daha fazladır. Ekstraksiyon etkinliği üzerinde bu kompleks kararlılığına etkisi bilinen bir gerçektir [76]. Yine Tablo 4'e bakıldığında (6) bileşiği Ag^{+} 'yi %7.2 dikloroetan fazına ekstrakte ederken, (8) bileşiği bu katyonu %92.1 oranında ekstrakte etmektedir. Benzer şekilde (6) bileşiği, Hg^{2+} 'yi %1'in altında kloroetan fazına ekstrakte ederken, (8) bileşiği Hg^{2+} 'yi %53.8 oranında ekstrakte etmektedir.

Benzer ekstraksiyon etkinliği artışı Hg^{2+} 'nin %74.1'den % 82.1'e çıkan ekstraksiyon etkinliği ile çözücüyü kloroform olarak aldığımızda karşımıza çıkmaktadır. Yine benzer şekilde kloroform ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında makrosiklik halka (8) bileşiğinin kapalı halka olmayan (6) bileşiğine göre Ag^+ 'yi %2.2'de %90.3'e çıkan bir ekstraksiyon etkinliği ile taşıdığı görülmektedir. Bu sonuçlar, yine “ makrosiklik etki” ile sağlanan kompleks kararlılığının artması ile açıklanabilir. Ancak gerek Ag^{+2} 'nin, gerekse Hg^{2+} 'nin bu iki ligand ile ekstraksiyonlarında %E değerlerinin çözücü ile nasıl değiştiği yine Tablo 4'den göze çarpmaktadır. Bu değişiklik özellikle Cd^{2+} 'nin ekstraksiyonunda daha dikkat çekicidir. Tabloya bakıldığında Cd^{2+} 'nin özellikle kloroform ile yapılan ekstraksiyonlarda hiçbir ligandla etkili bir şekilde sulu fazdan taşınmadığı görülür. Bütün %E değerleri %1'in altındadır. Oysa dikloroetan ile yapılan çalışmalarda bu değer özellikle (8) bileşiği ile %95.3'e kadar çıkmaktadır. Bu sonuç, yine aynı ligand ve aynı metal katyonunu ekstraksiyonda değişen çözücünün ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

(8) ve (9) bileşikleri arasındaki fark (9) bileşiğinin (8) bileşiğine göre bir etilen köprüsü fazlalığı ile daha büyük bir makrosiklik olmasıdır. Böylelikle artan halka üye sayısının ekstraksiyon etkinliğini nasıl değiştirdiğini (8) ve (9) bileşiklerinin %E değerlerini inceleyerek bulabiliriz.

(9) bileşiğinin dikloroetan ile yapılan çalışmalarda incelenen metal katyonları için %E değerlerinde (8) bileşiğine göre artış olduğu görülmektedir. Bu durumun istisnası sadece Ag^+ ve Cd^{2+} iyonlarıdır. Bu iyonların ekstraksiyon yüzdesi değerlerinde azalmalar vardır. Örneğin, Ag^+ 'nin ekstraksiyonu 92.1'den 87.6' ya, Cd^{2+} 'nin ekstraksiyonu 95,3'den 51,2'ye azalmıştır. Bunun yanında (6) ve (8) bileşikleri ile %1'in altında ekstrakte edilen Mn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} katyonlarının (9) bileşiği ile sırasıyla %39.3, %51.7 ve %22.8 dikloroetan fazına ekstrakte edildiği görülmektedir. Bu durum (9) bileşiğinin (8) bileşiğine göre seçimli ekstraksiyon kabiliyetinin azaldığını göstermektedir. Bununla birlikte (9) bileşiğinin Mn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} gibi orta sertlikteki metal katyonlarına karşı görülen bu ilgisi kloroform ile yapılan ekstraksiyonlarda ortaya çıkmamaktadır. (9) bileşiğinin kloroform ile yapılan ekstraksiyonlarda tıpkı (8) bileşiği gibi sadece Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarını etkin taşıdığı görülmektedir. Bu bakımdan her iki organik çözücünün ekstraksiyon etkinliği karşılaştırıldığında (9) bileşiği ile dikloroetan'ın etkin olduğu, ancak; seçimlilik açısından Ag^+ ve Hg^{2+} iyonları için kloroform'un daha avantajlı çözücü olduğu ortaya çıkmaktadır. Tablo 4'e bakıldığında Ni^{2+} ve Zn^{2+} 'nin hiçbir çözücü ile hiçbir ligandla %1.0'ın üstünde ekstrakte edilemediği de dikkati çekmektedir. Ag^+ , Hg^{2+} Cd^{2+} gibi yumuşak metal

katyonlarının azot ve kükürt yumuşak donör atomlarını taşıyan (8) ve (9) ligandları ile yüksek ekstrakte edilebilirliği HSAB kavramı ile açıklanabilir. Bilindiği gibi bu kavram yumuşak metal katyonlarının yumuşak donör atomları ile seçimli kompleksler vermesi şeklinde açıklanabilir. Bu çalışmadaki sonuçlar bu kavramın geçerliliğini ortaya koymaktadır.

Yine bu çalışmada kullanılan ligandların metal katyonları ile oluşturdukları komplekslerin bileşimleri ve ekstraksiyon denge sabitleri Şekil 72-76 ve eşitliklerden faydalanılarak tespit edilmiştir. Bunun için sabit metal konsantrasyonu fakat değişen ligand konsantrasyonları için ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Log K_{ex} ve ekstrakte edilen türlerin kompleks bileşimleri Tablo 5 ve Tablo 6' de verilmiştir.

Tablo 5 (8) bileşiği ile yapılan çalışmaların Log K_{ex} ve kompleks bileşimi değerlerini gösterir. Tabloya bakıldığında ligandın Ag^+ ilşe 1:1 kompleksini dikloroetan ile yapılan ekstraksiyonda verdiğini görürüz. Kloroform ile yapılan ekstraksiyonda ise ekstrakte edilen kompleks bileşimi 3:2 dir. Ligandın ekstrakte edilen türlerdeki sayısı şekillerdeki grafiklerin eğimlerinden bulunmuştur. Log K_{ex} değerleri ise doğru denkleminin kesim noktasıdır. Yine Tablo 5'e bakıldığında Hg^{2+} nın 2:1 lik sandviç kompleksini dikloroetanla ekstraksiyonda görmekteyiz. Tablodaki tire işaretleri Log[L] ve Log{D/[Pic]ⁿ} arasındaki düzensiz değişim sonucu hesaplamaların yapılamadığını ifade etmektedir.

Tablo 6 (9) için kompleks bileşimi ve ekstraksiyon denge sabitleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Tabloya bakıldığında kloroform ile yapılan ekstraksiyonlar ile Cd^{2+} ve Pb^{2+} nın ekstraksiyonlarındaki Log[L] ve Log{D/[Pic]ⁿ} arasındaki düzensiz değişimlerden istenen hesaplamaların yapılamadığı görülür. Düzenli değişim ve birer doğru denklemi Ag^+ ve Hg^{2+} nin dikloroetan ile ekstraksiyonlarında elde edilmiştir. Tablo 6' dan Ag^+ nın bu durumda 2:1 kompleksi verdiği ve ekstraksiyon denge sabitinin 15.10 olduğu görülmektedir. Hg^{2+} ise 1:1 kompleksi verir ve ekstraksiyon denge sabiti 14.84'dür. Bu sonuç ile Ag^+ nın (9) bileşiği ile sandviç kompleksi oluşturduğunu gösterir.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada 8 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Aromatik amin bileşiği (5), tosil bileşiği (6) ve karışık donörlü makrosiklikler (7 ve 8) bileşikleri içerdikleri donör atomların türü nedeni ile değişik metal katyonlarını farklı ortamlardan konuk-konak etkileşimine bağlı olarak ekstrakte edebilme özelliğine sahiptirler. Özellikle ağır metal iyonlarının kirlilik oluşturdıkları farklı numune ortamlarından, ekonomik değeri yüksek olan metal iyonlarının geri kazanımları ve bu numuneler içerisindeki yüksek konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarının toksik özellikleri sağlığa zarar vereceğinden mutlaka bu ortamlardan uygun şekilde uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Ağır metal iyonlarının kirlilik içeren ortamlardan uzaklaştırılmaları için değişik yöntemler bulunmaktadır. Burada ekstraksiyonda kullanılan çözücü seçimi ve kompleks oluşum kararlılık yönünden incelendiğinde sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin iyon makrosiklik komplekslerini seçimlilikleri Tablo 4’de ifade edilmiştir.

vic-dioksim ve metal formasyonlarının pratikte fazla kullanım alanları olduğunda yeni bileşikler olarak önemleri ortaya çıkmaktadır. (10), (11) ve (12) bileşiklerinin içerdikleri farklı sayıdaki kavite iyon – makrosiklik etkileşimi yönünden incelendiğinde donör atom, iyon büyüklüğü, kavite büyüklüğü gibi faktörler göz önünde bulundurularak değişik metal katyonlarının heteronükleer tarzda kompleks oluşturacağı düşünülebilir.

Özellikle heteronükleer kompleksler durumunda farklı elektron konfigürasyonuna sahip geçiş metal iyonları ile oluşturulacak yapıların bu tür komplekslerle yapılan ferromanyetik coupling çalışmalarına katkıda bulunabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Miessler, G.L., Tarr, D.A., Inorganic Chemistry, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
2. Ölmez, H., Yılmaz V.T., Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitabevi, 1998.
3. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
4. Sarıgül, S., Yeni Ftalosiyanin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul (1990).
5. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
6. Busch, D.H., Distinctive Coordination Chemistry and Biological Significance of Complexes with Macrocyclic Ligands, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 392-400.
7. Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations and Anions, Chem.Rev., 91 (1991) 1721-2085.
8. Tunalı, N.K., Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
9. Battaloğlu, R., Demir, İ., Pekaçar, A.İ., Benzo-15-crown-5 Glioksim Sentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi, XVI. Kimya Kongresi, Konya, 271.
10. Akkurt, B., <http://www.students.itu.edu.tr/~akkutrb/dersler/makro/makro.htm>
05.05.2006
11. Blinn, E., Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, Inorg.Chem., 7 (1968) 820-824.
12. Reinhoudt, D.N., Gray, R.T., Smith, C.J., Veenstra, M.I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 33 (1977) 563-571.
13. Thompson, M.C., Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of The Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands in situ, J.Am.Chem.Soc., 86 (1964) 3651-3656.
14. Weber, E., Toner, J.L., Goldberg, I., Vogtle, F., Laidler, D.A., Stoddart, J.F., Bartsh, R.A., Liotta, C.L., Crown Ethers and Analogs, John Wiley&Sons Ltd, 1989.

15. Melson, G.A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York and London, 1979.
16. Kuksa, V.A., Wardell, S., Lin, P.K.T., Synthesis and X-ray Structure of Ni and Zn Complexes of A Novel Oxaazamacrocyclic System, Inorganic Chemistry Communications, 3 (2000) 267-270.
17. Lehn, J.M., Supramolecular Chemistry, Germany, 1995.
18. <http://www.sci-stud.ankara.edu.tr/Nfn992127/dersler/organik/eter-epoksit.htm> 12.06.2006
19. Pedersen, C.J., Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyeters, J.Am.Chem.Soc., 92, (1970) 386-391.
20. Katayama, Y., Nita, K., Ueda, M., Nakamura, H., Ueno, M.T.K., Synthesis of Chromogenic Crown Ethers and Liquid-Liquid extraction of alkali metal ions, Anal. Chim. Acta, 173 (1985) 193-209.
21. Hayvalı, Z., Hayvalı, M., Kılıç, Z., Taç Eterlerin ve Mononükleer Sodyum Komplekslerinin Sentezi, XVI. Kimya Kongresi, Konya, 218.
22. Rakap, M., 20-Üyeli Crown Eter Grubu İçeren Simetrik Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, (2002).
23. <http://en.wikipedia.org/wiki/Oxime> 18.07.2006
24. Constantinos, J.M., Theocharis, C.S., Spyros, P.P., The Coordination Chemistry of Pridyl Oximes, Polyhedron, 25 (2006) 134-194.
25. <http://web.inonu.edu.tr/~sdemir/odev.html> 20.05.2006
26. Chakravorty, A., Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chemistry Reviews, 13 (1974), 1-46.
27. Singh, R.B., Garg, B.S., Singh, R.P., Oximes as Spectrophotometric Reagents A Review, Pergamon, 26 (1978) 425-444.
Çelik, H., Formation and Hydrolysis of Oximes,
28. <http://media.clarkson.edu/ChemSem01-29-04/text0.htm> 20.07.2006
29. Cihan, A., Uysal, S., 2002, Yeni Bir Halkalı Ditiyogliksim Ligandı Sentezi ve Kompleksleri, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül 2002, Bildiri Özetleri Kitabı, 198, Konya.
30. Bambenek, M. A., Pelaum, R.T., Reaction of Nickel with Dioximes Inorganic Chemistry, 2 (1963) 289.

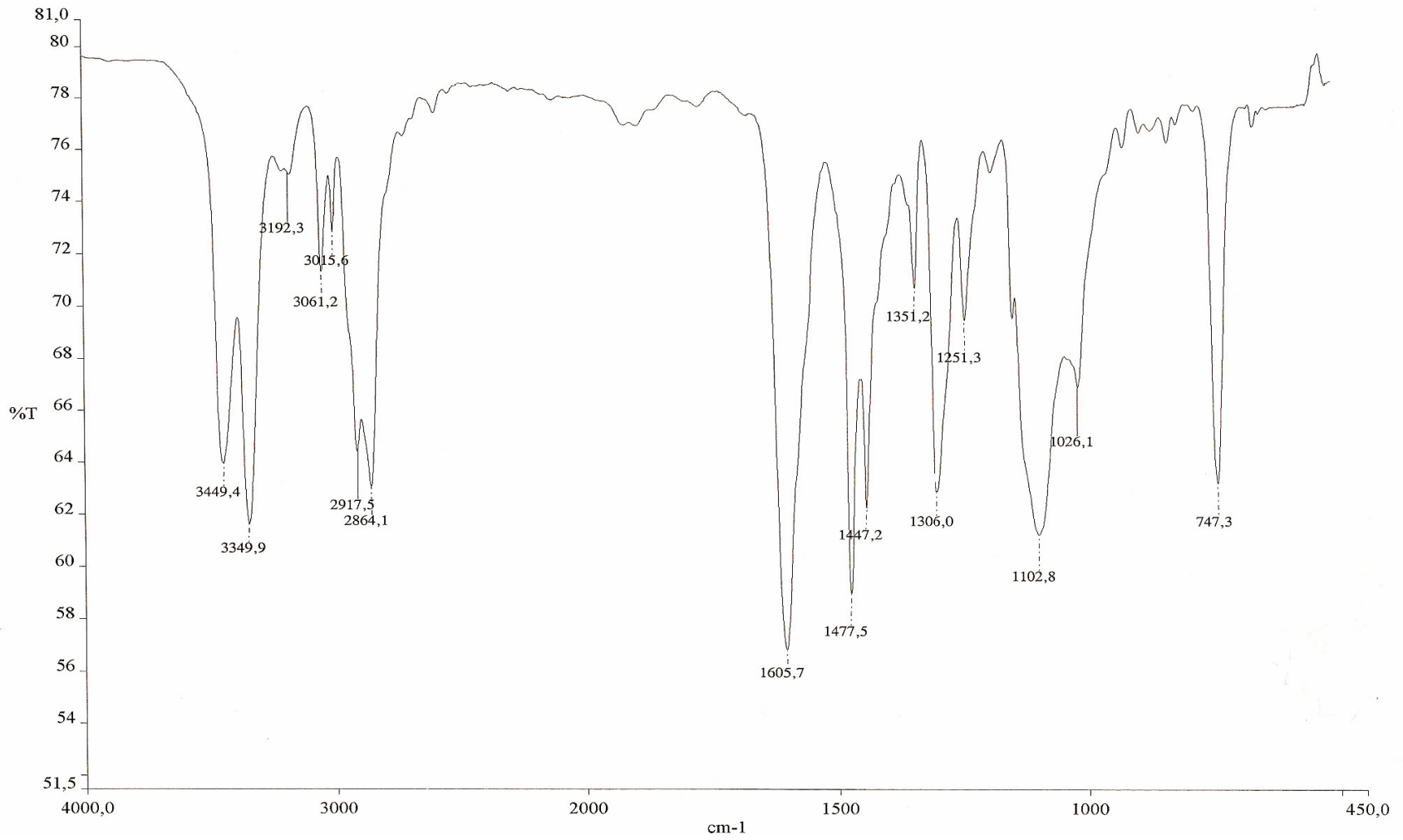
31. Purtaş,F., Suda Çözünebilir Yeni vic-dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş (2006).
32. Edery H., Schatzbergporath G., Pyridine-2-Aldoxime Methiodide and Diacetyl Monoxime Against Organophosphorus Poisoning, Science, 128 (1958) 1137-1138.
33. Sikder, A. K., Pandey, K. S., Jalswal, D. K., Dube, S., The 3,3'-Bis-Pyridinium Mono-Oximes As Antidotes Against Organophosphorous Intoxication , J. Pharm. Pharmacol., 44 (1992) 1038-1040.
34. Inns R.H., Leadbeater L., The Efficacy of Bispyridinium Derivatives in the Treatment of Organophosphonate Poisoning in the Guinea-Pig, Journal of Pharmacy and Pharmacology, 35 (1983) 427-433.
35. Gök, Y., Kantekin, H., Alp, H., Özdemir, M., Synthesis and Characterization of the Free Ligand 5,6:13,14-Dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hydroxyimino)-7,12-dioxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and its mono and tri nuclear complexes, Z. Anorg. Allg. Chem., 621 (1995) 1237-1242.
36. Gümüş, G., Oksimlerin Renkli Sıvı Kristal Özelliği Gösteren Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, (1999).
37. Werner, A., Ueber zwei Stereochemisch Isomere Derivate des Furfuraldoxims, Chem. Ber., 23 (1890) 2336-2339.
38. Migridrichian, V., Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds, Reinhold Pub. Copr., New York, 1957.
39. Solomons, T.W.G., Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
40. Hamuryudan, E., DiazaiDioksa Substitue Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (1974).
41. Gümüş, G., Ahsen, V., Synthesis and Complexation of a New Soluble Multidentate Diaminoglyoxime and its Ni(II) and Pd(II) Complexes. Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem., 7 (2001) 1281-1288.
42. Macit, M., Bazı Yeni Süstitüe Glioksim Bileşikleri ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pd(II) Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı (1996) Konya.
43. Gök, Y., Serin, S. Synthesis and Complex Formation of the Structural Isomers 2,3-Bis(Hydroxyimino)-2,3-Dihydro-4r-1,4-Benzothiazine Synt. React., Inorg. Met.-Org. Chem., (18)10 (1988) 975-988.

44. Freeman L.P., Less Familiar Reactions of Oximes, Chem. Rev., 73 (1973) 283-292.
45. Hosokawa, T., Ohta, T., Okamoto, Y., Murahashi, S. I., Pd(II)- Catalyzed Condensation Reaction of Ketoximes and Dichloromethane Using Potassium Superoxide., Tetrahedron Letters, 21 (1980) 1259-1260.
46. Hranisavljevic-Jacovlevic, M., Pexjkovic-Tadic, I., Stojiljkovic, A. Thin-Layer Chromatography of Isomeric Oximes. J. Chromatog., 12 (1963) 70.
47. March, J., Advanced Organic Chemistry; 2nd. Press, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1977).
48. Mixich, G. V., Thiele, K., Fischer, J.. Verfahren Zur Herstellung Von Imidazolylmethylcarbonyl-Oximathern., Swiss. Pat., 75 (1975) 768.
49. Baji, H., Flammang, M., Kimny, T., Gasquez, F., Compagnon, P. L., Delcourt, A.. Synthesis and Antifungal Activity of Novel (1-Aryl-2 Heterocyclyl)Ethylideneaminoxymethyl- Substituted Dioxalones. Eur. J. Med Chem, 30 (1995) 617-636.
50. Gheorghiu, C.V., Rucinski, E, Condensation of Isothiocyanates with Oximes; Action of P-Phenylazoisothiocyanate on Oximes, Rev. Chem. Acad. Rep. Populaire Roumaine, 2 (1958) 1-19.
51. Grellmann, K.H., Tauer, E., The Photochemical Formation of Ketimines From Aromatic Ketoximes, Tetrahedron Letters, 42 (1974) 3707-3710.
52. Ma, S. M., Angelici, R. J., Novel Transition-Metal Complexes of Camphorquinone Dioxime Ligands, J. Amer. Chem. Soc., 19 (1980) 363.
53. Godycki ,L.E.,Rundle, R.E., The Structure of Nickel Dimethylglyoxime , Acta Crystallographica 6 (1953) 487-495.
54. Gül, A., Bekaroğlu, Ö., Synthesis of N,N'-Bis(4'-Benzo(15-Crown-5) Diaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Palladium(II) and Uranyl(VI). J. of Chem. Soc. Dalton Trans., (1983) 2537-2541.
55. Pedersen, B. S. Larsen, E., Anti-Amphi And Cis-Trans Isomerisms in Some Bis(Dioximato)Nickel(II) Complexes, Acta. Chem. Scand., 27(9) (1973) 3271-3301.
56. Bekaroğlu, Ö., Struktur and Reaktionen Von Neuen Komplexen Aus "Cobaloxime" Mit Bis-Diazonium Verbindungen. Chim. Acta Turcica., 2 (1974) 131.
57. Gök, Y., Demirbaş, A. The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[E.K.]-2,3-Bis(Hydroxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9-Tetrahydrocyclo-Dodecine. Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem., 19 (1989) 681-698.
58. Gök, Y., Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New A-Dioximes. Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem., 11 (1981) 621-631.

59. Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A. Bekaroğlu, Ö., Synthesis of Bis(Ferrocenylamino)Glyoxime and its Nickel(II) Complexes. J. Of Organometallic Chem., 333 (1987) 383-385.
60. Gök, Y., Özcan, E., Synthesis and Characterization of 2,3-Bis(Hidroxyimino)- 60 1,2,3,4-Tetrahydro-Pyrido[2,3-B] Pyrazine and its Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II), Cadmium(II) and Cobalt(III) Complexes, Transition Met. Chem., 16 (1991) 393-396.
61. İrez, G. Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes. Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem., 13(1983) 781-797.
62. Karadeniz, K., Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex of Four New Macrocyclic *vic*-Dioximes. Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (1983) 1029-1045.
63. Koçak, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis of Ethane-1,2-Bis(Thioglyoxime) and its Complexes with Nickel(II), Cobalt(III), Copper(II), Cadmium(II) and Uranyl(VI). Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem., 14 (1984) 689-701.
64. Avram, M., Mateescu, G.H., Infrared Spectroscopy, N., Y., Wiley-Interscience, 1972.
65. Bıyıklıoğlu, Z., 18 Üyeli Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Dioksim Sentezi ve Kompleks Oluşumunu incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon (2005).
66. Pretsch, E., Clerk, T., Seibl, J., Simon, W., Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, Springer-Verlag, 2nd edition, Berlin, 2003.
67. Kallury, R.K.M.R., Rao, M.P.L.K., Electron Impact Studies on Some Aryl Heteryl Ketoximes, Org. Mass Spectrom, 12 (6) (1977) 411-415.
68. Maquestiau, A., Haverbeke, Y.V., Flammang, R., Meyrant, P., Chemical Ionization Mass Spectrometry of Some Aromatic and Aliphatic Oximes, Org. Mass Spectrom, 15 (2) (1980) 80-83.
69. Ocak, Ü., Alp, H., Gökçe, P., Ocak, M., The Synthesis of New N2S2-macrocyclic Schiff-base Ligands and Investigation of their Ion Extraction Capability from Aqueous Media, Sep. Sci. Technol. 41 (2006) 391.
70. Perin, D.D., Armarego, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Pres, 1988.
71. Lance, K.A., Goldsby, K.A., Busch, D.H., Effective New Cobalt (II) Dioxygen Carries Derived from Dimethylglyoxime by the Preplacement of the Linking Protons with BF_2^+ , Inorg. Chem., 29 (1990) 4537-4544.

72. Mahapatra, A.K., Data, S., Goswami, S., Mukherjee, M., Mukherjee, A.K., Chakravorty, A., Ruthenium Complexes of N,S-and C,N,S-Coordinating Azo Ligands: Synthesis, Reactions and Structure, Inorg. Chem., 25 (1985) 1715-1721.
73. Gök, Y., Kantekin, H., Alp, H., Özdemir, M., Synthesis and the Free Ligand 5,6:13,14-dibenzo-9,10-benzo (15-crown-5)-2,3-Bis(Hydroximino)-7,12-dioxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and its Mono and Trinüklear Complexes, Z.Anorg. All. Chem., 612 (1995) 1237-1242,
74. Gök, Y., Kantekin, H., A Novel vic-dioksim with crown Ethers Moities, Chem. Ber., 123 (1990) 1479.
75. Alexander, W., Ramanujam, V.U., Vitamin B₁₂ and Coenzym B₁₂ Models, Inorg. Chimica Acta, 156 (1989) 125-137.
76. Beklemishev, M.K., Dmitrienko, S.G., Isakova, N.V., Solvent Extraction of Metals with macrocyclic reagents and its analytical applications, in Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry, Wiley-Interscience, New york, USA, 1997.

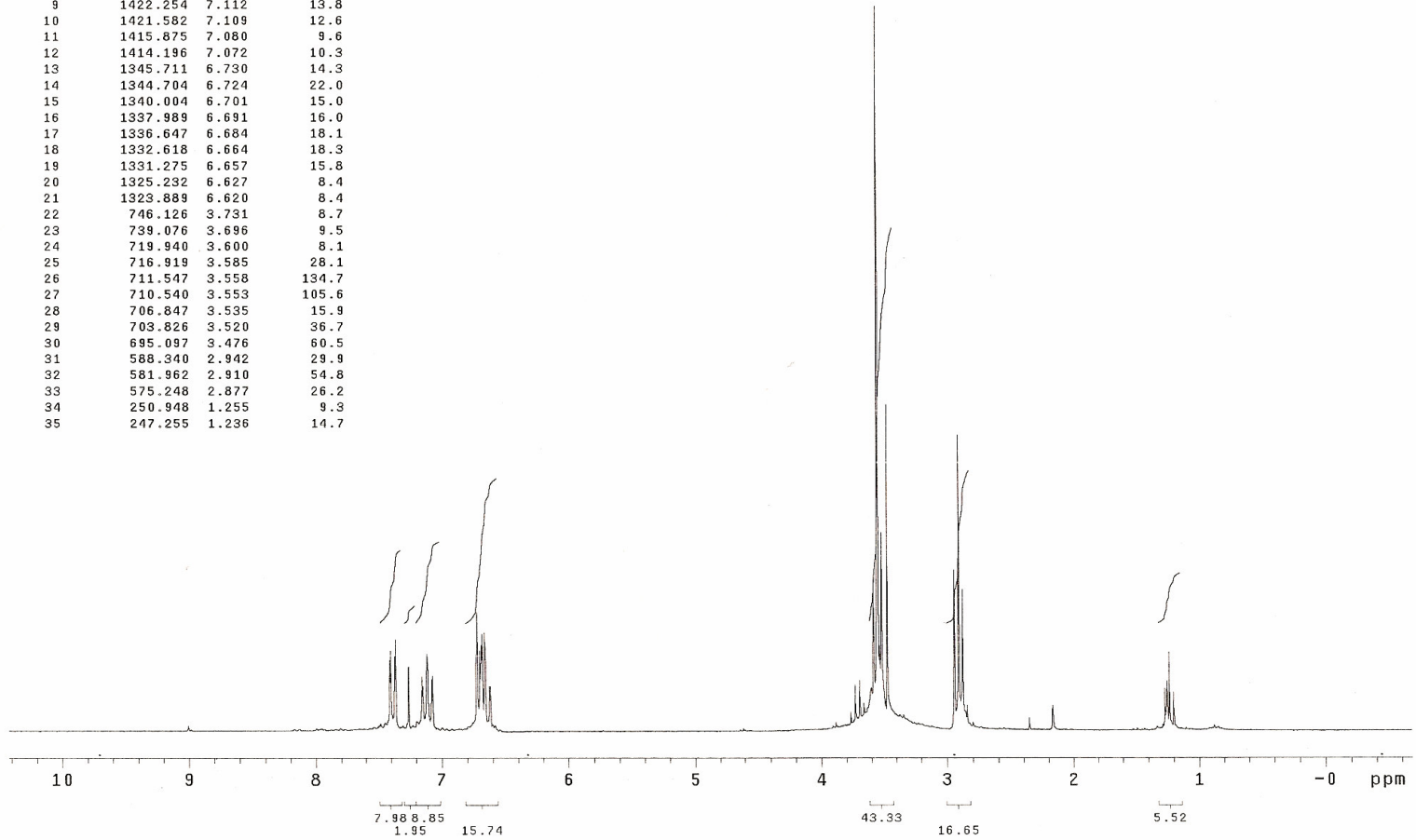
7. EKLER



Ek 1. (5) bileşğinin IR spektrumu

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1482.011	7.411	13.2
2	1480.668	7.404	15.0
3	1474.289	7.373	14.0
4	1472.946	7.366	17.0
5	1451.796	7.260	12.0
6	1430.982	7.156	10.3
7	1429.639	7.149	8.4
8	1422.925	7.116	14.4
9	1422.254	7.112	13.8
10	1421.582	7.109	12.6
11	1415.875	7.080	9.6
12	1414.196	7.072	10.3
13	1345.711	6.730	14.3
14	1344.704	6.724	22.0
15	1340.004	6.701	15.0
16	1337.989	6.691	16.0
17	1336.647	6.684	18.1
18	1332.618	6.664	18.3
19	1331.275	6.657	15.8
20	1325.232	6.627	8.4
21	1323.889	6.620	8.4
22	746.126	3.731	8.7
23	739.076	3.696	9.5
24	719.940	3.600	8.1
25	716.919	3.585	28.1
26	711.547	3.558	134.7
27	710.540	3.553	105.6
28	706.847	3.535	15.9
29	703.826	3.520	36.7
30	695.097	3.476	60.5
31	588.340	2.942	29.9
32	581.962	2.910	54.8
33	575.248	2.877	26.2
34	250.948	1.255	9.3
35	247.255	1.236	14.7

ASIYE
 AMIN
 CDCl3
 26.7.06
 Pulse Sequence: s2pu1



Ek 2. (5) bileşğinin 1H-NMR spektrumu

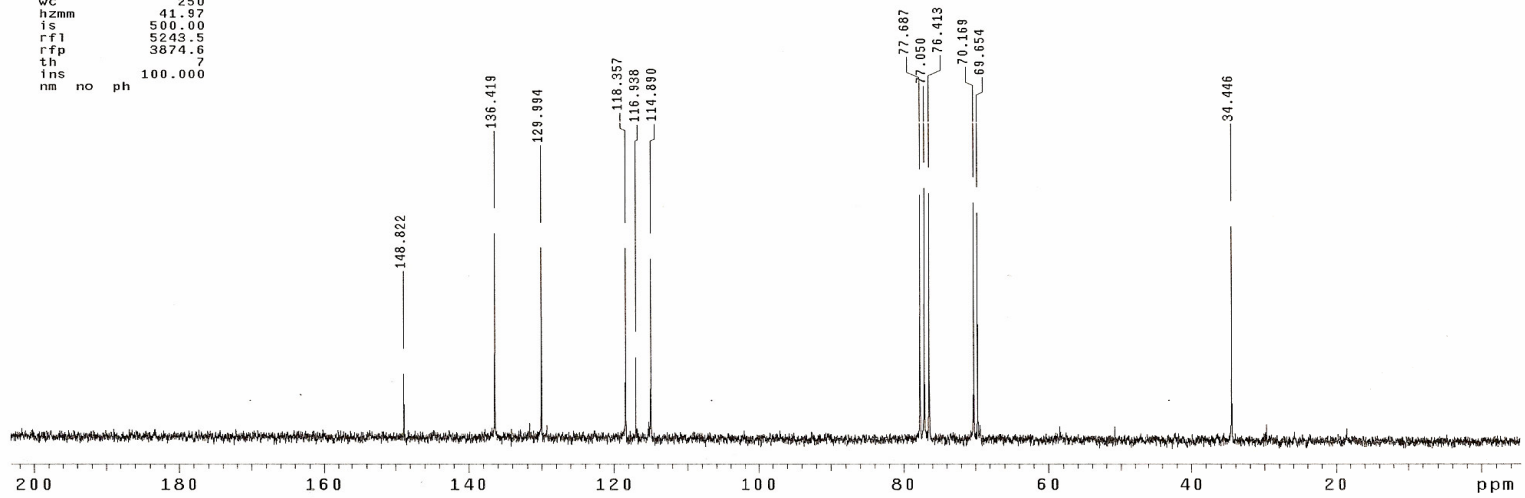
ASIYE
AMIN
CDCl3
26.7.06

exp3 std13c

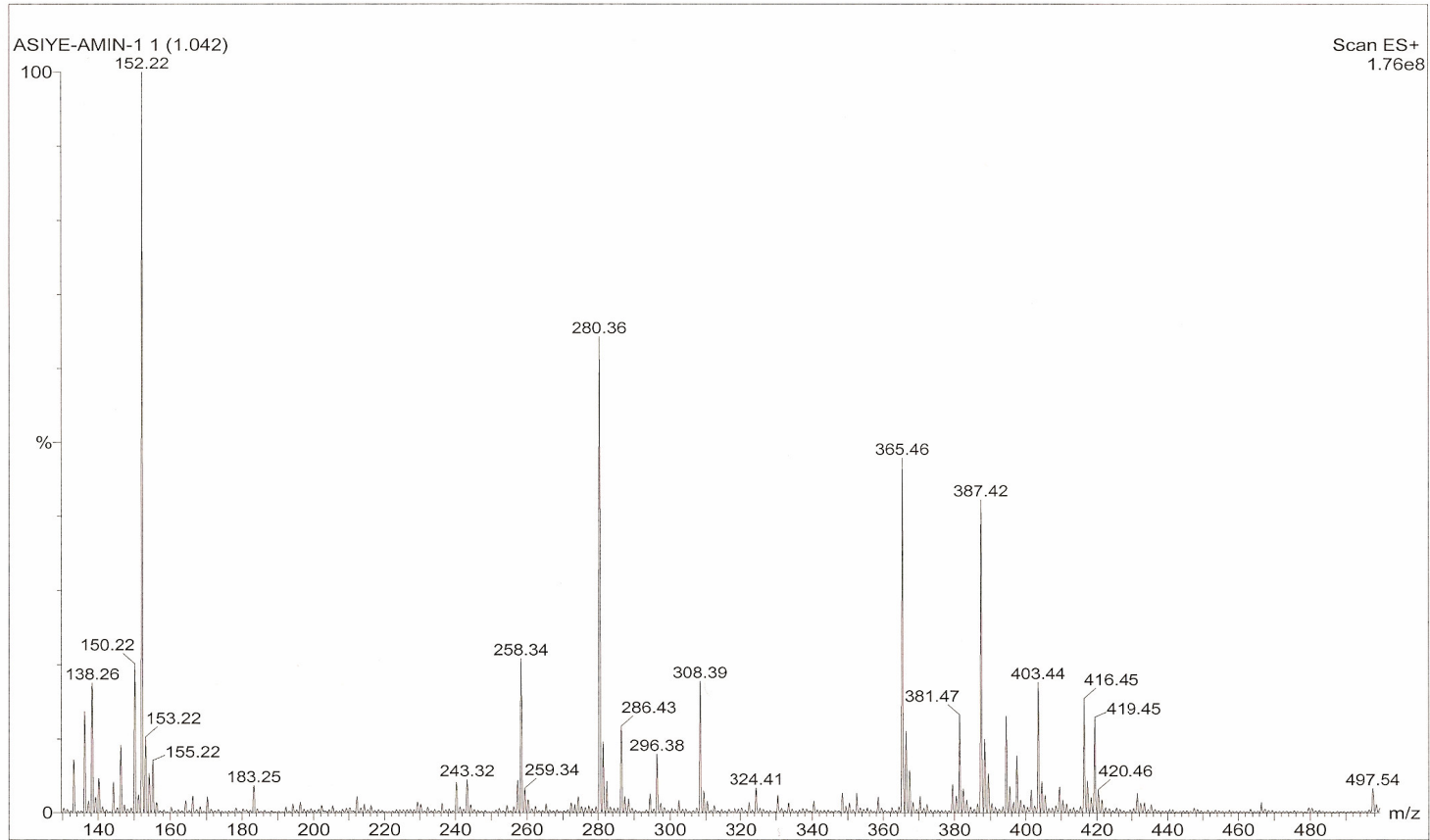
```

SAMPLE          DEC. & VT
date Jul 26 2006 dfrq      199.972
solvent CDCl3      dn       H1
file     exp      dpwr     39
ACQUISITION    dof       0
sfrq      50.288  dm       nny
tn         C13     dmm      w
at         1.498  dmf     10128
np         37440  PROCESSING
sw         12500.0 lb       1.00
fb         7000  wtfile
bs         16   proc      ft
tpwr      55   fn       not used
pw         8.7
d1         0   werr
tof        0   wexp
nt         1e+09 wbs
ct         3040 wnt
alock      n
gain      not used
          FLAGS
il         n
in         n
dp         y
DISPLAY
sp        -272.5
wp        10491.5
vs         49
sc         9
wc         250
hzmm      41.97
is         500.00
rf1       5243.5
rfp       3874.6
th         7
ins       100.000
nm no ph

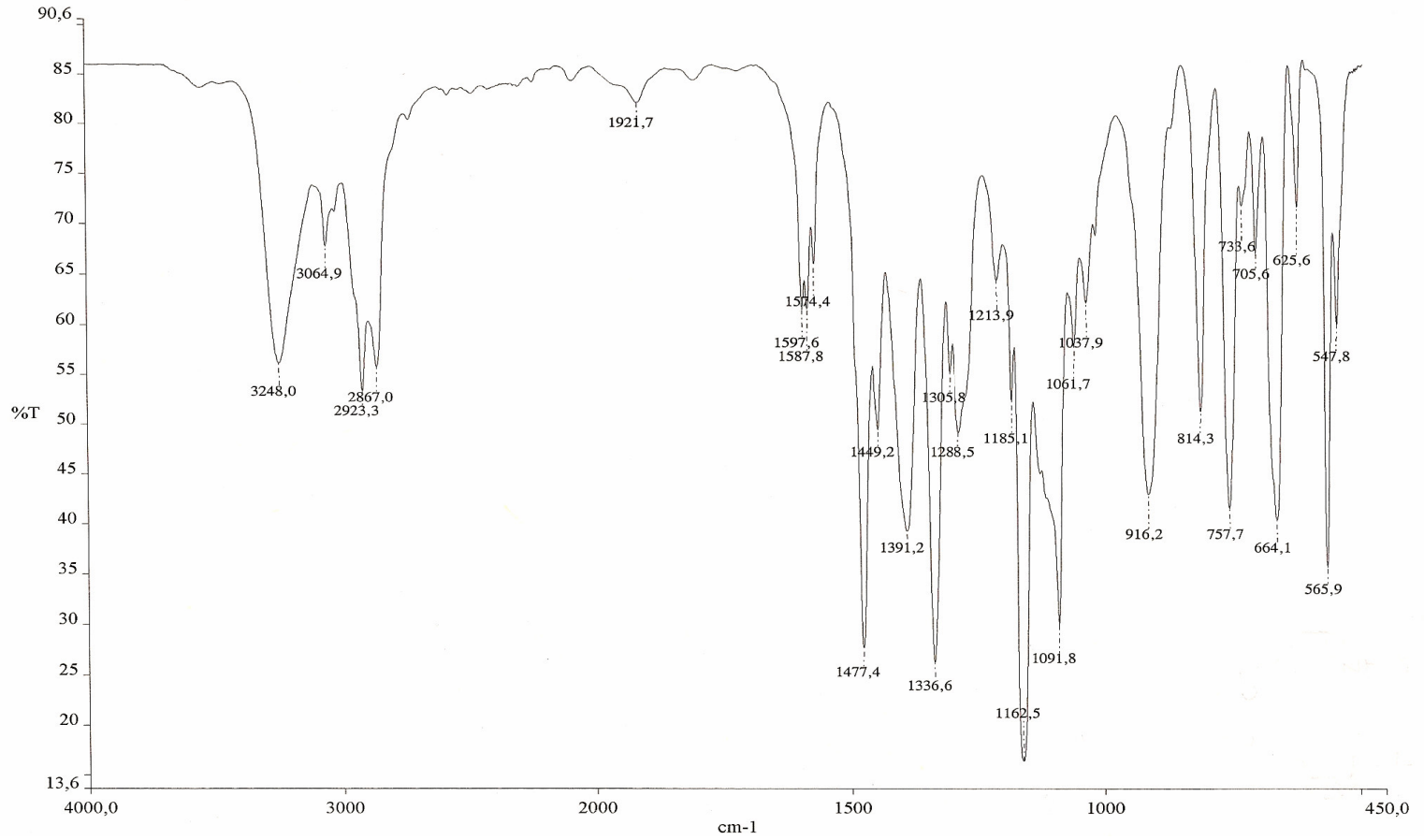
```



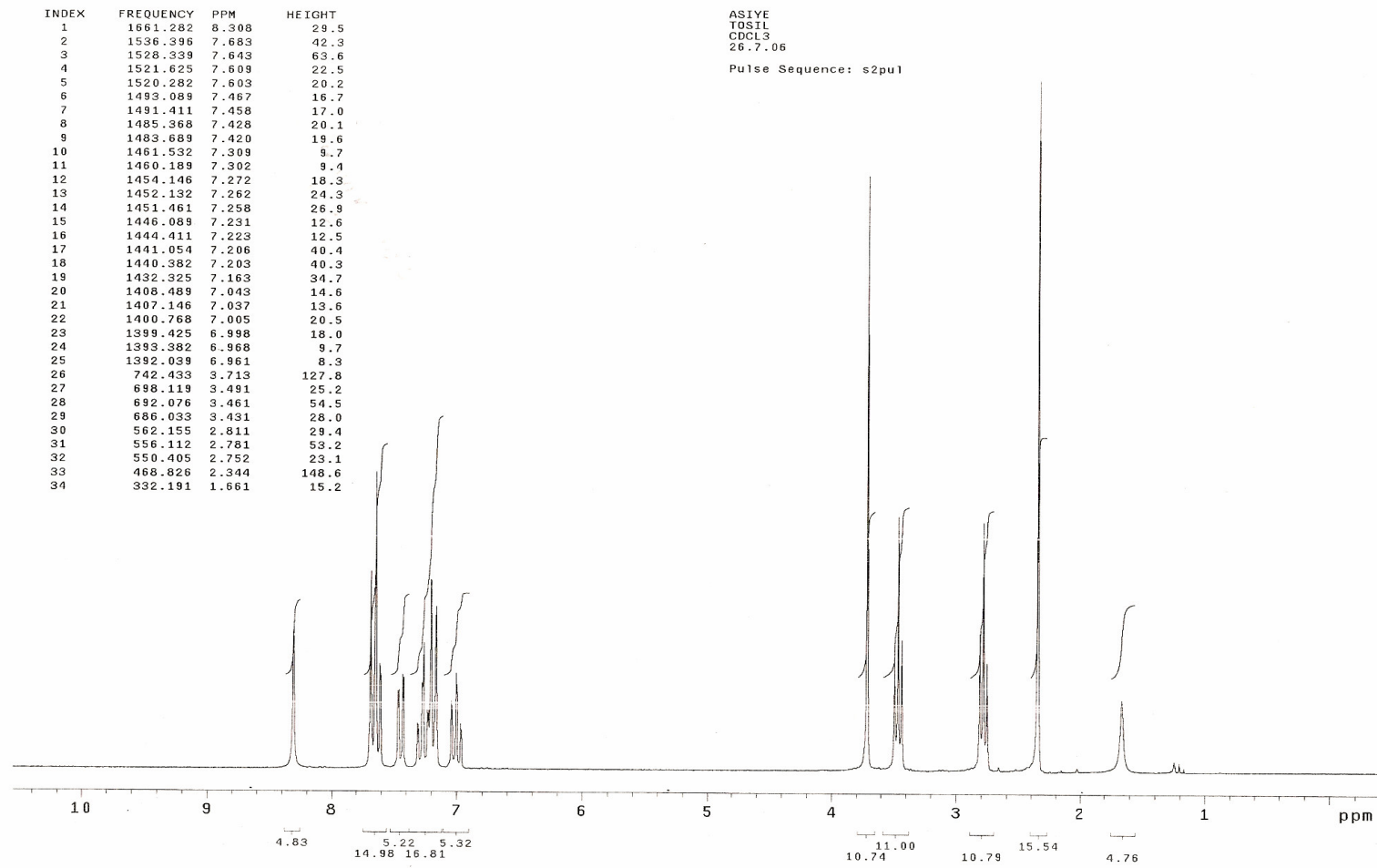
Ek 3. (5) bileşinin ¹³C-NMR spektrumu



Ek 4. (5) bileşinin MS spektrumu



Ek 5. (6) bileşğinin IR spektrumu



Ek 6. (6) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu

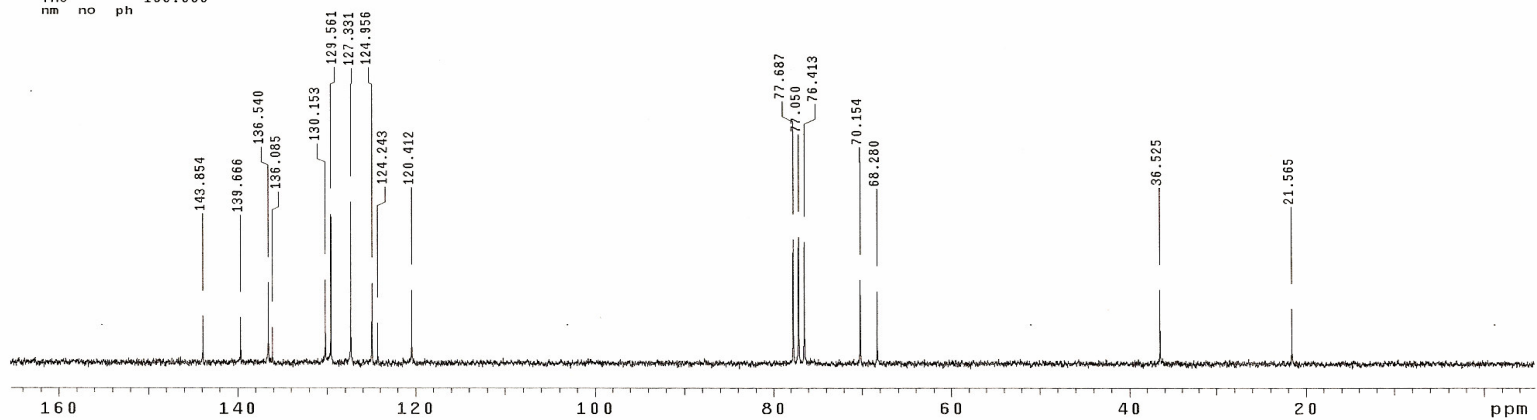
ASIYE
TOSIL
CDCL3
26.7.06

exp2 std13c

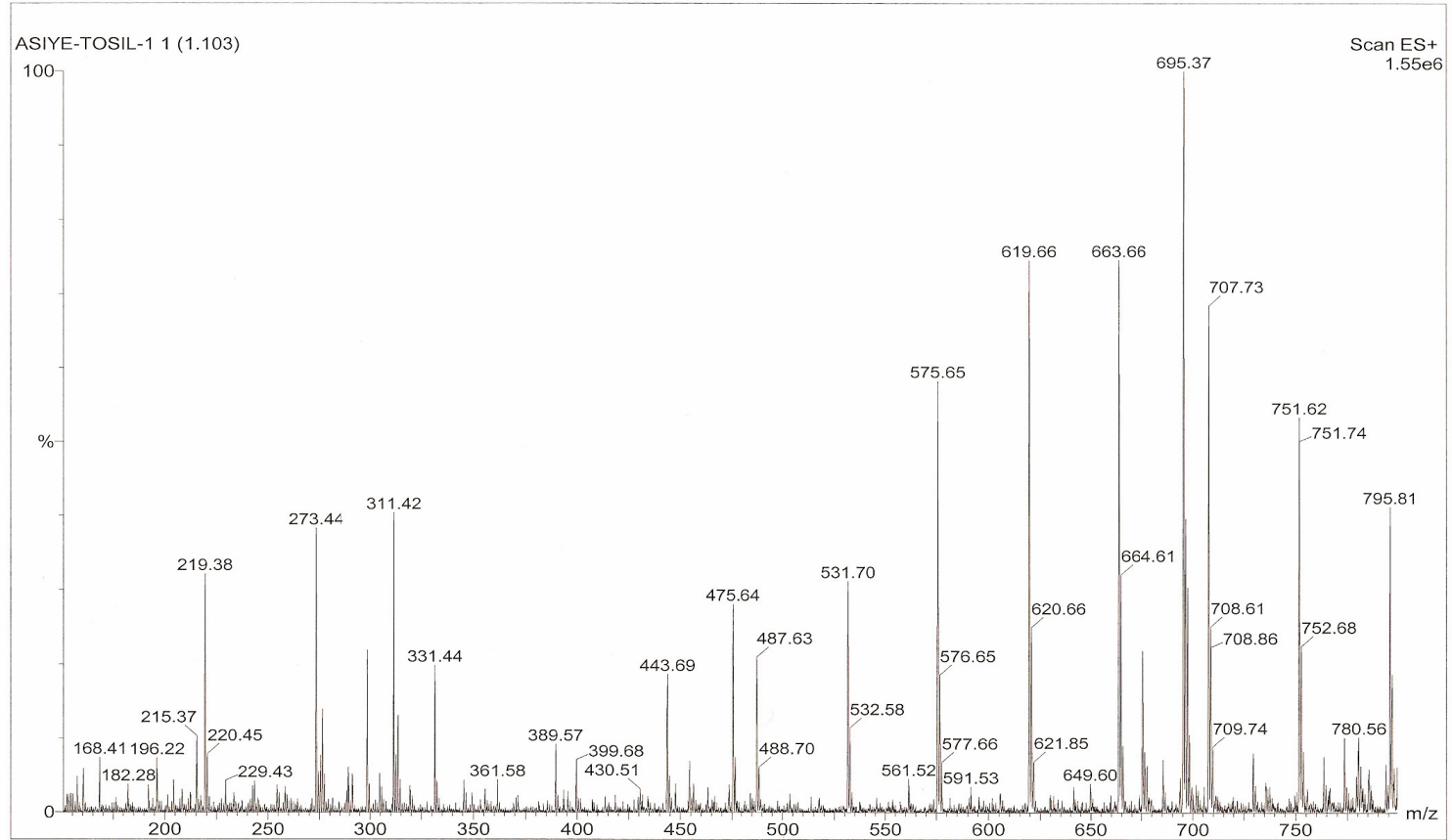
```

SAMPLE
date Jul 26 2006 dfrq DEC. & VT 199.972
solvent CDC13 dn H1
file exp dpwr 39
ACQUISITION dof 0
sfrq 50.288 dm nny
tn C13 dmm w
at 1.498 dmf 10128
np 37440 PROCESSING
sw 12500.0 lb 1.00
fb 7000 wtfile
bs 16 proc ft
tpwr 55 fn not used
pw 8.7
d1 0 werr
tof 0 wexp
nt 1e+09 wbs
ct 1968 wnt
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -287.4
wp 8602.0
vs 32
sc 0
wc 250
hzmm 34.41
is 500.00
rf1 5242.7
rfp 3874.6
th 4
ins 100.000
nm no ph

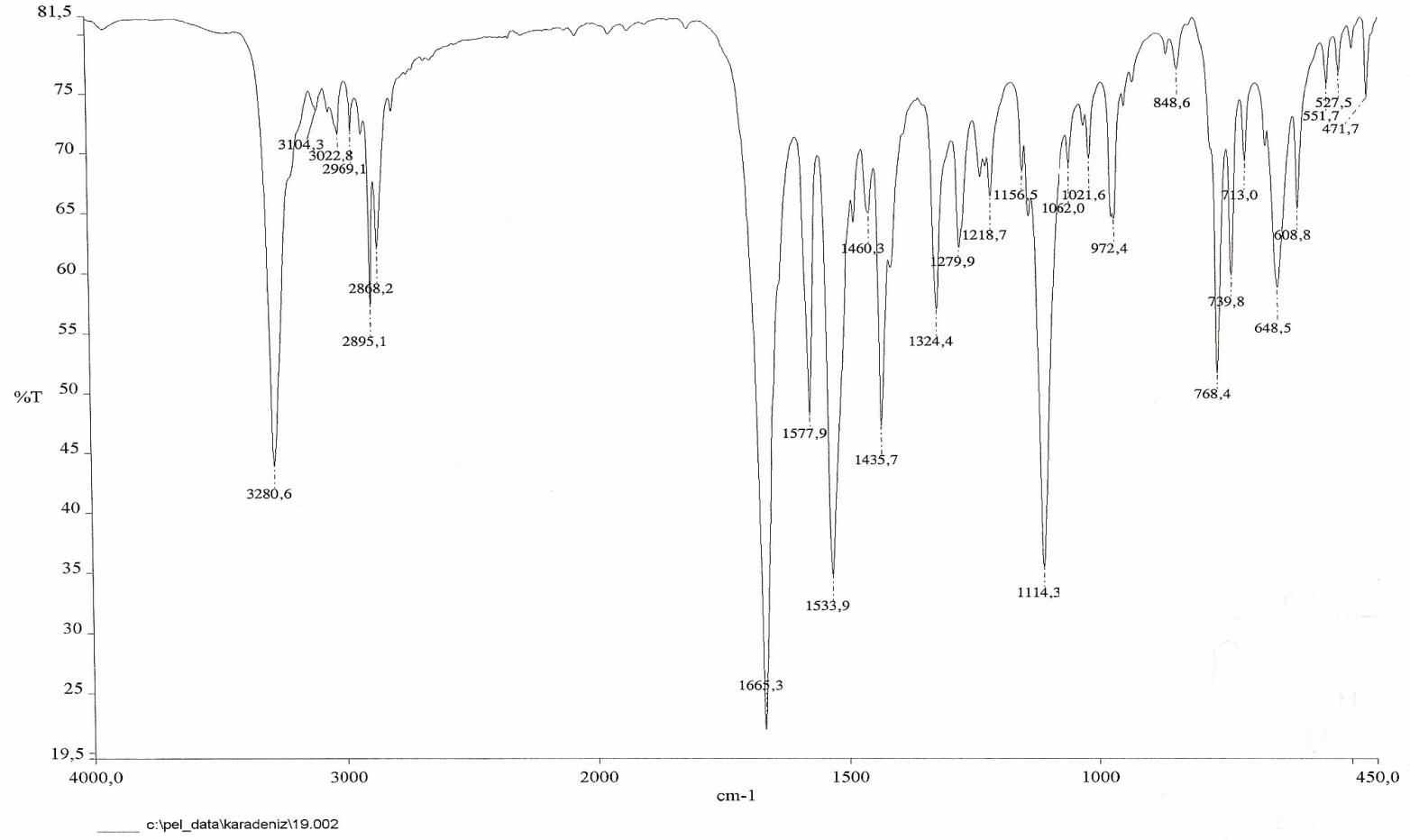
```



Ek 7. (6) bileşğinin ¹³C-NMR spektrumu



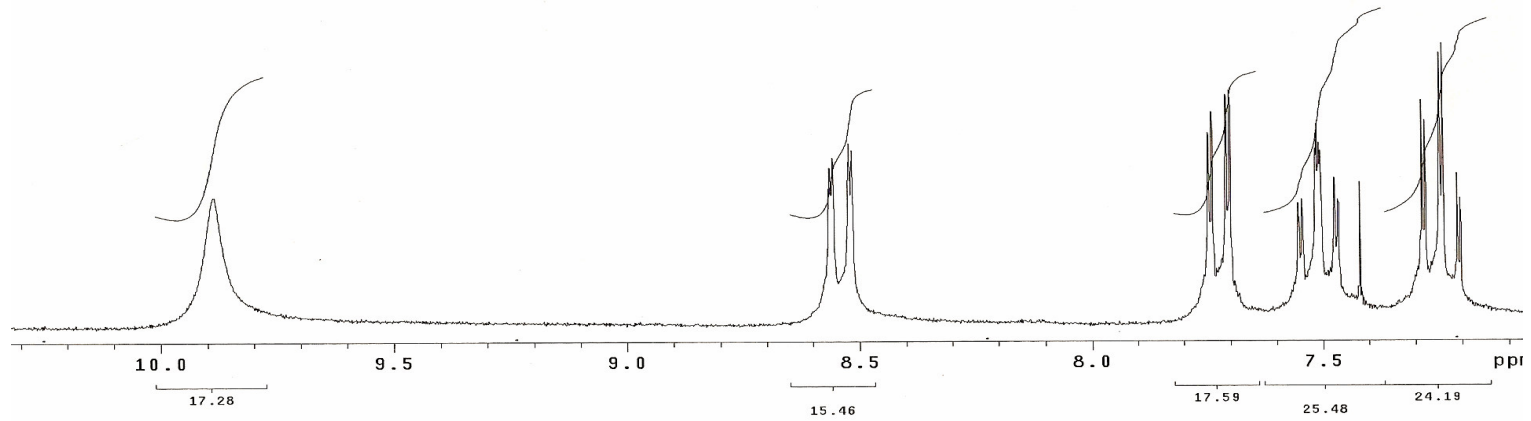
Ek 8. (6) bileşinin MS spektrumu



Ek 9. (7) bileşğinin IR spektrumu

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1976.603	9.884	23.4
2	1977.275	9.888	23.4
3	1712.706	8.565	29.0
4	1711.363	8.558	30.9
5	1704.312	8.523	33.7
6	1702.969	8.516	32.3
7	1549.197	7.747	35.7
8	1547.518	7.739	39.7
9	1545.503	7.729	9.2
10	1543.153	7.717	11.2
11	1541.474	7.708	43.1
12	1539.796	7.700	43.9
13	1537.781	7.690	6.8
14	1510.586	7.554	22.0
15	1508.907	7.546	22.7
16	1503.199	7.517	32.6
17	1502.528	7.514	37.3
18	1501.520	7.509	33.7
19	1500.849	7.505	32.2
20	1497.491	7.488	8.7
21	1496.484	7.483	9.3
22	1494.806	7.475	26.8
23	1493.127	7.467	22.6
24	1483.726	7.420	26.0
25	1483.054	7.416	5.5
26	1456.866	7.285	41.9
27	1455.523	7.279	38.0
28	1449.144	7.247	51.2
29	1447.801	7.240	53.0
30	1441.757	7.210	27.6
31	1440.414	7.203	22.8

H. KANTEKIN
 ASETILLI
 CDCL3
 4.5.05
 Pulse Sequence: s2pu1



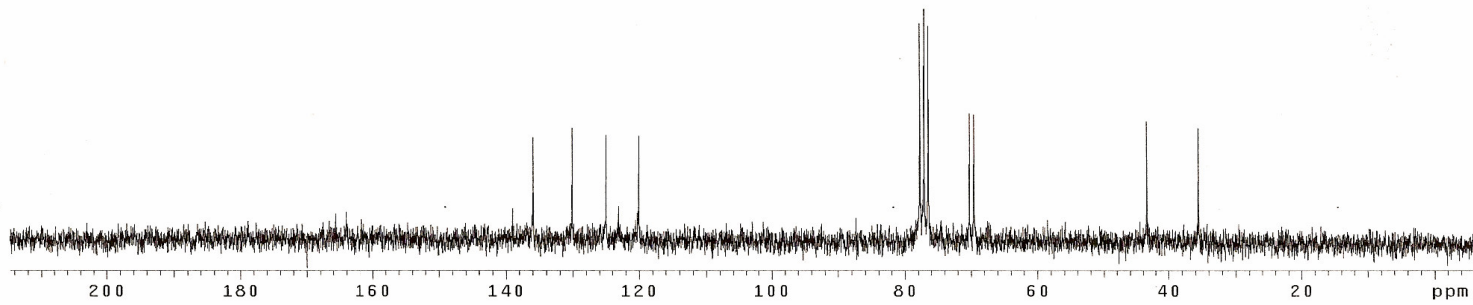
Ek 10. (7) b,leşiginin ¹H-NMR spektrumu

ASLIGUL
KLORLU
CDCl3
3.4.06

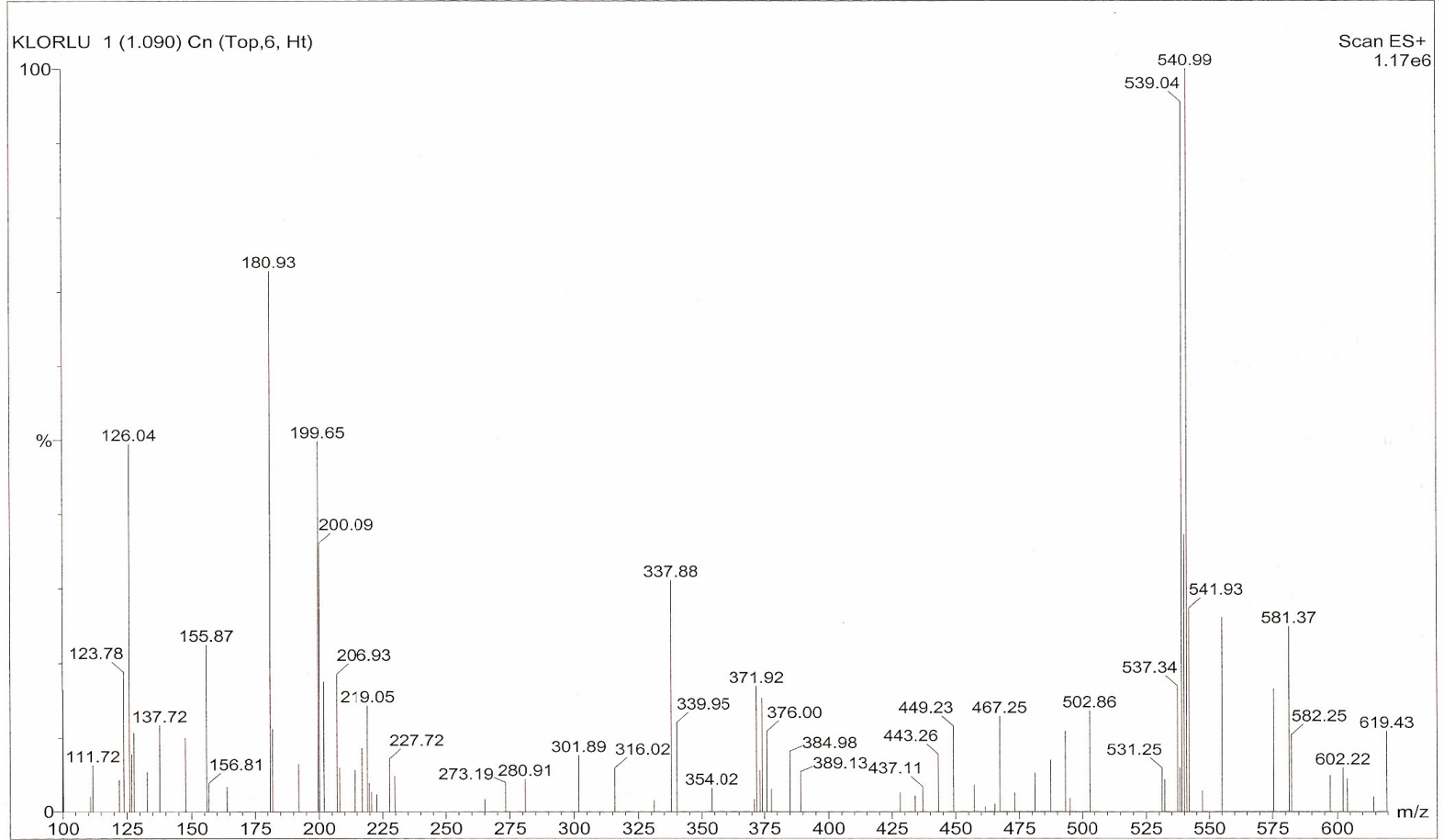
exp5 std13c

```

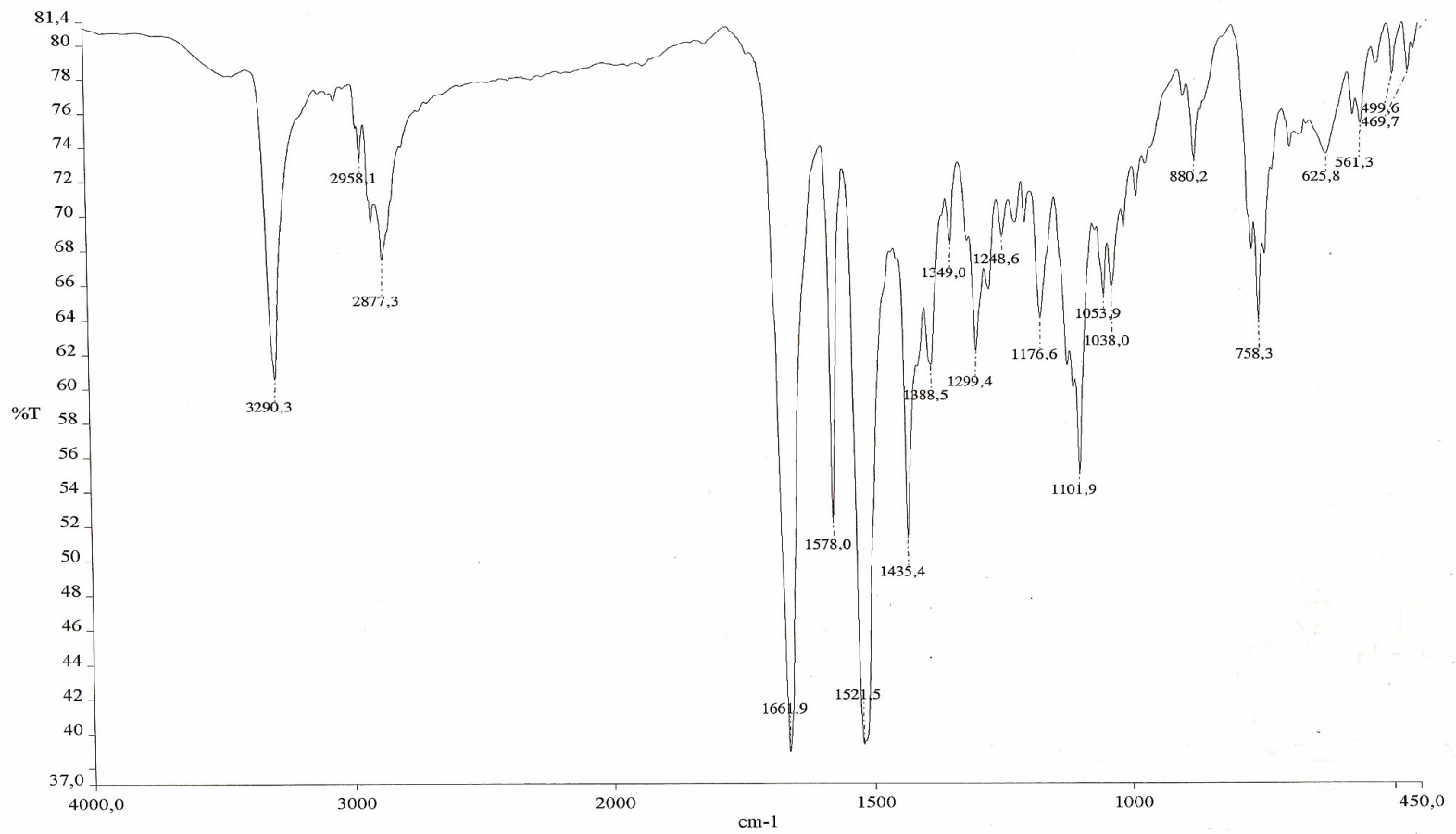
SAMPLE          DEC. & VT
date  Apr 3 2006  dfrq      199.972
solvent CDC13     dn        H1
file      exp    dpwr      39
ACQUISITION    dof        0
sfrq      50.288  dm        nny
tn         C13    dmm        w
at         1.498  dmf      10128
np      37440    PROCESSING
sw      12500.0  lb        1.00
fb         7000  wtfile
bs         16    proc        ft
tpwr      55    fn        not used
pw         8.7
d1         0    werr
tof        0    wexp
nt      1e+09  wbs
ct      1856  wnt
alock      n
gain      not used
        FLAGS      n
il         n
in         n
dp         Y
DISPLAY
sp      -306.8
wp      11103.4
vs         46
sc         0
wc         250
hzmm      44.41
is         500.00
rf1      5243.1
rfp      3874.6
th         6
ins      100.000
nm no ph
```



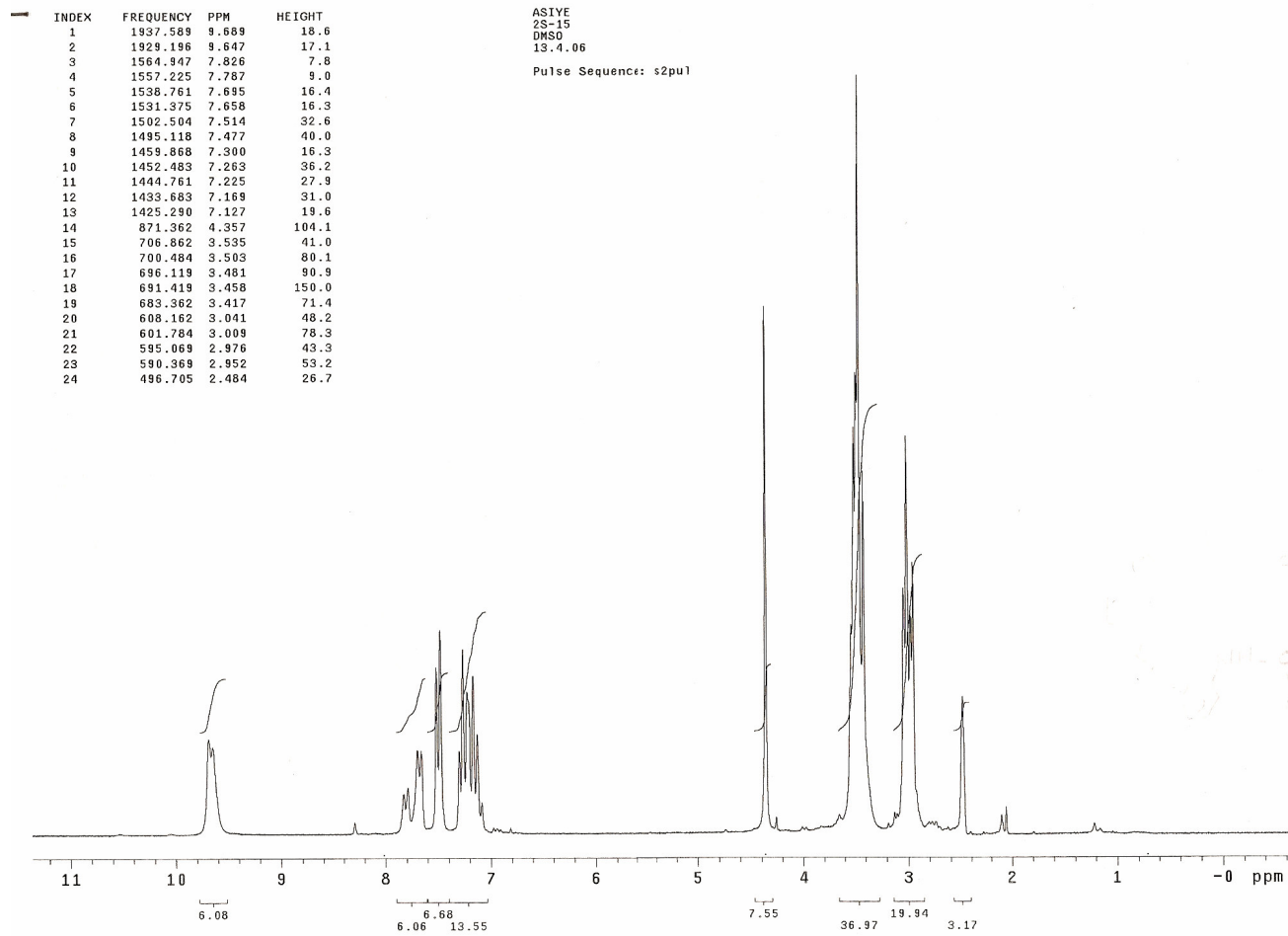
Ek 11. (7) bileşğinin ¹³C-NMR spektrumu



Ek 12. (7) bileşğinin MS spektrumu



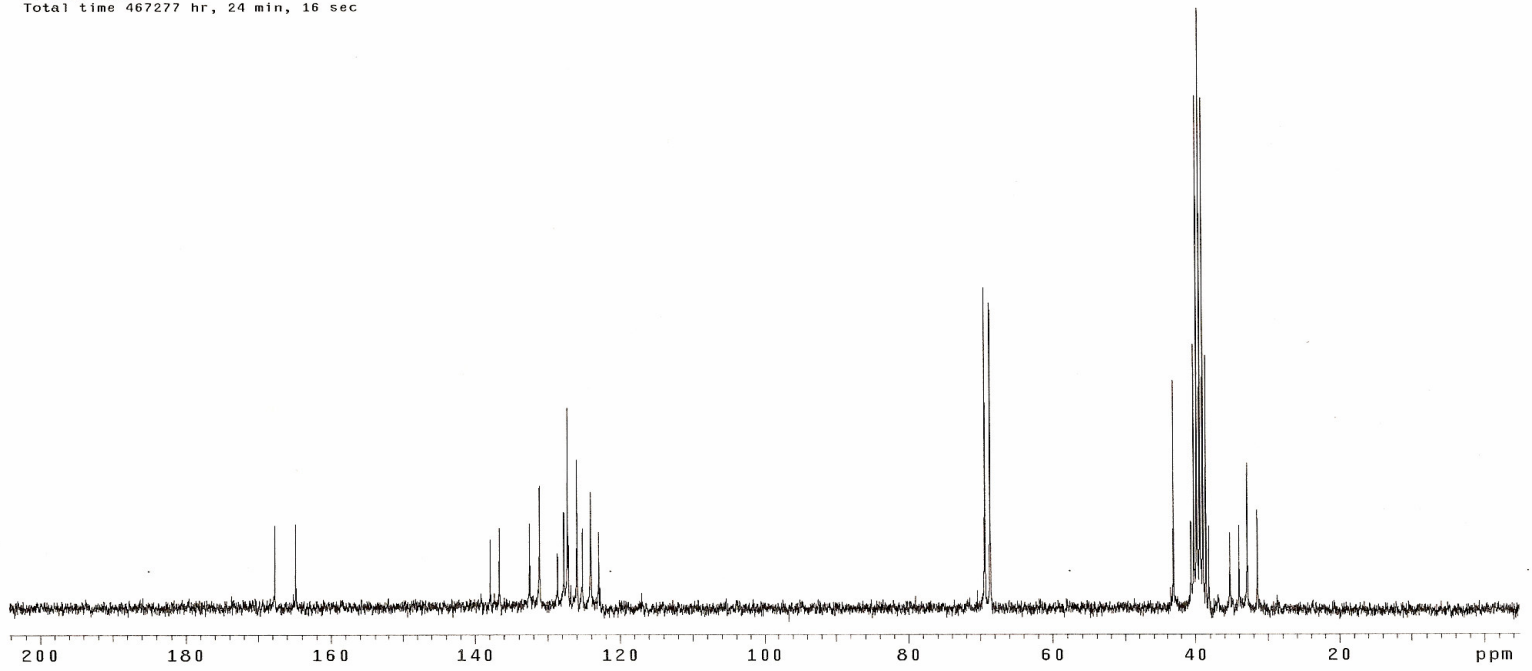
Ek 13. (8) bileşğinin IR spektrumu



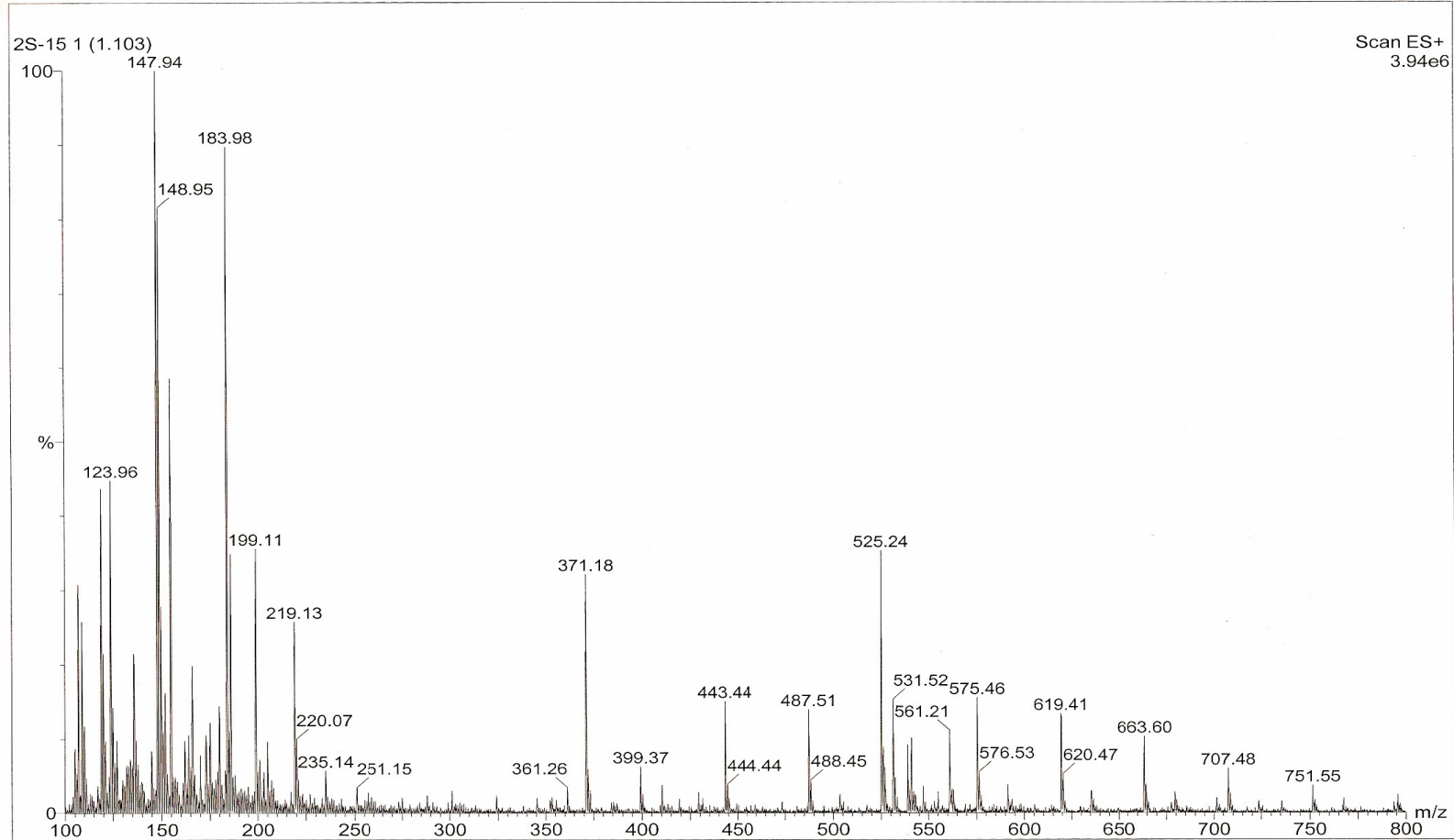
Ek 14. (8) bileşinin ^1H -NMR spektrumu

ASIYE
2S-15
DMSO
26.4.06

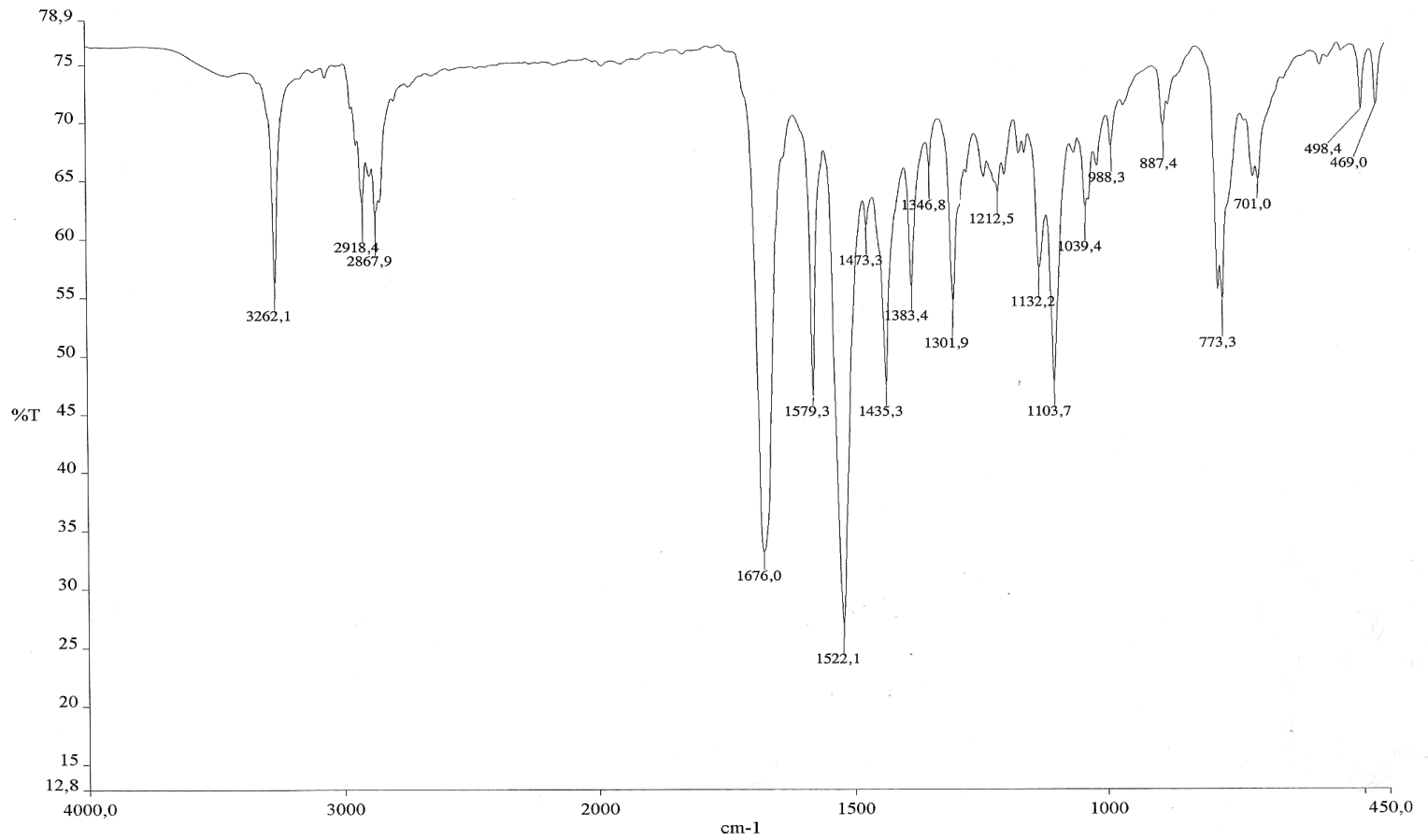
Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: DMSO
Ambient temperature
Mercury-200 "ktu98tr"
PULSE SEQUENCE
Pulse 60.0 degrees
Acq. time 1.498 sec
Width 12500.0 Hz
3616 repetitions
OBSERVE C13, 50.2830366 MHz
DECOUPLE H1, 199.9730476 MHz
Power 39 dB
on during acquisition
off during delay
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 467277 hr, 24 min, 16 sec



Ek 15. (8) bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu

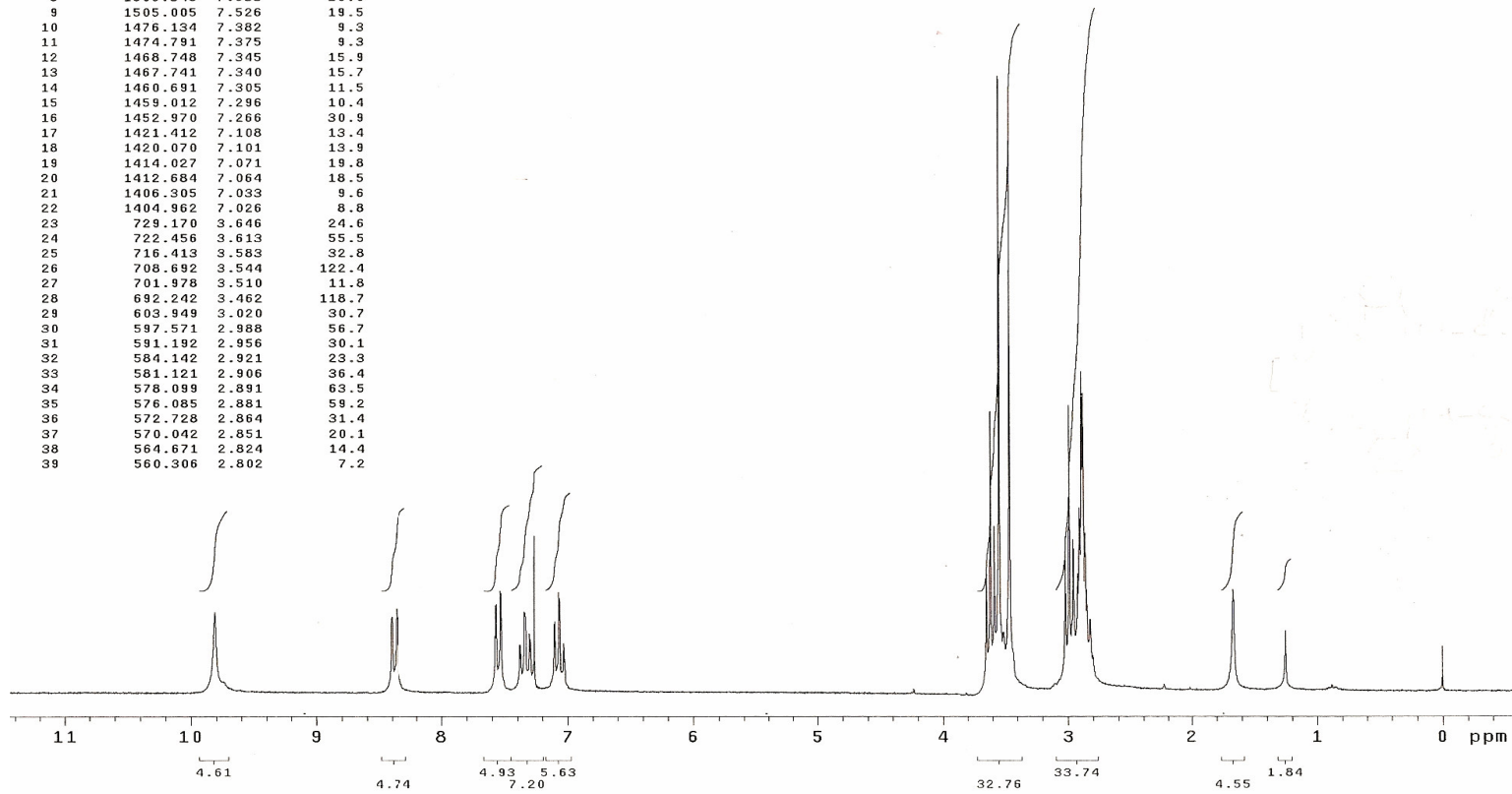


Ek 16. (8) bileşğinin MS spektrumu



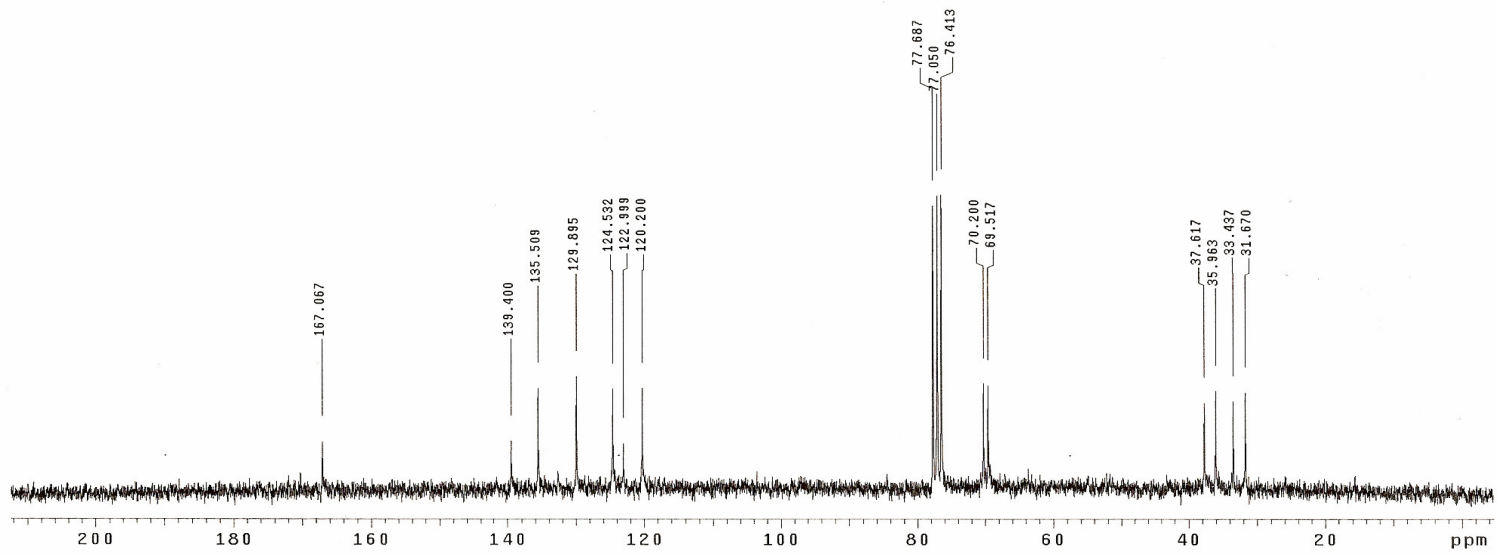
Ek 17. (9) bileşinin IR spektrumu

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1961.912	9.811	15.8	40	333.364	1.68	20.3
2	1880.248	8.402	14.8	41	250.443	1.22	12.1
3	1679.241	8.397	14.8	42	0.000	0.000	9.0
4	1672.191	8.362	16.5				
5	1671.184	8.357	15.2				
6	1514.069	7.571	17.1				
7	1512.727	7.565	17.3				
8	1506.348	7.533	20.0				
9	1505.005	7.526	19.5				
10	1476.134	7.382	9.3				
11	1474.791	7.375	9.3				
12	1468.748	7.345	15.9				
13	1467.741	7.340	15.7				
14	1460.691	7.305	11.5				
15	1459.012	7.296	10.4				
16	1452.970	7.266	30.9				
17	1421.412	7.108	13.4				
18	1420.070	7.101	13.9				
19	1414.027	7.071	19.8				
20	1412.684	7.064	18.5				
21	1406.305	7.033	9.6				
22	1404.962	7.026	9.8				
23	729.170	3.646	24.6				
24	722.456	3.613	55.5				
25	716.413	3.583	32.8				
26	708.692	3.544	122.4				
27	701.978	3.510	11.8				
28	692.242	3.462	118.7				
29	603.949	3.020	30.7				
30	597.571	2.988	56.7				
31	591.192	2.956	30.1				
32	584.142	2.921	23.3				
33	581.121	2.906	36.4				
34	578.099	2.891	63.5				
35	576.085	2.881	59.2				
36	572.728	2.864	31.4				
37	570.042	2.851	20.1				
38	564.671	2.824	14.4				
39	560.306	2.802	7.2				

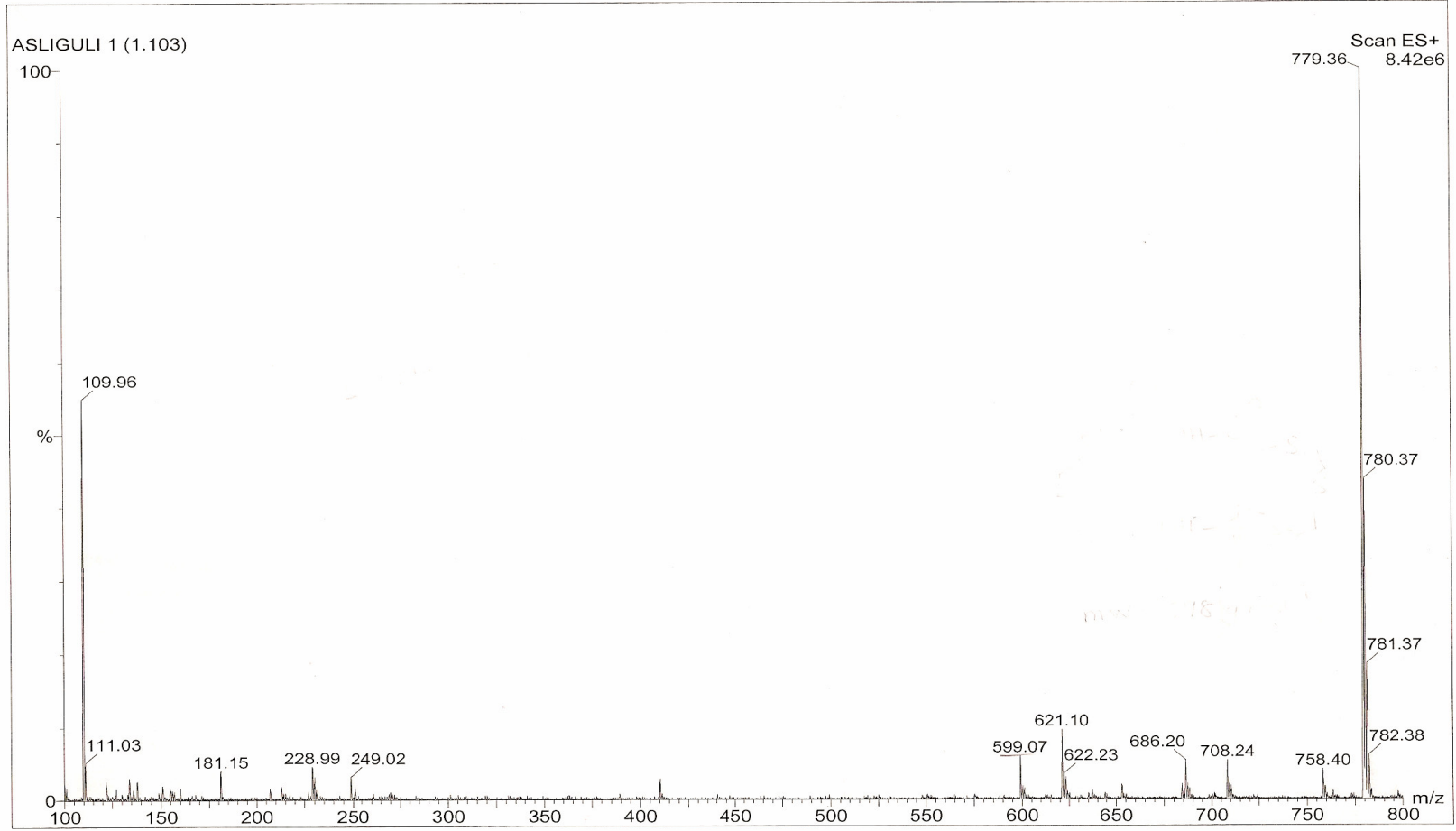


Ek 18. (9) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu

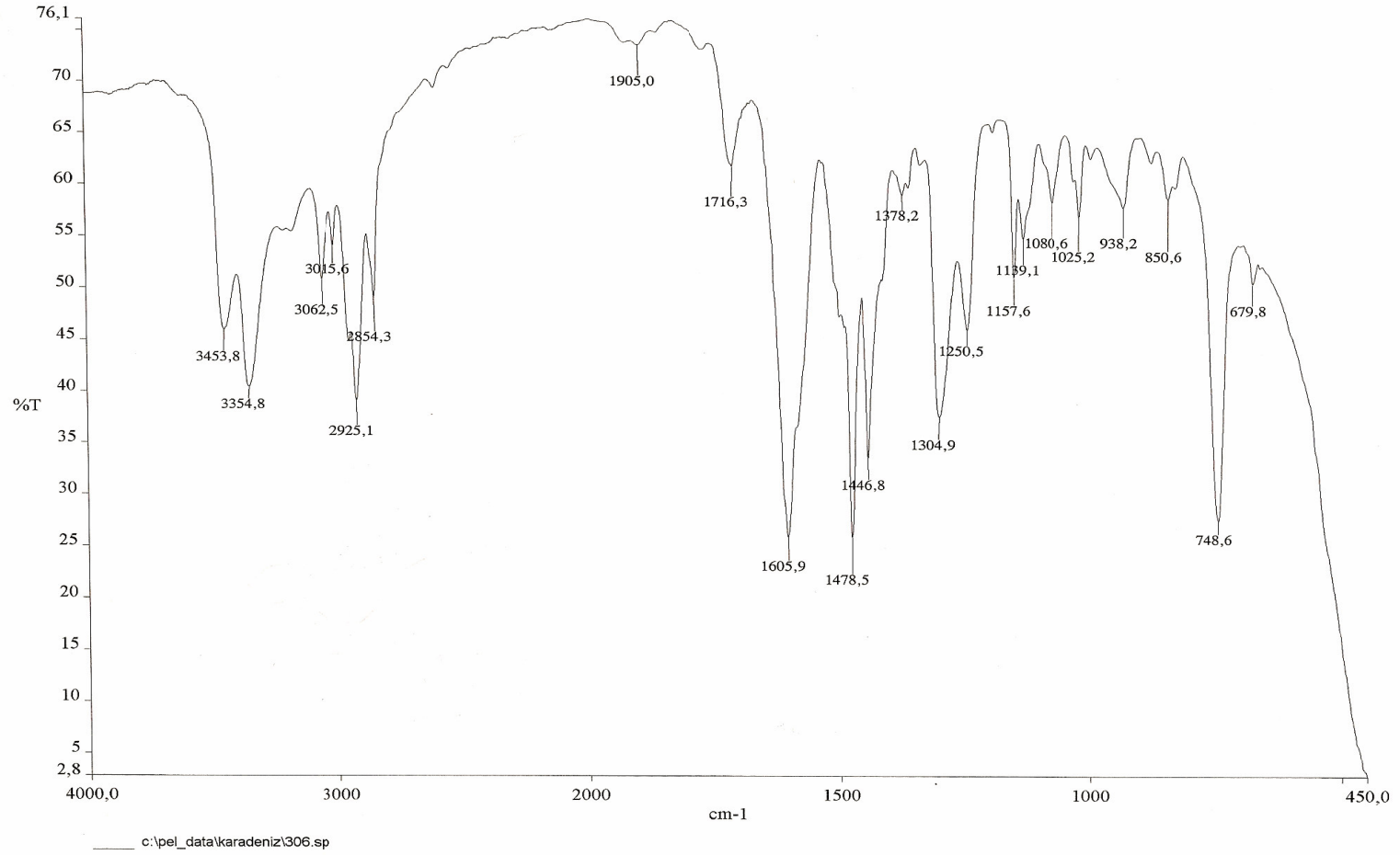
CDCL₃
28.4.06
Pulse Sequence: s2pu1



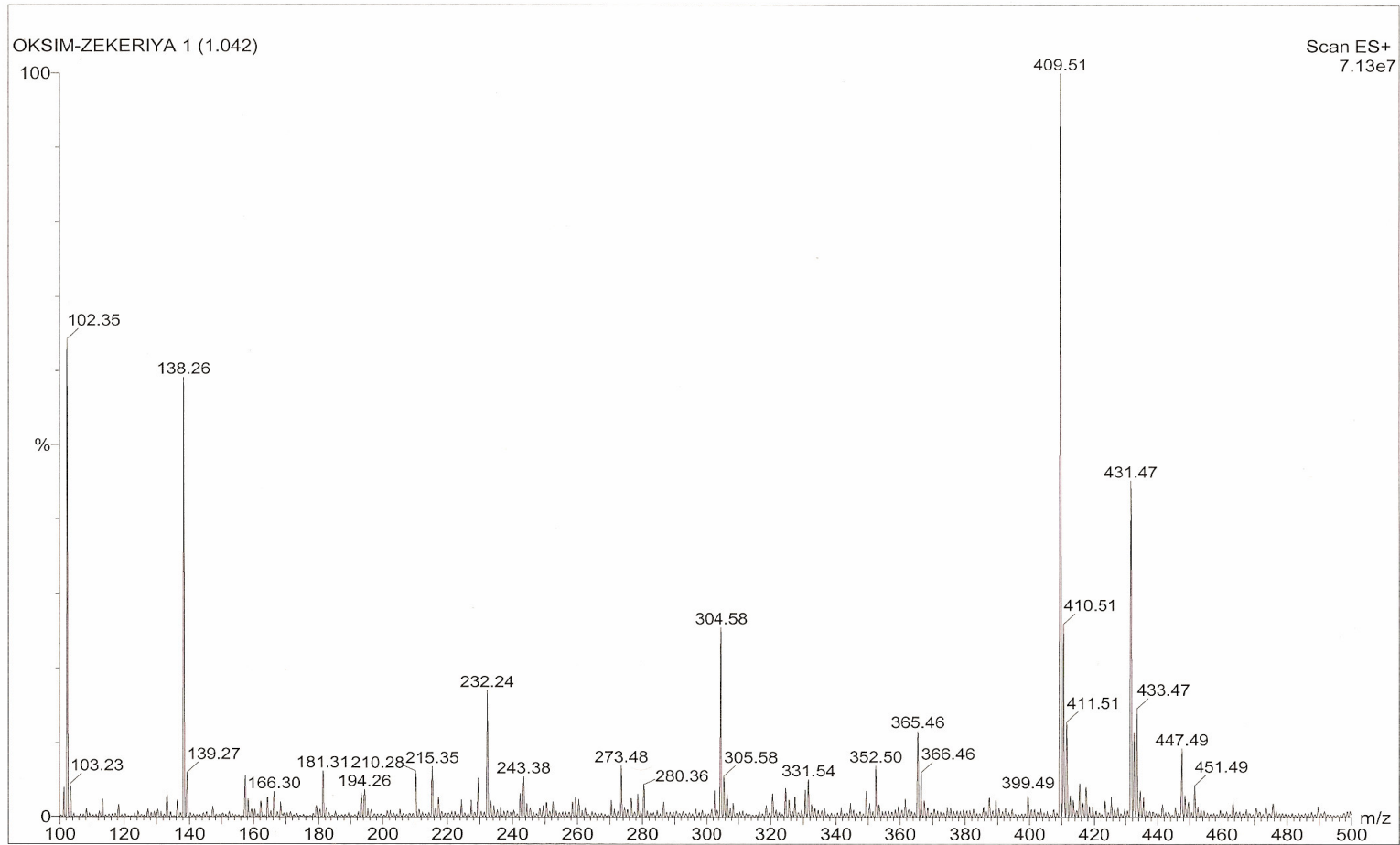
Ek 19. (9) bileşinin ¹³C-NMR spektrumu



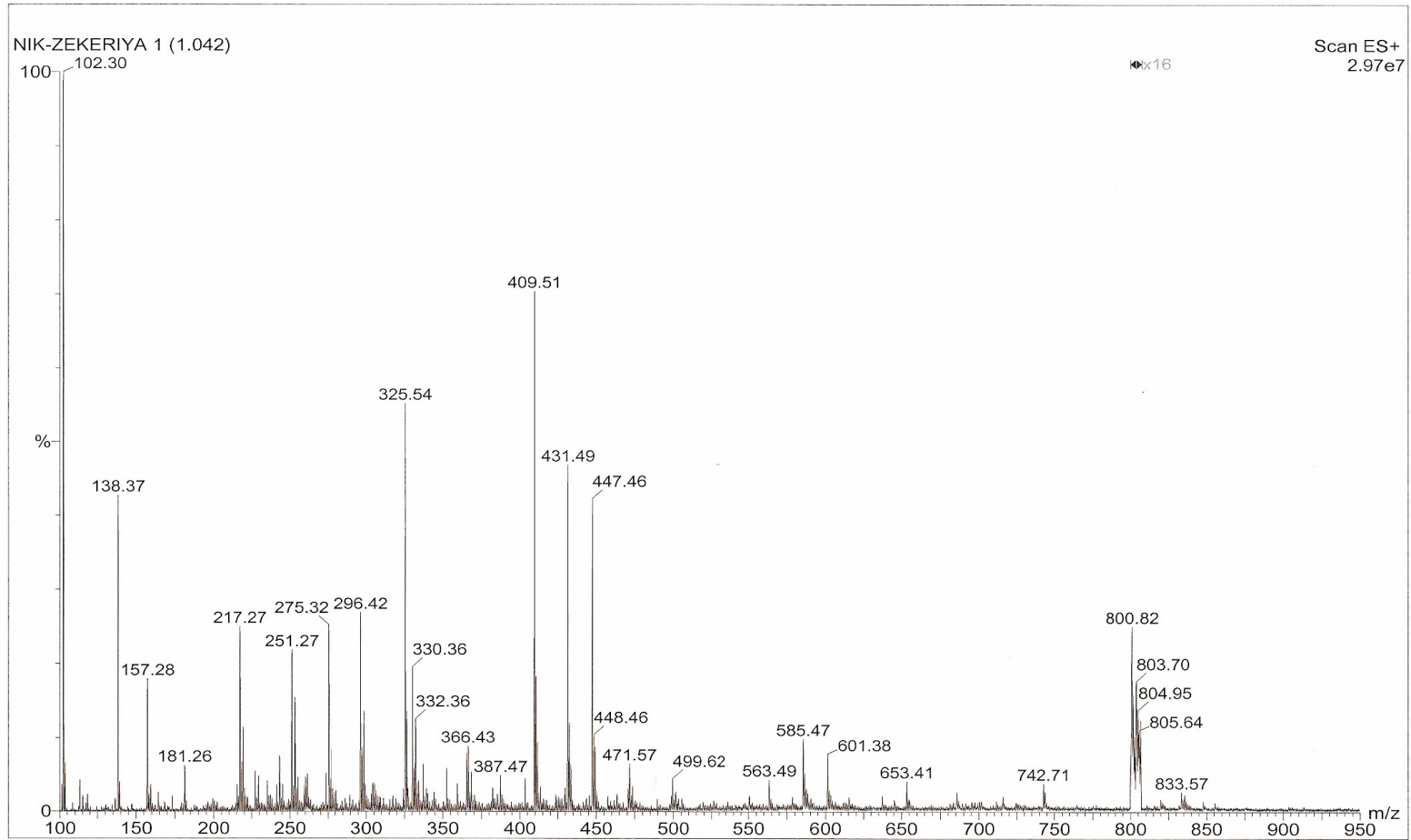
Ek 20. (9) bileşğinin MS spektrumu



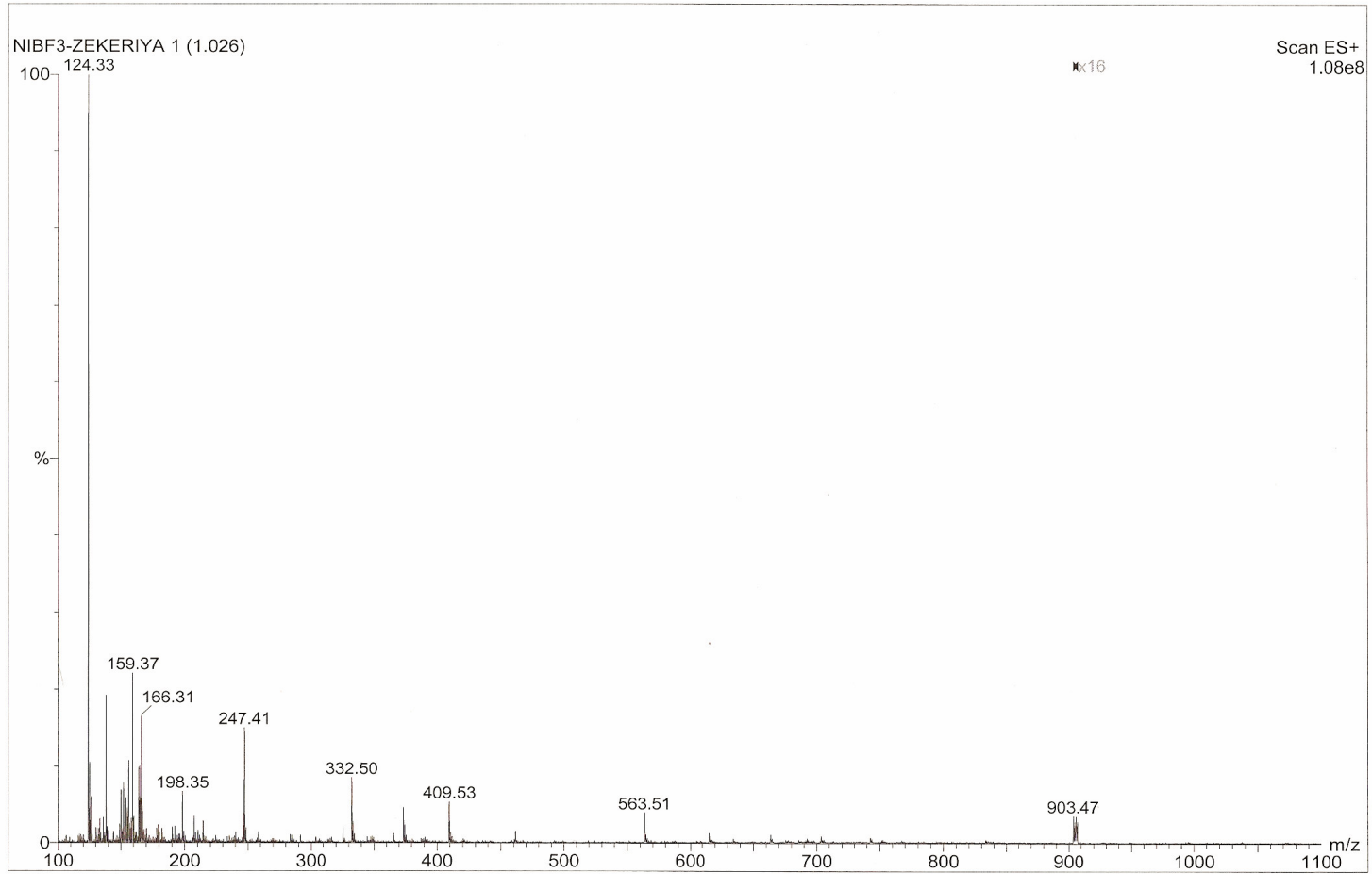
Ek 21. (10) bileşğinin IR spektrumu



Ek 22. (10) bileşğinin MS spektrumu



Ek 23. (11) bileşinin MS spektrumu



Ek 24. (11) bileşinin MS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini burada tamamladı. 1999-2000 eğitim öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'ne girdi. 2004 Haziran döneminde bu bölümden "Kimyager" ünvanı ile mezun oldu. 2004-2005 eğitim öğretim yılı Bahar döneminde Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı'nda Yüksek Lisans'a başladı.

Yabancı dili İngilizcedir.