

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**MAKROBİSİKLİK GRUP İÇEREN YENİ BİR (E,E)-DİOKSİM, KOMPLEKS  
BİLEŞİMLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**Gülsev DİLBER**

**EKİM-2009**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**MAKROBİSİKLIK GRUP İÇEREN YENİ BİR (E,E)-DİOKSİM, KOMPLEKS  
BİLEŞİMLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

**Gülsev DİLBER**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Doktor (Kimya)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :25.09.2009  
Tezin Savunma Tarihi :16.10.2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Eşref TAŞ**

**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU**

**Trabzon 2009**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır ve KTÜ Araştırma Fonu (Proje No: 2006,111,002.1) tarafından desteklenmiştir.

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 7 tane yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapıları, çeşitli spektroskopik ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Doktora tez çalışmam ve tüm akademik çalışmalarımda çalışma imkanlarımdan,engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e yardımları ve çalışma boyunca göstermiş olduğu manevi desteği için en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince gerek laboratuvar imkanlarımdan, gerekse bilgi ve tecrübelerinden her daim yararlandığım hocam Sayın Prof. Dr. Nurettin YAYLI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Tez izleme jürisi üyelerinden Sayın Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK ve Sayın Prof. Dr. Ekrem YANMAZ'a doktora tez izleme raporlarımın incelenmesi ve değerlendirilmesindeki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tezimin yazım aşamasında ve laboratuvar çalışmalarımındaki yardımları ve bana göstermiş oldukları destek için arkadaşlarım Doktora öğrencisi Asiye NAS, Öğr. Gör. Elif ÇELENK KAYA ve Arş.Gör. Tayyibe Beyza CANSU'ya ve tüm Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

<sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumlarının alımında yardımları olan Sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Miraç Nedim MISIR'a , Kütle ve Elementel analizinde sonuçlarımın alınmasında yardımları bulunan Arş.Gör. Ahmet YAŞAR'a teşekkür ederim.

Akademik hayata başlamam konusunda beni yönlendiren, hayatım boyunca her konuda beni destekleyen merhum babama, sevgili anneme ve ailemin diğer bütün fertlerine en derin sevgi ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

Gülsev DİLBER  
Trabzon 2009

## İÇİNDEKİLER

|  | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| ÖNSÖZ.....   | II              |
| İÇİNDEKİLER.....   | III             |
| ÖZET.....  | VII             |
| SUMMARY.....   | VIII            |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | IX              |
| TABLolar DİZİNİ.....   | XII             |
| SEMBOLLER DİZİNİ.....  | XIII            |
| 1. GENEL BİLGİLER.....   | 1               |
| 1.1. Giriş.....  | 1               |
| 1.2. Makrosiklik Bileşikler.....   | 2               |
| 1.3. Taç Eterler.....  | 4               |
| 1.3.1. Taç Eterlerin Adlandırılması.....                                   | 6               |
| 1.3.2. Taç Eterlerin Özellikleri.....                                      | 6               |
| 1.3.3. Taç Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri.....                        | 7               |
| 1.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler.....                                   | 8               |
| 1.4.1. Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler.....                    | 8               |
| 1.4.2. Azot-Kükürt Karışık Donörlü Makrosiklikler.....                     | 9               |
| 1.4.3. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler.....             | 10              |
| 1.4.4. Oksijen-Kükürt Karışık Donörlü Makrosiklikler.....                  | 11              |
| 1.5. Kriptandlar.....  | 12              |
| 1.5.1. Kriptandların Adlandırılması.....                                   | 13              |
| 1.5.2. Kriptat Etki.....   | 15              |
| 1.5.3. Kriptand Kompleksleri.....  | 15              |
| 1.5.4. Kriptandların Eldesi.....   | 16              |
| 1.5.4.1. Tetralaktam ile Ditosilat Türevlerinin Reaksiyonundan Eldesi..... | 16              |
| 1.5.4.2. Diazapoliokzamakrosiklilerden Eldesi.....                         | 17              |
| 1.5.4.3. Taç Eterlerden Eldesi.....  | 17              |
| 1.6. Makrosiklik Polieterler.....  | 18              |
| 1.6.1. Küresel Makrotrisiklik Polieterler.....                             | 18              |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 1.6.1.1. | Küresel Makrotristiklik Polieterlerin Sentez Yöntemleri .....            | 19 |
| 1.6.2.   | Silindirik Makrotristiklik Polieterler .....                             | 20 |
| 1.6.2.1. | Silindirik Makrotristiklik Polieterlerin Sentez Yöntemleri .....         | 21 |
| 1.7.     | Oksimler .....   | 22 |
| 1.7.1.   | Oksimlerin Adlandırılması .....  | 23 |
| 1.7.2.   | Oksimlerin Özellikleri .....   | 24 |
| 1.7.3.   | Oksimlerin Eldesi .....  | 26 |
| 1.7.3.1. | Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan .....             | 26 |
| 1.7.3.2. | Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla .....                                    | 26 |
| 1.7.3.3. | Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan: .....                     | 26 |
| 1.7.3.4. | Nitrosolama Metodu .....   | 27 |
| 1.7.3.5. | Kloralhidrat ve Hidroksilamin Hidroklorürden .....                       | 27 |
| 1.7.3.6. | Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden .....                     | 27 |
| 1.7.3.7. | Budish Reaksiyonu: Metal Varlığında Oksidatif Nitrolama Yöntemiyle ..... | 28 |
| 1.7.3.8. | Primer Aminlerin Yükseltgenmesi Reaksiyonundan .....                     | 28 |
| 1.7.4.   | Oksimlerin Reaksiyonları .....   | 29 |
| 1.7.4.1. | Oksimlerin İndirgenmesi .....  | 29 |
| 1.7.4.2. | Oksimlerin Yükseltgenmesi .....  | 29 |
| 1.7.4.3. | Isı ve Işık Etkisi ile Reaksiyonları .....                               | 29 |
| 1.7.4.4. | Asitlerle Reaksiyonu .....   | 30 |
| 1.7.4.5. | Süstitüsyon Reaksiyonları .....  | 30 |
| 1.7.4.6. | Diklorometanla Kondenzasyon Reaksiyonları .....                          | 31 |
| 1.7.4.7. | Oksimlerin Katılım Reaksiyonları .....                                   | 31 |
| 1.7.5.   | Oksimlerin Kullanım Alanları .....                                       | 33 |
| 1.7.6.   | Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri .....                               | 35 |
| 1.7.7.   | Oksim Kompleksleri .....   | 37 |
| 1.7.8.   | Oksimlerle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar .....                          | 41 |
| 2.       | YAPILAN ÇALIŞMALAR .....   | 49 |
| 2.1.     | Kullanılan Cihazlar .....  | 49 |
| 2.2.     | Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler .....                         | 49 |
| 2.3.     | Başlangıç Maddelerinin Sentezi .....                                     | 49 |
| 2.3.1.   | 1,2- Bis(2-hidroksietoksi) Benzen Sentezi .....                          | 49 |
| 2.3.2.   | 1,2- Bis(2-kloroetoksi) Benzen Sentezi .....                             | 50 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 2.3.3. | 4-Nitro-1,2-bis(2-kloroetoksi) Benzen Sentezi .....  | 50 |
| 2.3.4. | 4- Nitro-1,2-bis(2-iyodoetoksi)-Benzen Sentezi.....  | 51 |
| 2.3.5. | Gliksim Sentezi .....  | 51 |
| 2.3.5. | (E,E)-Diklorgliksim Sentezi.....   | 52 |
| 2.3.6. | 1,4 –Bis (2'-formilfenil)-1,4-dioksabutan .....  | 52 |
| 2.3.7. | 3,4,:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioksasiklopentadecan-1,11-dien .....   | 52 |
| 2.3.8. | 6,7,8,9,10,11,17,18-oktahidro-5H-dibenzo[e,n][1,4]dioksa[8,12]-<br>diazasiklopentadesin .....  | 53 |
| 2.4.   | Orijinal Maddelerin Sentezi .....  | 53 |
| 2.4.1. | 19-nitro-6,7,15,16,23,24-hegzahidro-13H,26H-14,25-propanotribenzo-<br>[b,i,o][1,4,11,14,7,18]tetraokzadiazasikloikosin (1) Bileşğinin Sentezi.....   | 53 |
| 2.4.2. | 6,7,15,16,23,24-hegzahidro-13H,26H-14,25- propanotribenzo-<br>[b,i,o][1,4,11,14,7,18]-tetraokzadiazasikloikosin-19-amin (2) Bileşğinin<br>Sentezi .....  | 54 |
| 2.4.3. | N <sup>1</sup> ,N <sup>2</sup> -di-6,7,15,16,23,24-hegzahidro-13H,26H-14,25-propanotribenzo-<br>b,i,o][1,4,11,14,7,18]tetraokzadiazasikloikosin-19-yl-N <sup>1</sup> ,N <sup>2</sup> -<br>[dihidroksietandiimidamid [H <sub>2</sub> L] (3) Bileşğinin Sentezi..... | 55 |
| 2.4.4. | [Ni(LH) <sub>2</sub> ] Mononükleer (4) Kompleksinin Sentezi .....  | 57 |
| 2.4.5. | [Ni(LBF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (5)Kompleksinin Sentezi .....  | 58 |
| 2.4.6. | [Co(LH) <sub>2</sub> pyCl] Mononükleer Co(III) (6) Kompleksinin Sentezi .....  | 59 |
| 2.4.7. | [Cu(LH) <sub>2</sub> ] Cu(II) Mononükleer (7) Kompleksinin Sentezi .....   | 61 |
| 3.     | BULGULAR .....   | 62 |
| 4.     | SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....   | 65 |
| 5.     | ÖNERİLER .....   | 69 |
| 6.     | KAYNAKLAR .....  | 70 |
| 7.     | EKLER .....  | 82 |

## ÖZGEÇMİŞ

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, 6,7,8,9,10,11,17,18-oktahidro-5H-dibenzo[e,n][1,4]dioksa-[8,12]diazasiklopentadesin ve 4-Nitro-1,2-bis(2-iyodoetoksi) benzen başlangıç bileşikleri kullanılarak, 19-nitro-6,7,15,16,23,24-hegzahidro-13*H*,26*H*-14,25-propanotribenzo-[*b,i,o*]-[1,4,11,14,7,18]tetraokzadiazasikloikosin (1) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen makrobisiklik nitro bileşiğinin n-butanolda %100'lük hidrazinhidrat ve (%10'luk Pd/C) ile reaksiyonundan 6,7,15,16,23,24-hegzahidro-13*H*,26*H*-14,25-propanotribenzo[*b,i,o*]-[1,4,11,14,7,18]-tetraokzadiazasikloikosin 19-amin (2) bileşiği sentezlendi. N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-di-6,7,15,16,23,24-hexahydro-13*H*,26*H*-14,25-propanetribenzo-*b,i,o*][1,4,11,14,7,18]tetraoxadiazacycloicosine-19-yl-N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>- [dihidroksietandiimidamid] vic-dioksim (3), aromatik amin bileşiği (2)'nin diklormetan içerisinde diklorantiglioksim ve 1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile hazırlanan siyanojen-di-N-oksit ile -10 °C reaksiyonundan *vic*-dioksim bileşiği (3) sentezlendi. *vic*-Dioksimin NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ile reaksiyonlarından sırasıyla mononükleer (4), (6) ve (7) ile gösterilen Ni(II), Co(III) ve Cu(II) mononükleer bileşikleri sentezlendi. Mononükleer Ni(II) (4) kompleksinin asetonitrilde BF<sub>3</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O ile reaksiyonundan BF<sub>2</sub><sup>+</sup> köprülü mononükleer Ni(II) kompleksi (5) sentezlendi. Yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, kütle spektroskopik verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *vic*-Dioksim, Makrobisiklik Bileşik, Ligand, Mononükleer Kompleks, Konuk-Konak Bileşikleri.

## SUMMARY

### The Synthesis and Characterization of A New (E,E)-Dioxime, Its Complex Components Containing Macrobicyclic Group

In this work, 19-nitro-6,7,15,16,23,24-hexahydro-13*H*,26*H*-14,25-propanetribenzo-*[b,i,o]*[1,4,11,14,7,18]tetraoxadiazacycloicosine (**1**) was synthesized using 6,7,8,9,10,11,17,18-octahydro-5*H*-dibenzo[*e,n*][1,4]dioxo[8,12]diazacyclopentadesine and 4-nitro-1,2-bis(2-iodoethoxy)benzene as starting compounds. Macrobicyclic amine compound 6,7,15,16,23,24-hexahydro-13*H*,26*H*-14,25-propanotribenzo[*b,i,o*]-[1,4,11,14,7,18]-tetraoxadiazacycloicosine-19-amine (**2**) was synthesized by the reaction of aromatic amine with hydrazine hydrate (100 %) and palladium (10 %) activated carbon in *n*-butanole.  $N^1, N^2$ -di-6,7,15,16,23,24-hexahydro-13*H*,26*H*-14,25-propanetribenzo- *b,i,o*]-[1,4,11,14,7,18]tetraoxadiazacycloicosine-19-yl- $N^1, N^2$ -[dihidroksietandiimidamid] *vic*-dioxime (**3**) was synthesized cyanogen-di-*N*-oxide in  $CH_2Cl_2$  which was prepared from (E,E)-dichloroglyoxime and an aqueous solution of  $Na_2CO_3$  (0.1 N). The mononuclear Ni(II), Co(III) and Cu(II) complexes (**4**), (**6**) and (**7**) have been synthesized by the reaction of *vic*-dioxime with  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  and  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , respectively.  $BF_2^+$  capped mononuclear Ni(II) complex (**5**) was synthesized by the reaction of boron-trifluoride ethyl etherate with mononuclear nickel(II) complex (**4**) in acetonitrile. The structure of new compounds were identified by using elemental analysis,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, IR and mass spektroskopik data.

**Key Words:** *vic*-Dioxime, Macrobicyclic Compound, Ligand, Mononuclear Complex, Host-Guest-Compounds.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1. Makrosiklik bileşiklere örnekler .....  | 3  |
| Şekil 2. Farklı donör atom içeren makrosiklik bileşikler .....   | 3  |
| Şekil 3. Makrosiklik bileşiklerin yapısı .....   | 3  |
| Şekil 4. Bazı taç eterler ve adları .....  | 5  |
| Şekil 5. Klasik taç eter adlandırma sistemi .....  | 6  |
| Şekil 6. (a) 1:1 türü makrosiklik kompleks, (b) 2:1 türü makrosiklik kompleks, (c) 3:2 türü makrosiklik kompleks ..... | 8  |
| Şekil 7. Oksijen-Azot-Kükürt karışık donörlü sistemlere örnekler .....   | 11 |
| Şekil 8. Makrosiklik, makrobisiklik ve makrotrisiklik yapı örnekleri .....   | 12 |
| Şekil 9. Bazı kriptandları adlandırılmaları .....  | 14 |
| Şekil 10. Kriptandların ana serilerine örnek .....   | 14 |
| Şekil 11. Kavitesinde $\text{NH}_4^+$ iyonu bulunduran küresel makrotrisiklik poliyeter .....                          | 20 |
| Şekil 12. Silindirik makrotrisiklik poliyeterlere bir örnek .....  | 20 |
| Şekil 13. Oksim gruplarıyla metaller arasındaki bağlanma şekilleri .....   | 22 |
| Şekil 14. Oksimlerin anti- ve syn- gösterimleri .....  | 23 |
| Şekil 15. Oksimlerin anti-, amphi- ve syn- gösterimi .....   | 24 |
| Şekil 16. Oksimlerin hidrojen bağı yapmış şekilleri .....  | 25 |
| Şekil 17. Dimetil glioksimin hidroklorür tuzu .....  | 25 |
| Şekil 18. E ve Z izomerlerine ait farklı kimyasal kayma değerleri .....  | 36 |
| Şekil 19. Oksimlerin metal komplekslerinde bağlanma konumları .....  | 38 |
| Şekil 20. Bis(Diaminoglioksim-N)bakır(II) kompleksi .....  | 38 |
| Şekil 21. vic-Dioksim-metal komplekslerinin genel gösterimi .....  | 39 |
| Şekil 22. Oktahedral dimetilglioksim Co(III) kompleksi .....   | 40 |
| Şekil 23. Karedüzlem diaminoglioksim Co(II) ve oktahedral diaminoglioksim Co(III) kompleksi .....                      | 40 |
| Şekil 24. Beş azot atomu ligandından oluşan Co(II) kompleksi .....   | 41 |
| Şekil 25. Sentezlenen Cd(II) kompleksinin yapısı .....   | 42 |
| Şekil 26. Bis(ferrosenilamino)glioksim Ni(II) kompleksi .....  | 42 |
| Şekil 27. $^{99}\text{TcCl}(\text{DMG})_2(\text{BDI})\text{BEt}$ kompleksi .....                                       | 43 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 28. Sentezlenen ligandlar ve $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)_2]$ komplekslerinin yapısı .....        | 43 |
| Şekil 29. $\text{H}_2\text{L}$ ligandının $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Pd}(\text{II})$ komplekslerinin yapısı .....    | 44 |
| Şekil 30. Sentezlenen $[\text{Co}(\text{BMO})_3]$ kompleksinin yapısı .....  | 45 |
| Şekil 31. 4,4'-oksi-bis(aminofenilglioksim) grubu içeren vic-dioksimin polimerik tarzda metal komplekslerinin yapısı ..... | 46 |
| Şekil 32. $[\text{Ni}(\text{BF}_2\text{L})_2]$ kompleksinin yapısı .....   | 46 |
| Şekil 33. $\text{H}_2\text{L}$ ligandının metal kompleksleri .....   | 47 |
| Şekil 34. $\text{N}_4$ -türü şelat içeren $\text{Ru}(\text{II})$ ve $\text{Pd}(\text{II})$ vic-dioksim kompleksleri .....  | 48 |
| Şekil 35. (1) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....  | 54 |
| Şekil 36. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....  | 55 |
| Şekil 37. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....  | 56 |
| Şekil 38. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....  | 57 |
| Şekil 39. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....  | 59 |
| Şekil 40. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....  | 60 |
| Şekil 41. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....  | 61 |

## TABLULAR DİZİNİ

|  | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|--|------------------------|
| Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri .....   | 62                     |
| Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) .....           | 63                     |
| Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H}$ -NMR spektral değerleri .....                        | 63                     |
| Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C}$ -NMR spektral değerleri .....                     | 64                     |
| Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum (m/z) değerleri ve bazı fiziksel özellikleri ..... | 64                     |

## SEMBOLLER DİZİNİ

|   |   |
|---|---|
| A   | : Absorbans   |
| APT   | : Karbon Türünü Söyleyen Spektrum                     |
| $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | : Bor Triflorür Etiler Kompleksi                      |
| $\text{CDCl}_3$                               | : Dötero Kloroform                                    |
| COSY  | : Proton Korelasyon Spekturumu                        |
| DMSO  | : Dimetil Sülfoksit                                   |
| e.n   | : Erime Noktası                                       |
| g   | : Gram  |
| IR  | : İnfrared Spektroskopisi                             |
| $\text{LiAlH}_4$                              | : Lityum Alüminyum Hidrür                             |
| ml  | : Mililitre   |
| mmol  | : Milimol   |
| MS  | : Kütle Spektroskopisi                                |
| $\text{P}_2\text{O}_5$                        | : Fosfor Pentaoksit                                   |
| THF   | : Tetrahidrofur                                       |
| TLC   | : İnce Tabaka Kromatografisi                          |
| UV-Vis  | : Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi            |
| vic   | : visinal   |
| $^1\text{H-NMR}$                              | : Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi     |
| $^{13}\text{C-NMR}$                           | : Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$            | : Tri Etilamin  |
| (Pd/C)  | : Palladyum Aktif Kömür                               |
| $\text{cm}^{-1}$                              | : Dalga Sayısı  |
| $^\circ\text{C}$                              | : Santigrat Derece                                    |
| $[\text{M}]^+$                                | : Moleküler İyon Piki                                 |
| $\delta_{\text{ppm}}$                         | : Kimyasal Kayma Değeri                               |
| R   | : Alkil   |

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimya alanında çok önemli olup, geniş bir araştırma sahasına sahiptir. Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli çalışmalar Danimarka'lı Kimyager S. M. Jorgensen ve İsviçre'li Alfred Werner (1893) tarafından 19. yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon teorisi konusundaki başarılı çalışmaları nedeniyle Werner 1913 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür [1]. Bu alandaki çalışmalar, bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük bir ilerleme göstermiştir [2]. Koordinasyon bileşiklerinin büyük bir kısmı, organik ve anorganik bileşiklerinin reaksiyonlarından oluşur ve bu bileşikler iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırır [3]. Metal iyon veya metal atomu (elektron alıcı-akseptör) ile ligandın (elektron verici donör) etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşiklere kompleks veya koordinasyon bileşiği denir [4]. 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 6 liganda sahip koordinasyon bileşiklerini kullanmıştır [5].

Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olan elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar [6].

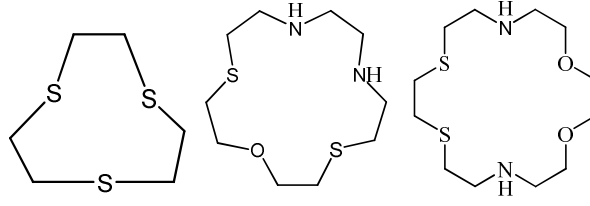
Werner teorisinden sonra koordinasyon alanında hızlı gelişmeler meydana gelmiştir. Lewis (1916), Werner'in ileri sürdüğü esas valansa iyonik bağ, yardımcı valansa da koordine kovalent bağ denilmesini önermiştir. Bu çalışmalardan sonra Linus Pauling (1930) , "Valans Bağ Teorisi"ni geliştirmiştir. Bu teori; merkez atomunun valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak, söz konusu orbitaller arasında bir hibritleşmenin varlığını ve bu nedenle oluşan sigma ( $\sigma$ ) bağlarını esas alır. Kompleks geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori, metallerin (d) orbitallerinin elektriksel alandaki davranışlarını 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’ni geliştirdiği dönemde Kristal Alan Teorisi’ni önermiştir. Ancak bu teori 1950’li yıllara kadar çok fazla rağbet gormemiştir. Daha sonraları bu kuram, bilim adamları tarafından bileşiklerin yapısal ve fiziksel özelliklerini açıklayabilmek için kullanılmış, böylece birçok molekülün yapısı aydınlatılmıştır. Bu teoriye göre metal-ligand arasındaki bağ iyonik karakterde olduğu kabul edilmiştir. 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 [1, 7].

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok alanda özellikle katalizör ve biyokimyasal aktivitelerinin önemi açısından araştırılmaya devam etmektedir [8-9]. Sentezlenip karakterize edilen bileşikler birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri boyar madde ve ilaç sanayisinde polimerizasyon endstirisinde, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, otooksidasyon katalizörlerinde, analitik reaktif olarak, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [10]. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki “hem” in prostetik grubu, bu tür bileşiklere bir örnektir. Bu yapıda demir, pirrol sistemine bağlanarak kompleksleşmiştir. Yine bitkilerdeki fotosentez olayını katalizleyen, hayati bir öneme sahip “klorofil” yeşil bir pigment olup, bir magnezyum pirrol kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirrol sistemi ile meydana getirdikleri kompleksler, biyolojik katalizörlerdir [11].

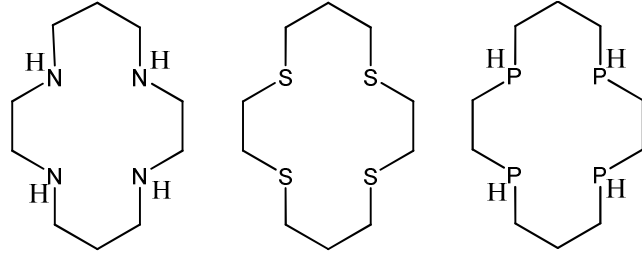
## **1.2. Makrosiklik Bileşikler**

Makrosiklik bileşiklere ait ilk çalışma 1967 yılında C. J. Pedersen tarafından taç eter bileşikleri ve kompleksleri sentezlenerek yapılmıştır. Bu bileşiklerin genel yapıları bir taa benzediği için ta eterler olarak adlandırılmıştır [12]. En az dokuz üyeden oluşan ve bunların en az  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), [13].



Şekil 1. Makrosiklik bileşiklere örnekler

Hetero atom azot ise makrosiklik poliaminler, kükürt ise makrosiklik politiyoterler veya makrosiklik kükürtler, fosfor olduğunda ise makrosiklik polifosfinler veya makrosiklik polieter fosforlar olarak belirtilirler (Şekil 2), [14].



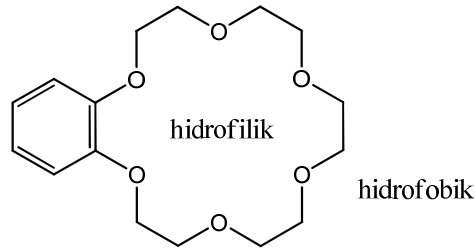
Azot donör atomlu  
makrosiklik  
poliaminler

Kükürt donör atomlu  
makrosiklik  
politiyoeterler

Fosfor donör atomlu  
makrosiklik  
polifosfinler

Şekil 2. Farklı donör atom içeren makrosiklik bileşikler

Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır (Şekil 3), [12].



Şekil 3. Makrosiklik bileşiklerin yapısı

Makrosiklik bileşikler, alkali, toprak alkali, geçiş metalleriyle ya da diğer iyonlarla kompleks oluştururken “sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimi”ne uygun hareket ederler.

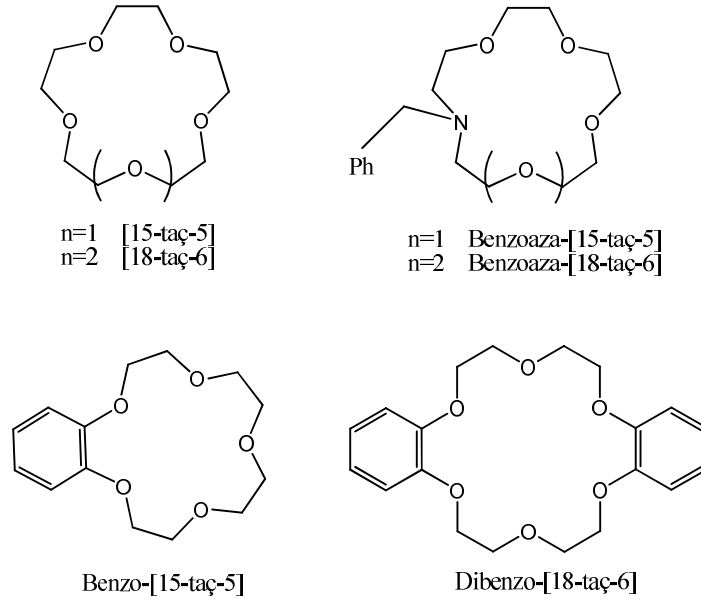
Makrosiklik halkada yer alan donör atomların sert ya da yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal katyonları ile tercihli etkileşimleri söz konusudur. Buradaki sertlik kavramı, asitlerin ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlaşabilirliği düşük olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [15].

Son yıllarda en çok ilgi çeken alanlardan birisi de “konak-konuk” kimyasıdır. Konak, konuk, kompleks terimleri, ve bunların bağlanma kuvvetleri 1977 yılında tanımlanmıştır [16]. “Konak-konuk” kimyası; uygun büyüklük ve biçime sahip organik konak moleküllerle kompleks yapabilecek özellikteki organik veya inorganik konuk moleküller arasındaki etkileşimleri ve sonuçta oluşturdukları bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyen kimya dalıdır. Daha önceleri konak-konuk arasındaki etkileşimlerin sadece kovalent karakterli olduğu düşünülmesine rağmen Cram ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalar neticesinde bu etkileşimlerin hidrojen bağı, van der Waals çekim kuvvetleri,  $\pi$ -asit ile  $\pi$ -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden organizasyon şeklinde olabileceğini belirtmişlerdir. Konak bağlanma mevkileri ihtiva eden organik bir molekül veya iyonu temsil eder. Konuk ise, doğal veya sentetik katyon ve anyonları ifade eder [17].

### 1.3. Taç Eterler

İlk kez 1967 yılında Pedersen tarafından sentezlenen taç eterler, dörtten yirmiye kadar etilen ve propilen köprüleriyle hetero atomların birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. Genel yapıları bir taça benzediği için “taç eterler” olarak adlandırılan bu bileşiklerdeki hetero atom oksijen, azot, kükürt ve fosfor olabilir. Halka bunlardan sadece birini ve birkaç tanesini aynı anda bulundurabilir [12]. Sentetik makrosiklik bileşiklerde hetero atom oksijen ise genel olarak “makrosiklik taç eterler” adı verilir. Aşağıda çeşitli taç eterler ve adları verilmiştir (Şekil 4).

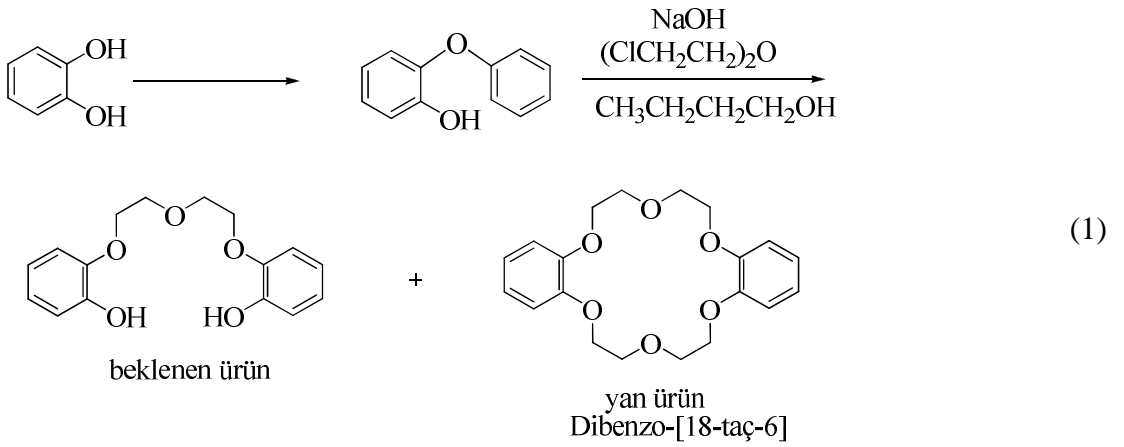




Şekil 4. Bazı taç eterler ve adları

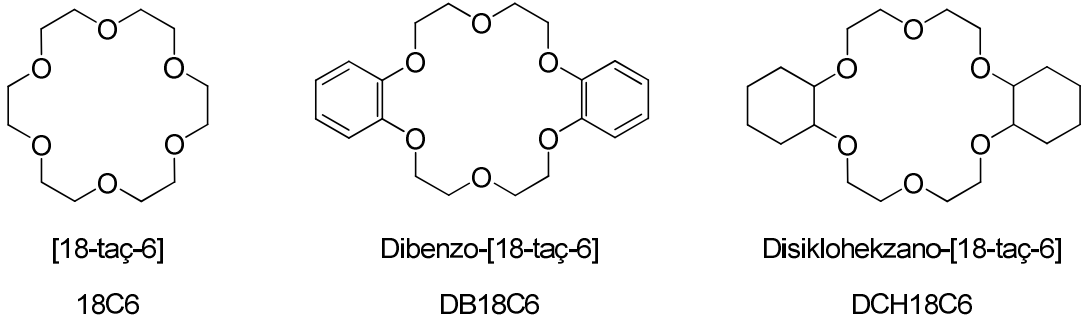
Bu tür eterler son yıllarda çok dikkat çeken ve üzerinde çalışılan moleküllerdir. Makrosiklik eterler ilk kez 1937’de Luttringhous tarafından incelenmiştir. Ancak özellikle oksijen hetero atomu içeren değişik makrosiklik polieter bileşiklerinin alkali ve toprak alkali metal tuzları ile kararlı kompleksler oluşturduğunu bulan 1967’de Pedersen’dir [7].

Pedersen tarafından ilk sentezi yapılan taç eter [18-taç-6]’dır. Bu bileşik 2- (*o*-hidroksifenoksi) tetrahidropiranın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetil) eterden bis[2- (*o*-hidroksifenoksi)etil] eter hazırlarken ortamda bulunan az miktarda kateholden yan ürün olarak elde edilmiştir (Reaksiyon 1).



### 1.3.1. Taç Eterlerin Adlandırılması

Taç eterlerin IUPAC'a göre yapılan adlandırmaları çok uzun ve sıklıkla kullanılmaya pek uygun olmadıkları için Pedersen tarafından yapılan adlandırma kullanılmaktadır. Sentezlenen ilk polieter moleküler modelinin görünüşü ve katyonları bir taç gibi sarma yeteneğinden dolayı dibenzo-[18-taç-6] diye adlandırılmış ve diğer halkalı polieterlere de "taç" bileşikleri denilmiştir. Kısaltılmış adlar bu görüş temel alınarak türetilmiştir (Şekil 5), [12, 18, 19].



Şekil 5. Klasik taç eter adlandırma sistemi

### 1.3.2. Taç Eterlerin Özellikleri

Aromatik yan grup içeren makrosiklik eterler renksiz, nötral, kesin erime noktalı kristal bileşiklerdir. Bir makro halkalı eterde benzen grubunun sayısı arttıkça erime noktası yükselir. Özellikle birden fazla benzen grubu içerenler oda sıcaklığında suda çok az çözünür, alkolde ve diğer yaygın çözücülerde az çözünür. Metilen klorür ve kloroformda ise çok çözünürler [12, 18-20].

Doymuş polieterler renksiz, viskoz sıvı ya da düşük erime noktalı katılardır. Bunlar aromatik eşdeğerlerine göre bütün çözücülerde çok daha fazla çözünür. Çoğu petrol eterinde bile çözünür [12, 18, 19] ve hatta suda bile fark edilir derecede çözünürlük gösterir [19].

Taç eterlerin termal kararlılıkları oldukça fazladır. Dibenzo-[18-taç-6] bozunmaksızın 380 °C'de damıtılabilir. Kükürt veya azot gibi heteroatom içeren taç eter türevleri klasik taç eterlerden daha aktiftirler. Boşluk büyüklüklerine uygun alkali ve toprak alkali metalleri ile kuvvetli kompleksler oluştururlar.

Makrosiklik polieterler, eterlere özgü özellikleri gösterirler. Aromatik taç eterler aromatik bileşiklere has elektrofilik reaksiyonları verirler [12]. Aromatik taç bileşikleri anisol veya veratrol gibi halojenlenebilir, nitrolanabilir [19] veya asidik ortamda *p*-formaldehit ile kondenzasyon ürünü olan polieter halkaları içeren formaldehit reçineleri elde edilebilir [18, 19]. Eterlerin parçalanmasına yol açan reaksiyonlarla bozunurlar. Aromatik yan grup içeren makro halkalı taç eterler Friedel-Crafts açillendirme reaksiyonu verebilirler. Elde edilen süstitüe açıl benzo taç eterler  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek  $\alpha$ -hidroksi alkil benzo taç eterler elde edilebilir [21].

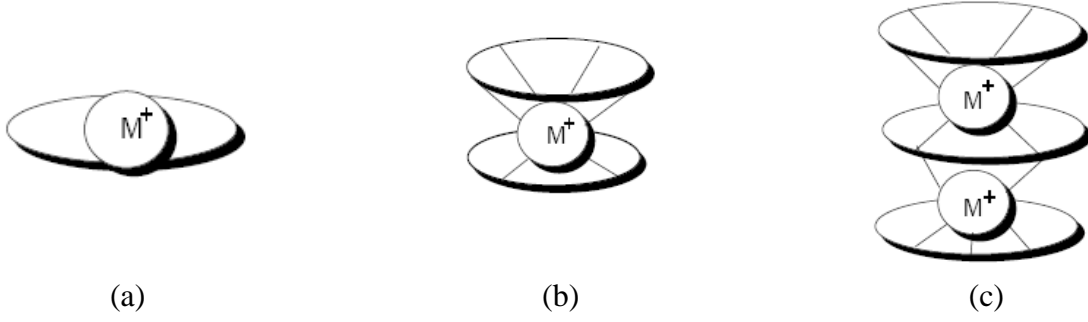
### 1.3.3. Taç Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri

Taç eterler, alkali ve toprak alkali metal katyonları, amonyum ve nötral organik moleküller ile kararlı kompleksler verirler. Bu kompleksler, halkadaki donör atomları ile metal katyonu arasındaki iyon dipol etkileşimleri sonucu oluşur [12, 22]. Amonyum ile verdiği komplekslerin oluşumu ise hidrojen bağına dayanır. Halkalı polieterlerin kompleks oluşumunda göz önünde bulundurulması gereken parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Polieter halkasındaki donör atomu sayısı ve türü
- Polieter halkasının boşluk büyüklüğü
- Oksijen atomlarının bazlığı
- Oksijen atomunun simetrik yerleşimi
- Katyonun yarıçapı
- Katyonun yükü
- Katyonun türü
- Katyonun çözücü ile sarılabilme kabiliyeti
- Yükü nötralleştiren anyonun etkisi

Metal-Ligand etkileşmesinde rol oynayan parametrelerden en önemli olanı taç eter halkasının boşluk büyüklüğüdür. Katyon-ligand bağlanma gücünü ve seçiciliğini etkileyen en önemli parametrelerden biri de katyonun çapı ve makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünün birbiriyle uyumlu olmasıdır. Ligandın halka boşluk büyüklüğüne bağlı olarak bir seri katyon içinde sadece bir katyonla güçlü bir şekilde kompleks yaptığı görülmüştür [23, 24].

Bir kompleksteki ligand-kasyon stokiyometrisi ligandın boşluk büyüklüğü ve kasyon çapının birbiriyle uyumlu olmasına bağlıdır. Genellikle kationun çapı bir taç eterin boşluk büyüklüğüne iyi bir şekilde uyduğunda 1:1 türü ligand:metal kompleksi meydana gelir (Şekil 6).



Şekil 6. (a) 1:1 türü makrosiklik kompleks, (b) 2:1 türü makrosiklik kompleks, (c) 3:2 türü makrosiklik kompleks

Eğer kasyon taç eter boşluğuna giremeyecek kadar büyükse 2:1 türü ligand:metal kompleksi ve hatta 3:2 türü ligand:metal kompleksleri meydana gelir (Şekil 1.6.).

Taç eterler metal iyonların ayrılması ve izolasyonunda çözücü ekstraksiyon birimleri olarak, iyon-seçici elektrotlarda membranların parçaları olarak ve sıvı kromatografisinde sabit ve hareketli kısımların parçaları olarak kullanılırlar [25]. Ayrıca membran ayırma yöntemlerinde [26], fiber optik kimyasal sensör olarak [27] ve faz transfer katalizlerinde [28] önemli rol oynamaktadırlar. Bu bileşikler ülsere neden olan histaminlere karşı antiülserojen olarak ve antibakteriyel birimler olarak davranırlar [29].

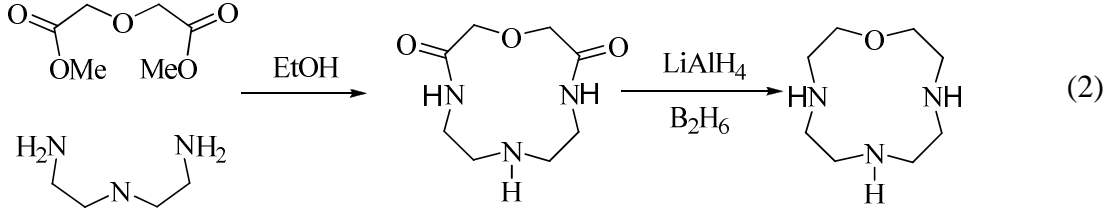
## 1.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler

### 1.4.1. Azot-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

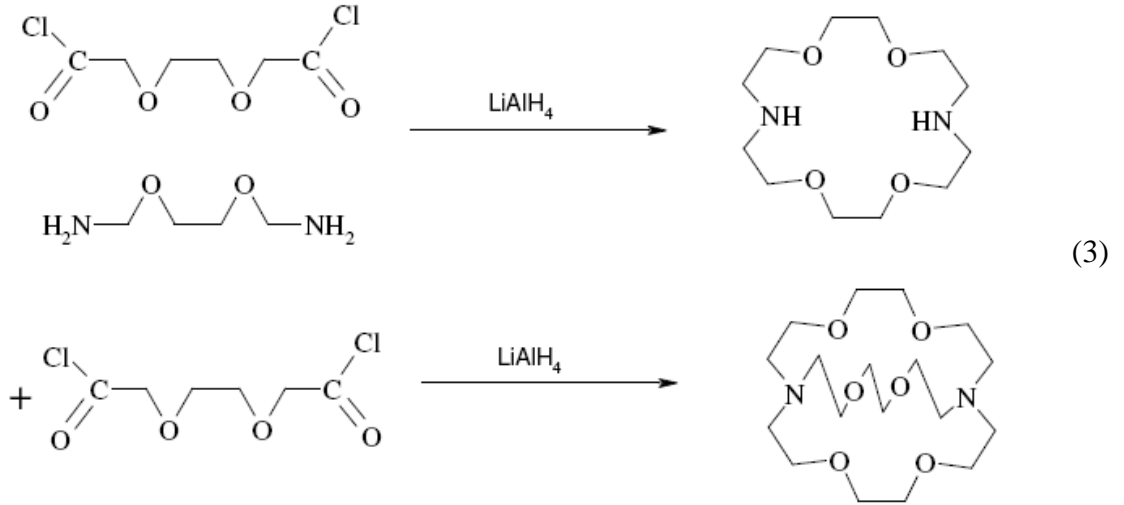
Azot ve oksijen karışık donörlü makrosiklikler uzun yıllardır incelenmektedir. Hem azot hem de oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir [30].

Makrosiklik aza polieterler seyreltik ortamda çalışılarak yüksek verimle elde edilmektedirler. Ancak aza polieterler için daha kullanışlı bir sentez yöntemi de, uygun bir

polietilen poliamin ile uygun bir  $\alpha,\omega$ -dikarboksilik asidin dimetil esterinin etanol içinde geri soğutucu altında kaynatma ve sonrasında oluşan siklik amidin  $\text{LiAlH}_4$  veya  $\text{B}_2\text{H}_6$  ile indirgenmesidir. Bu yöntemin veriminin, seyreltik ortamda çalışılan yöntemle göre daha az olmasına rağmen, deneysel olarak daha kullanışlıdır (Reaksiyon 2), [31].

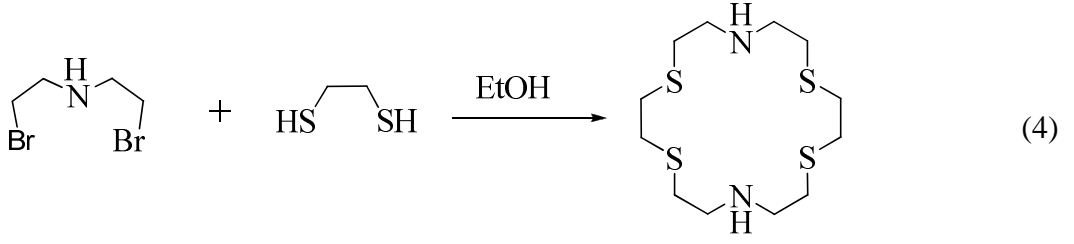


Gerekli dioksadiazin ve dikarboksilik asit diklorürden başlayarak %75 verimle makrosiklik diamid elde edilir. Reaksiyonda oluşan diamidin indirgenmesi (lityum alüminyum hidrür veya diboranla) çok seyreltik ortamda bir kondenzasyonla meydana gelir (Reaksiyon 3), [30].

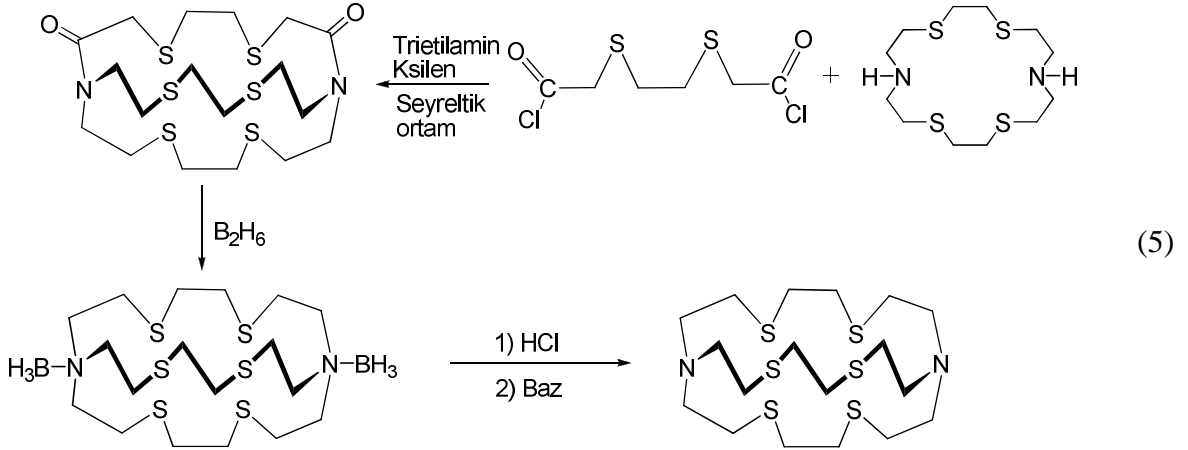


#### 1.4.2. Azot-Kükürt Karışık Donörlü Makrosiklikler

Diaza-tetratiya-[18-taç-6] izolasyonu, etanol içerisinde, dibromür ile etanditiyol arasında ve seyreltik ortamda çalışılarak gerçekleştirilmektedir (Reaksiyon 4), [31].

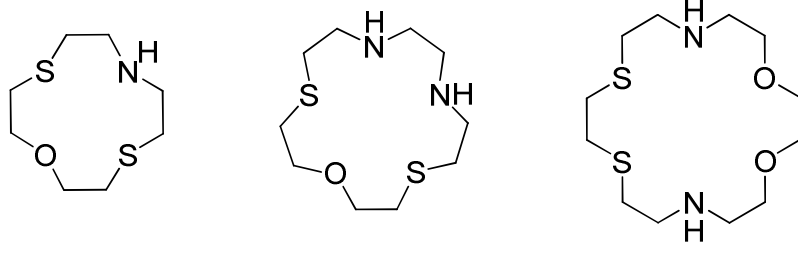


Makrosiklik ve makrobisiklik bileşiklerdeki oksijen atomlarının yerine kükürt atomlarının girmesi, kadmiyum, civa ve kurşun gibi toksit ağır metallere karşı seçiciliği artırır. Bu amaçla, Lehn ve arkadaşları kükürt ihtiva eden mono- ve bisiklik bileşikleri sentezlediler. Elde edilen bu ürün, seyreltik ortamda ksilen ve trietilaminli ortamda ditiyadikarboksilli asit diklorür ile reaksiyona sokulur. Daha sonra diamit türevi diboranla indirgenerek hidroliz edilir. Bazık kolondan geçirilerek saf halde hegzatiyadiaza makrobisiklik bileşiği sentezlenir (Reaksiyon 5), [32].



### 1.4.3. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Makrosiklikler

Oksijen-azot-kükürt hetero atomlarını içeren karışık donörlü komplekslerin sentezinde de alkilasyon, açilizasyon ve amid indirgenmesi sırası takip edilmektedir (Şekil 7), [31].

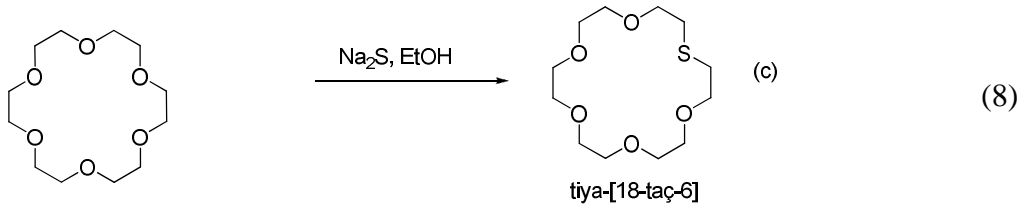
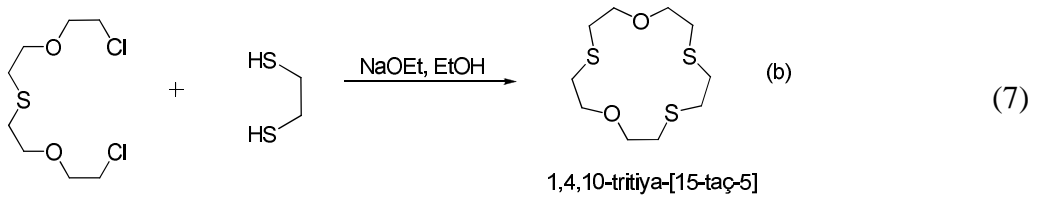
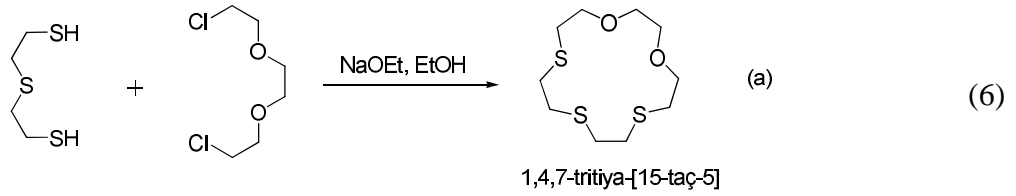


Şekil 7. Oksijen-Azot-Kükürt karışık donörlü sistemlere örnekler

#### 1.4.4. Oksijen-Kükürt Karışık Donörlü Makrosiklikler

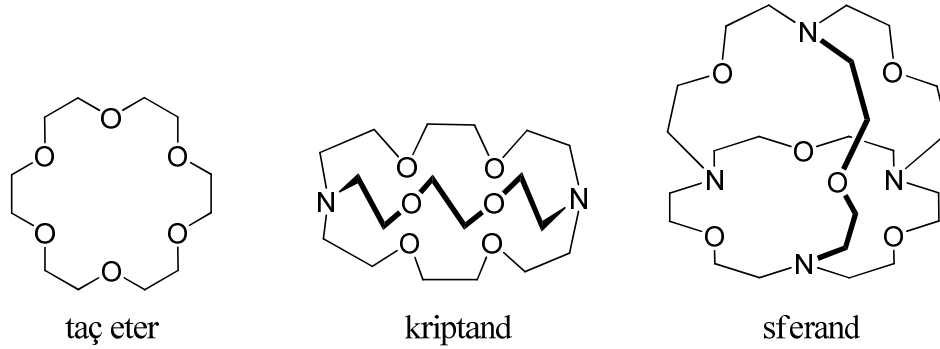
Oksijen ve kükürt karışık donör içeren tiyataç eterlerin sentezinde en uygun yöntem, uygun bir  $\alpha,\omega$ -oligoetilenglikol diklorür ile bir  $\alpha,\omega$ -dimerkaptan veya sodyum sülfürün reaksiyonunu içermektedir. Bradshaw ve arkadaşları, Dann, Chniesa ve Gates'in yöntemine benzer bir yöntemle 11 farklı tiyoeter sentezlenmiştir. Bu yöntemde uygun oligoetilen glikol diklorür, bir ditiol veya sodyum sülfür ile reaksiyona sokulur (Reaksiyon 1.6, 1.7, 1.8), [33]. Verim genellikle polimer oluşumu nedeniyle düşüktür (%5-30).

- $\alpha,\omega$ -diklorür ile ditiyol'ün reaksiyonundan
- $\alpha,\omega$ -diklorür ile etan ditiyol'ün reaksiyonundan
- $\alpha,\omega$ -diklorür ile sodyum sülfür'ün reaksiyonundan



## 1.5. Kriptandlar

Pedersen taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) [12,22] sentezinden ve katyon kompleksleştirici özelliklerinden bahsettiğinden beri farklı inorganik ve organik katyonlar [31] için kompleksleştirici reaktif olarak artan bir ilgi görmüşlerdir. Değişken halka büyüklüğünde, farklı gruplar bağlı olan ve farklı türde donör atoma sahip yeni taç eterlerin sentezi onların kompleksleşme özelliklerini arttırmıştır. Taç eterlerin daha üstün kompleksleşme özelliklerine sahip moleküllerini elde etmek için kriptandlar (makrobisiklik polieterler) [34, 35] ve supramoleküller [36-38] sentezlendi (Şekil 8).



Şekil 8. Makrosiklik, makrobisiklik ve makrotrisiklik yapı örnekleri

Cram ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve katyonu kriptandlara göre daha iyi tutan bileşiklere de “spherand” adı verilmiştir [39].

Pedersen’in taç eterleri keşfettiği yıllarda, Fransa’da Jean Marie Lehn nötral taşıyıcılar için bilinen tarzda katyonları sarıp kuşatacak katyon kompleksleştirme vasıtalarını geliştirmek için çalışıyordu. Lehn, makrosikliğin zıt köşelerine bağlanmış üç zincir içeren taç eterleri sentezledi. Sentezlemiş olduğu bu bileşiklerin katyonları bir kapsül gibi içine alarak kuşattığını ve böylece kuvvetli kompleksler meydana getirdiğini belirtti [30]. Lehn, üç köprüyle bağlanmış iki köprübaşı atom (azot, karbon, fosfor v.s.) içeren iki halkalı sistemlere “kriptand” veya “makrobisiklik bileşikler” adını vermiştir. İki siklik halka içeren bu yeni sınıf makrosiklik ligandlar için Lehn ve arkadaşları Yunanca “saklı, gizli” anlamına gelen kriptant ismini önerdiler. Katyonların kriptantların merkezi kavitesi içinde tamamen saklandığı zaman oluşan komplekse “kriptat” adı verilir.



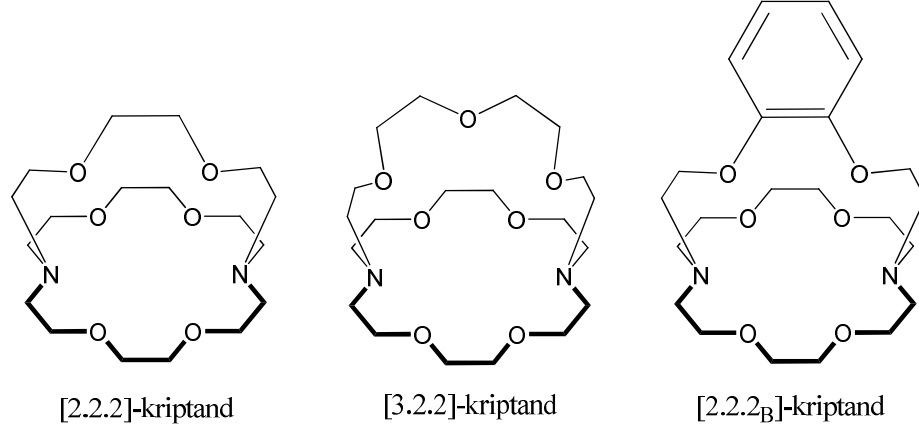
Bu çalışmalarından dolayı Pedersen ve Lehn, Cram ile 1987 Nobel Kimya ödülüne layık görüldüler. Onların bu keşifleri sınırları hala belirlenmemiş geniş bir araştırma alanının doğmasına neden olmuştur.

Kriptandlar, taç eterlerle benzer özelliklere sahiptirler. Taç eterler gibi tekrarlanan ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) birimleriyle karakterize edilirler. Taç eterler ve kriptandlar alkali metallerde sağlam kompleksler oluştururlar. Ancak, kriptandlar üç boyutlu yapıya sahipken (küresel kaviteli), taç eterler iki boyutlu (çembersel kaviteli) bir yapıya sahiptirler. Kriptandlar katyona karşı daha yüksek seçicilik gösterirler. Buna karşılık taç eterler daha hızlı katyon bağlama dinamiğine sahiptirler [40].

Kriptandlar, metal iyonları ile belli oranlarda birleşerek kompleks oluştururlar. Burada, kompleks oluşumunda kullanılan iyonun büyüklüğü, kavitenin çapıyla uyumlu olmalıdır. Kompleksleşmenin olup olmadığı ve oluşan komplekslerin yapı tayini, spektroskopik tekniklerden ve ligand ve komplekslerin ayrı ayrı alınan spektrumlarındaki değişikliklerden anlaşılabilir [30].

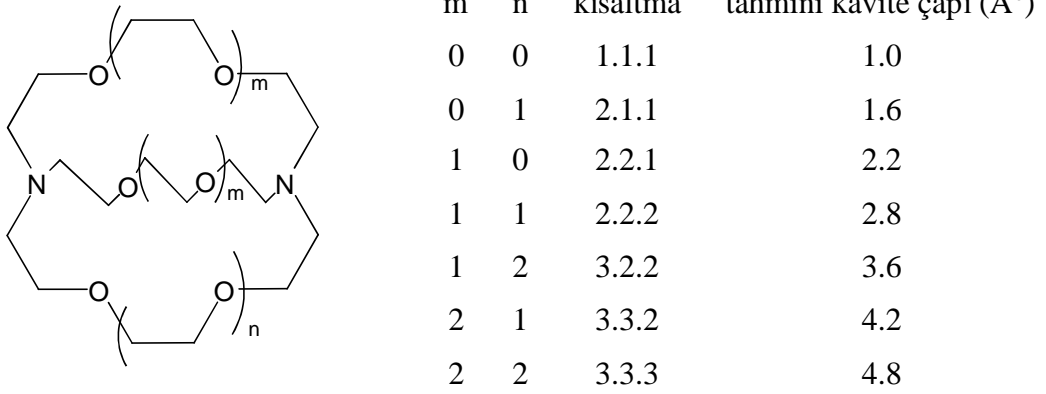
### 1.5.1. Kriptandların Adlandırılması

Lehn, bisiklik hidrokarbonların adlandırılmasında standart IUPAC yaklaşımının bir değişikliğini önerdi. Bu amaçla, kriptandların etilenoksi ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) blokları ve düzenli olarak sıralanmış donör atomlardan oluştuğunu kabul etti. Bunun sonucu olarak, her biri üç etilenoksi birimine ve iki oksijen atomuna sahip üç ayrı zincirden oluşmuş bir kriptand “[2.2.2]-kriptand” olarak adlandırıldı. Eğer iki etilenoksi ve bir tetraetilenoksi zinciri mevcut ise her bir zincirdeki oksijen donörlerinin sayısı 2,2 ve 3 olacaktır. Bu bileşik de “[3.2.2]-kriptand” yada sadece “[3.2.2]” olarak adlandırılacaktır. Fakat [2.2.2]-kriptand’ın köprülerinden bir tanesi bir benzen halkası içerirse, yapının nasıl tasarlanacağı sorunu ortaya çıkmaktadır. Lehn, halkanın mevcudiyetini göstermek için B sembolünü kullandı. Fakat, bu sadece kriptandın bir aromatik halkaya sahip olduğunu ifade etmekte ve orto-, para-, yada meta- konumunda olup olmadığı hakkında bilgi vermemektedir. Kriptandların adlandırılmalarını örnekler aşağıda verilmiştir (Şekil 1.9.).



Şekil 9. Bazı kriptandları adlandırılmaları

Kriptandların ana serilerine örnek teşkil etmeleri bakımından aşağıdaki yapı verilebilir (Şekil 10). Seyreltik ortamda çalışma yöntemleri, bu kafes yapıların sentezlenmesine önemli katkılarda bulunmuştur [41].



Şekil 10. Kriptandların ana serilerine örnek

Köprü azotlarından her birinin moleküler kavitenin içine veya dışına yönelmesi sonucu kriptandlar üç izomerik yapıda bulunur. Bu izomerler “in-in”, “in-out” ve “out-out” olarak isimlendirilebilirler. Katı fazda [2.2.2]’nin “in-in” düzenlenmesinde olacağı gösterilmiştir [42].

### 1.5.2. Kriptat Etki

Makrobisiklik ligandların, makrosiklik ligandlara göre oluşturdukları komplekslerin kararlılıklarındaki artış, Lehn ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [43]. Kararlılıktaki bu artış, makrosiklik olarak adlandırılan etkiden daha belirgindir ve “kriptat etkisi” yada “makrobisiklik kriptat etki” olarak adlandırılır. Kaufman ve arkadaşları,  $K^+$ -2.2.2 kompleksinin oluşumu ile ortaya çıkan termodinamik değerleri  $K^+$ -Cy-18C6 kompleksindeki ile karşılaştırdıklarında kriptat etkinin entalpik kaynaklı olduğuna karar vermişlerdir [44].

$Ca^{2+}$  ve  $Ba^{2+}$ 'nin monosiklik ve bisiklik ligandlarla oluşturduğu komplekslerin kararlılık değerleri arasındaki benzer karşılaştırmalar da kriptat etkinin entalpik kararlılığın bir sonucu olduğunu göstermektedir [45].

### 1.5.3. Kriptand Kompleksleri

Kriptandların kararlı kompleksler oluşturmasında boyut-uyum ilişkisi, kriptandların simetrisi, etilen grubunun propilen ile yerdeğiştirmesi ve çözücü gibi faktörler rol oynamaktadır.

Kriptandların üç boyutlu kaviteyi nispeten rijit bir yapıya neden olur. Kriptand komplekslerinin termodinamik kararlılıkları, katyon büyüklüğünün ve kriptand kavite çapının uyumuna kuvvetlice bağlıdır. Kriptand [2.1.1]  $Li^+$ 'yi, [2.2.1]  $Na^+$ 'yi, [2.2.2]  $K^+$ 'yi boyut-uyum ilişkisi nedeniyle kuvvetlice bağlamaktadır [46, 47].

Simetri, kriptandın kompleksleşme özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Lukyanenko ve arkadaşları, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının kompleks kararlılığının kriptand simetrisine bağlı olduğunu belirtmişlerdir [48]. Bir seri propilen- ve 2-hidroksipropilen- bağlı kriptandın kompleksleşme özelliklerini incelediler. Kriptand [2.2.1] ve [2.2.2] ile karşılaştırıldığında, iki propilen ya da 2-hidroksipropilen biriminin katılması, moleküler simetride bir azalmaya neden olur. Birçok durumda, bu daha düşük simetrik kriptandlar, alkali ve toprak alkali metal iyonları ile karşın olan [2.2.1] ve [2.2.2] kriptandlardan daha az kararlı kompleksler oluştururlar. Aynı etki Bradshaw ve arkadaşları tarafından da gözlenmiştir [49].

Kriptand köprülerindeki etilen birimleri propilen birimleri ile yer değiştirdiğinde, metal-iyon kompleksleşmesinde büyük değişim gözlenmektedir. Propilen grubu etilen

grubundan daha uzun olduğu için, moleküle propilen grubunun katılmasıyla kavitenin genişleyeceği ve oluşan ligandın da seçici olarak daha büyük bir katyonu bağlayacağı düşünülebilir. Fakat gerçekte kompleksleşme düşünüldüğü kadar basit değildir. Altı üyeli şelat üyelerinin oluşumu nedeniyle, propilen içeren kriptand genellikle küçük metalleri bağlama eğilimindedir [50].

Kriptandlara farklı gruplar bağlandığı zaman kompleksleşme özelliklerine etkileri bazı araştırma grupları tarafından incelenmiştir [51-53]. Benzen halkalarının kriptandlara katılması, genellikle metal iyonunun bağlanma ve seçimliliğini azaltmaktadır.

Alkali ve toprak alkali metal katyonları ile kompleks oluşumu durumunda, kriptanda benzen grubunun bağlı olması aşağıdaki etkilere yol açabilir.

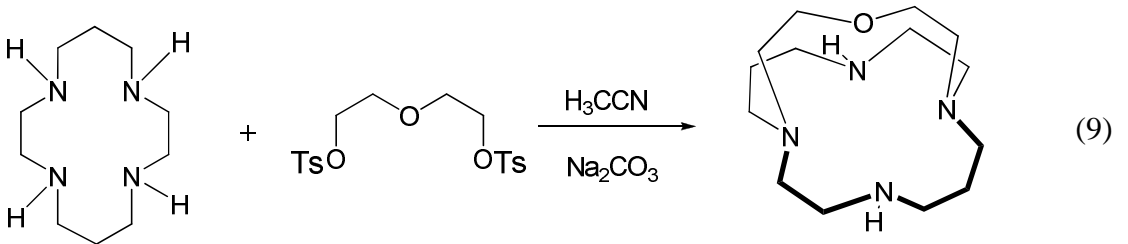
- Benzen halkası bir karbon-karbon tekli bağı ile karşılaştırıldığında daha kısa bağı olduğundan kavite büyüklüğü azalır.
- Kriptandın esnekliği azalır
- Benzen halkası, komşu oksijen donör atomlarının bazlığını azaltır.

Çözücü de kriptand komplekslerinin kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür. Metanol ortamında kriptandların katyonlarla 1:1 reaksiyonu için kararlılık sabitleri, onların sudaki aynı reaksiyonunun kararlılık sabitlerinden büyüktür [54].

#### 1.5.4. Kriptandların Eldesi

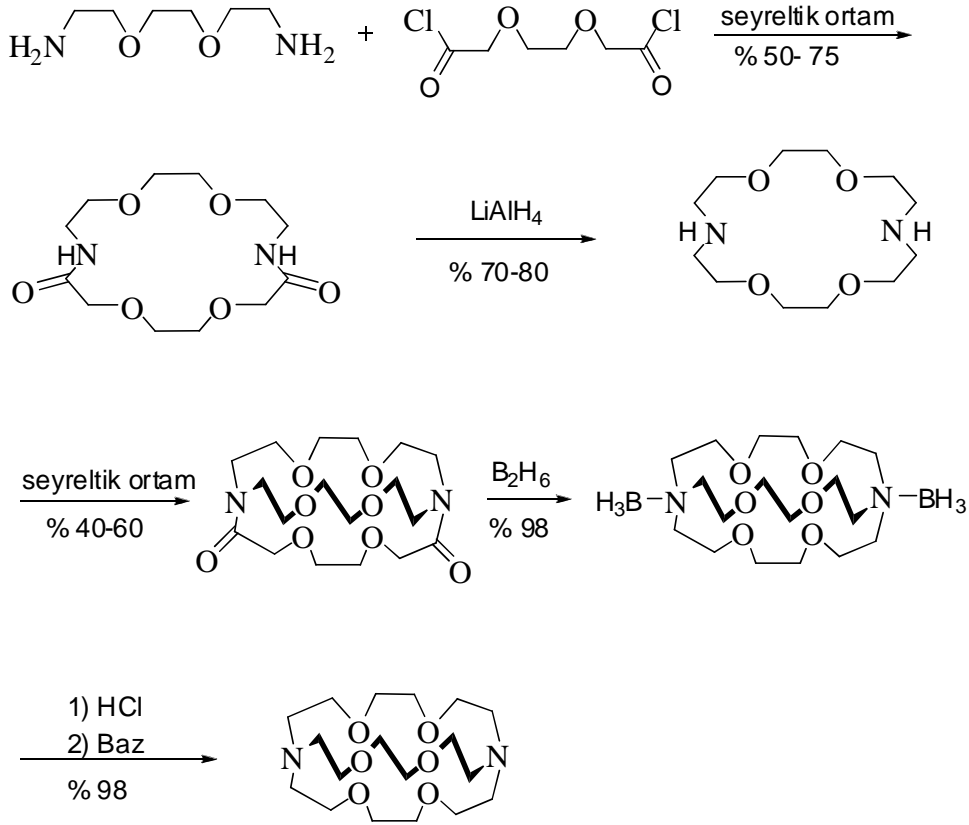
##### 1.5.4.1. Tetralaktam ile Ditosilat Türevlerinin Reaksiyonundan Eldesi

Dietilenglikolditosilat ile siklam bileşiğinin susuz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve kuru asetonitrilli ortamda, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 12 saatlik reaksiyonu sonucunda kriptand sentezi gerçekleşir (Reaksiyon 9), [55].



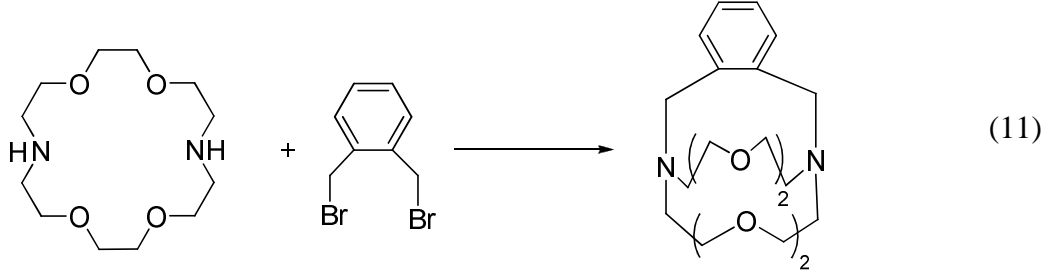
### 1.5.4.2. Diazapoliokzamaciklilerden Eldesi

Taç eterlerin sentezine göre daha zahmetli olan bu yöntemde ilk olarak triglikolildiklorür ile trietilenaminin seyreltik ortamdaki reaksiyonundan diazapoliokzamaciklik elde edilmiştir. Elde edilen bileşik THF'li ortamda  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenmiştir. Daha sonra triglikolil diklorür molekülü ile ikinci siklizasyon gerçekleşmiş ve elde edilen dilaktam bileşiği diboran ile reaksiyona sokularak indirgenmiştir. En son elde edilen ürün dihidroklorür tuzu suda çözülerek bazik bir iyon değiştirici kolondan geçirilmiş ve saf halde kriptand-[2.2.2] elde edilmiştir (Reaksiyon 1.10) [41].



### 1.5.4.3. Taç Eterlerden Eldesi

1,10-diaza-[18-taç-6] ile  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-m-ksilen ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürün alümina üzerinden saflaştırılarak %68 verimle kriptand sentezi gerçekleştirilmiştir (Reaksiyon 11) [49].



## 1.6. Makrosiklik Polieterler

İlk küresel polieterler Lehn ve meslektaşları [39, 56, 57] tarafından açıklandığından beri makropolisiklik polieterlerin alışılmamış yüzlerce türleri sentezlendi ve onların özellikleri incelendi [58, 59].

Uygun büyüklükte ve şekildeki intramoleküler kaviteye veya oyuğa sahip makropolisiklik polieterler, moleküler tanınmalarıyla ilgili olarak ilginç kompleksleşme reaktifleridir. Moleküler kafeste [60] substrat içeren katılma kompleksleri şeklinde oluşabilirler. İstenilen dinamik özelliklere sahip bir yapının oluşumuna izin veren çok sayıda kollara ve köprülere ve bağlantılara sahip olabilirler. Yapısal gruplar, bağlanma yerleri ve reaktif fonksiyonları düzenlenebilir. Yapısal özellikleri kimyasal olarak kontrol edilebilir, organik ve inorganik iyonlarla veya nötral moleküllerle komplekslerinin özellikleri ve kararlılıkları belirlenir.

Makropolisiklik sistemler yapısal ve fonksiyonel esnekliklerinden dolayı inorganik ve organik moleküller [61] için hem biomimetik ve hem de abiotik reseptör moleküllerinin dizaynında özellikle ilgi çekicidir. Tetrahedral bir tanınma bölgesine sahip olan makrotrisiklik polieterler amonyum katyonu ile seçici bir şekilde kompleksler oluştururlar [62].

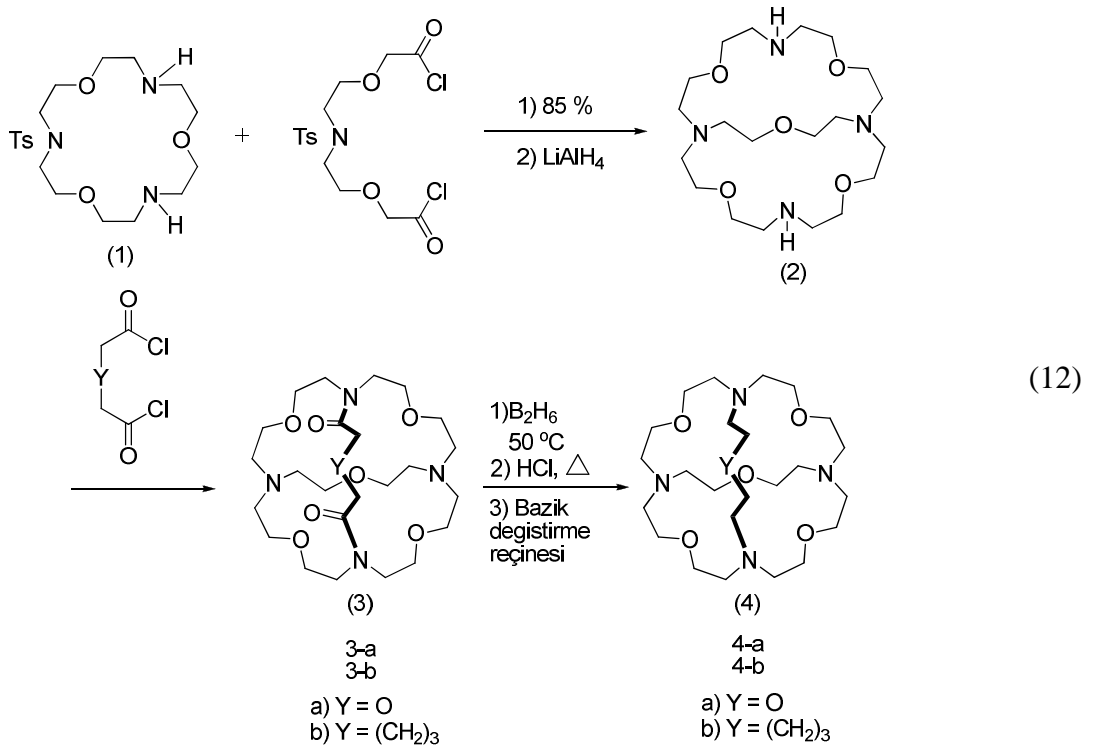
### 1.6.1. Küresel Makrotrisiklik Polieterler

Kimyacılar uzun zaman, spesifik moleküllerle koordine olan ön-düzenlenmiş polieter yapıları elde etmeyi arzulamışlardır. Küresel bir molekülün seçici bağlanması için, bir reseptör ile küresel bir tanınma yerinin oluşması gerekir.

Graff ve Lehn, makromonosiklik, makrobisiklik ve makrotrisiklik sistemlerin oluşumu basamaklarıyla birçok küresel makrotrisiklik polieterleri ilk olarak sentezlemişlerdir.

### 1.6.1.1. Küresel Makrotrisiklik Polieterlerin Sentez Yöntemleri

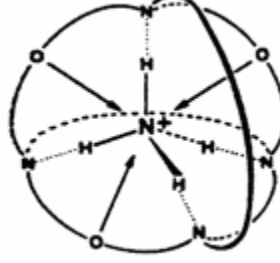
Makrosiklik ara ürün (2) bileşiği, taç eter (1) ile N-tosilamino dikarbonil siklizasyonunu takiben tosil, koruyucu grup  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenerek uzaklaştırılır. (2) Bileşiğine uygun bir dikarboksil diklorür ilave edilerek (3a, 3b) ve (4a, 4b) bileşikleri elde edilir. Makrosiklik (3a, 3b) bileşikleri THF varlığında diboran ile indirgenerek küresel makrosiklik polieter (4a, 4b) bileşikleri elde edilir (Reaksiyon 12), [63].



Ligand (4a) simetrik olması birlikte küresel ve tetrahedral konuk moleküllerinin tanınması için idealdir. Ayrıca (4a) bileşiği özellikle  $\text{NH}_4^+$ ya karşı önemli ölçüde bağlanma ve seçicilik özelliği gösterir.

Aşağıda küresel bir kriptandın kavitesinde  $\text{NH}_4^+$  iyonu bulunduran bir yapı gösterilmiştir (Şekil 11). Bir tetrahedralde düzgün hidrojen bağları, köprübaşında dört azot

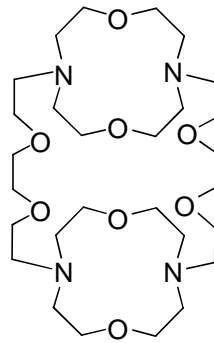
atomu ile  $\text{NH}_4^+$  iyonu arasında oluşmuştur. Köprü başı azot yerleri bir tetrahedronun köşelerinde bulunur [62].



Şekil 11. Kavitesinde  $\text{NH}_4^+$  iyonu bulunduran küresel makrotrisiklik polieter

### 1.6.2. Silindirik Makrotrisiklik Polieterler

Silindirik makrotrisiklik polieterler makromonosiklik ve makrobisiklik ligandlara göre yeni özellikler içerir. Bunlar iki makrosikliğin iki köprü vasıtasıyla bağlanması sonucu oluşurlar ve iki tane yan kavite ve bir tane merkezi kavite olmak üzere toplam üç tane kavite içerirler (Şekil 12). Ana makrosikliğin büyüklüğünün ve yan köprülerin uzunluğunun ve türünün değişmesi kavitenin büyüklüğünün değişmesine neden olur. Bu da makrotrisiklik ligandların kompleksleşme özelliklerinin değişmesine neden olur.



Şekil 12. Silindirik makrotrisiklik polieterlere bir örnek

Yan kaviteyi birbirine bağlayabilmek için kısa köprüler içeren silindirik makrotrisiklik polieterler mononükleer metal kompleksleri oluştururlar. Daha uzun

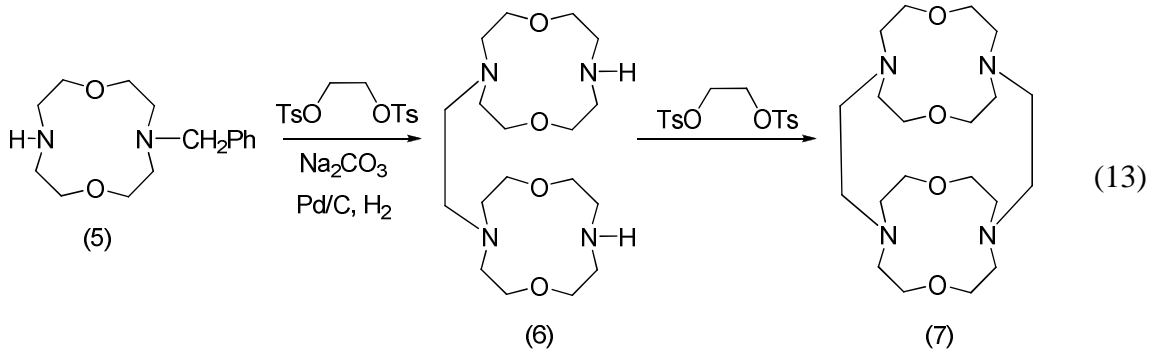


köprülerin olması durumunda yan kaviterler birbirleriyle bağlanamadığından dolayı dinükleer kompleksler oluşur [64]. Silindirik makrotrisiklik ile uygun uzunluktaki köprüler ve makrosiklik birimler birincil alkil amonyum tuzları ile iç kompleksler oluştururlar [65]. Böylece silindirik makrotrisiklik polieter ligandları moleküllerin tanınmasında sentetik reseptör olabilirler.

Silindirik makrotrisiklik polieterler kationlar için kuvvetli çekim güçleri ile önemli ligandlardır [62, 66]. Örneğin Şekil-2'deki ligand toprak alkali metalleri ile güçlü kompleksler verir. ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  ve özellikle  $\text{Ba}^{+2}$ ) [67] Bu makrosiklikler  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  ve  $\text{Ag}^{+}$  ile dinükleer kompleksler, diğerleri [68, 69] ile mononükleer kompleksler oluştururlar.

### 1.6.2.1. Silindirik Makrotrisiklik Polieterlerin Sentez Yöntemleri

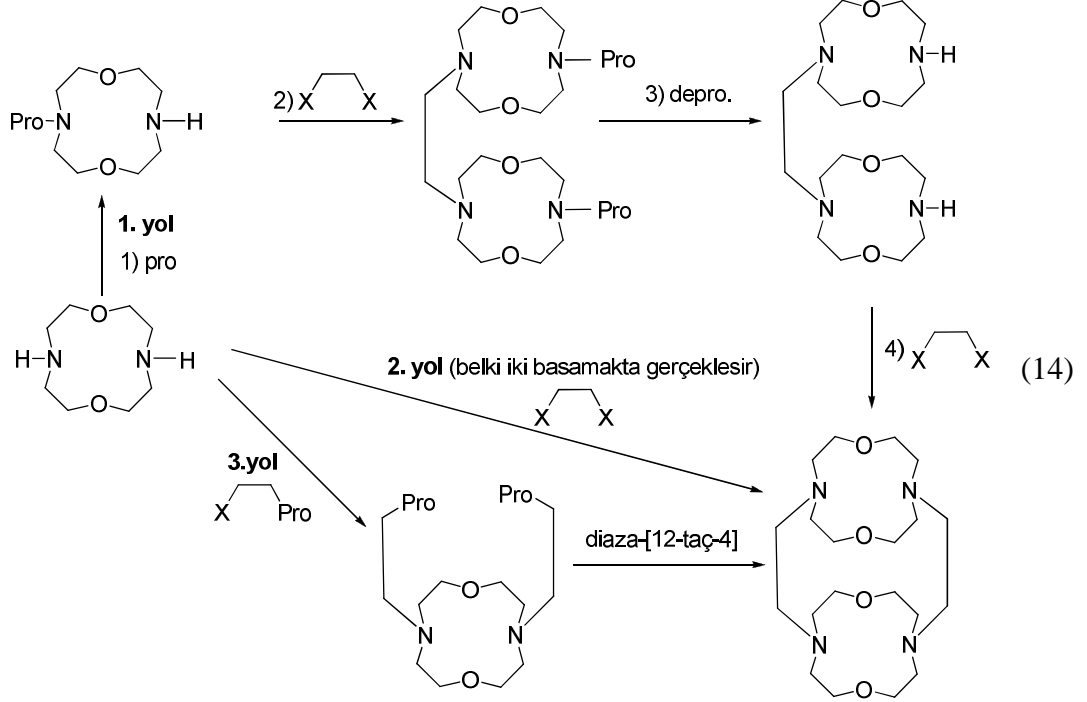
Silindirik makrotrisiklik (7), reaksiyondaki gibi sentezlenir (Reaksiyon 1.13) [70]. Bu reaksiyonda ikinci halkanın kapanması oldukça zordur. Polimer oluşması söz konusu olabilir. Template olarak  $\text{Na}^{+}$  kullanıldığında (7) nolu kompleks oluşabilir. Metalsiz ligand vakumda ısıtıldığında elde edilir.



Bu ilginç moleküller için uygun sentez yöntemini bulmak önemlidir. Diaza-[12-taç-4] birimi içeren silindir makrotrisiklik polieterlerin oluşumu için üç önemli yöntem kullanılır. (Reaksiyon 14).

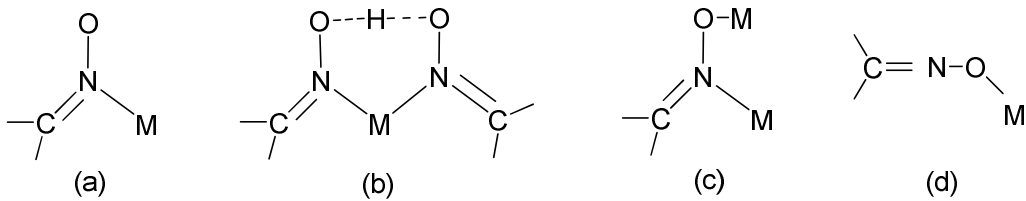
Birinci yöntemde [12-taç-4] birimi içeren bir azot atomu korunur, diğer ikisi birbirine bağlanır. Daha sonra korunmuş gruplar ayrılınca ikinci köprü bağlanır. İkinci yolda reaksiyon tek basamak üzerinden gerçekleşir fakat verim düşük olur. İkinci yöntem kullanılırken reaksiyonun iki basamakta gerçekleşme ihtimali vardır. Üçüncü yolda ilk basamakta aktif ve inaktif uçlar içeren köprü grupları diaza-[12-taç-4] ile muamele edilir.

İkinci basamakta ise reaksiyona inaktif uçlar önce aktifleştirilir daha sonra diaza-[12-taç-4] reaksiyona sokularak makrotrisiklik yapı elde edilir. Şimdiye kadar asimetrik silindirik makrotrisiklik ligandlar için yalnız birinci yol kullanılmıştır [70].



### 1.7. Oksimler

Oksim grubu, azot ve oksijen atomu gibi iki donör atom içerir. Bu atomların biri veya ikisi ile birlikte metal atomuna bağlanır [71]. Bu tür bağlanmalarda sırasıyla tekli veya çift koordinasyonlu yapılar oluşur. Aşağıda verilen yapılara bir oksim grubunun farklı şekillerdeki koordinasyonu ile varılır (Şekil 13.) .



Şekil 13. Oksim gruplarıyla metaller arasındaki bağlanma şekilleri

Oksim grubu zayıf bazik azot atomu ve orta derecede asidik hidroksil grubu içeren amfiprotik özelliğe sahip bir gruptur. Oksimler, aldehit ve keto gruplarının oksijeni ile =N-OH grubunun yer değiştirmesiyle oluşurlar. Bu gruptaki azot atomu, zayıf bazik ve hidroksil grubu ise orta derecede asidik karakterdedir. 1905 yılında Rus kimyacı Tschugaeff'in [72] en iyi *vic*-dioksim diye bilinen dimetil glioksim ile Ni (II) tuzu arasındaki reaksiyonu keşfetmesi ile oksimlerin geçiş metalleri kimyası alanında en önemli olayı gerçekleştirmiş oldu. Böylece geçiş metalleri ve *vic*-dioksim komplekslerinin sayısında hızlı bir artış gözlemlendi. *vic*-Dioksim komplekslerinin eldesi büyük ilgi görmüş, böylece fonksiyonel grup ihtiva eden bileşiklere başka fonksiyonel grupların katılması ile elde edilen ligandlar, koordinasyon kimyasında daha büyük ilgi uyandırmışlardır. Bu moleküllerin yapısı, kararlılığı ve reaktivitesi nedeniyle, oksimler analitik kimyada ve biyokimyada geniş bir şekilde kullanılırlar.

### 1.7.1. Oksimlerin Adlandırılması

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan oksimler, yapılarındaki R ve OH 'ın C=N grubunun aynı tarafında ya da karşıt tarafında olmalarına göre adlandırılırlar. C=N grubunun bulunduğu C atomuna göre OH ve R aynı tarafta ise Z Almanca (Zusammen:beraber), farklı tarafta ise E (entgegen: karşı) olarak adlandırılır (Şekil 1.4.). Oksimlerin adlandırılmasında *syn*- ve *anti*- terimleri *cis*- ve *trans*- terimlerinin yerine kullanılmaktadır (Şekil 14), [73-75].

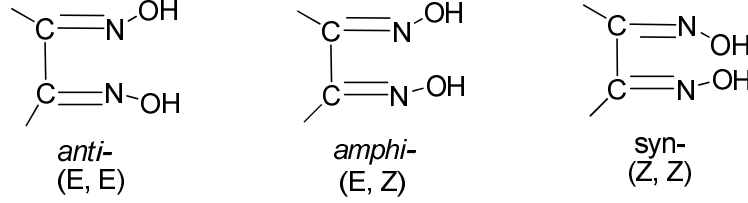


Şekil 14. Oksimlerin *anti*- ve *syn*- gösterimleri

Dioksimler yapılarında iki tane oksim grubu bulunduran maddelerdir. Eğer oksim grupları komşu karbonlar üzerinde ise bunlar *vic*-dioksimler olarak adlandırılırlar.

*vic*-Dioksimlerde -OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonları dikkate alınarak üç izomer olduğu tespit edilmiştir. -OH Grubunun birbirlerine paralel yönlendiği yapılar

*amphi-* zıt tarafa yönlendiği yapılar, *anti-* ve aynı tarafa yönlendiği yapılar *syn-* olarak adlandırılır (Şekil 15), [73, 76, 77].



Şekil 15. Oksimlerin *anti-*, *amphi-* ve *syn-* gösterimi

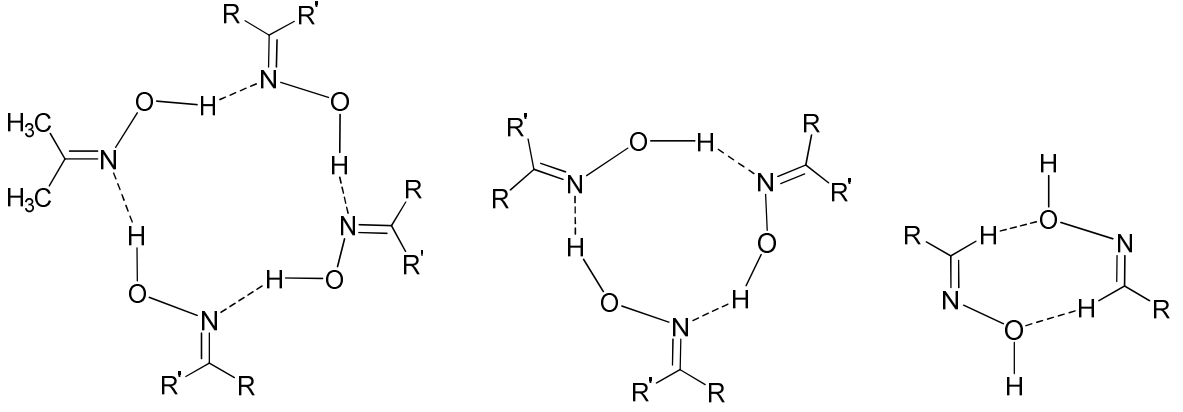
Genellikle oksim konfigürasyonlarında *anti*-formu, *amfi*-formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha kararlıdır. Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı form olan *anti*-formu izole edilebilmiştir [78]. *anti*-Formlarda erime noktaları, *amphi-* ve *syn-* formlarına göre daha yüksektir.

Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış, bu alandaki tartışmalı konular ilk kez Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur [79]. Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonları kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir [5].

### 1.7.2. Oksimlerin Özellikleri

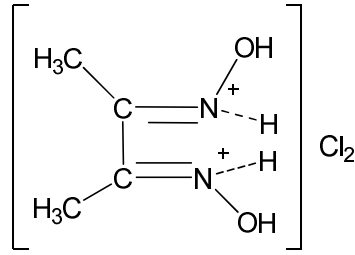
Oksimler çoğunlukla renksiz olup, erime noktaları yüksek olmayan maddelerdir. Yapılarındaki gruplara bağlı olarak suda belirli ölçüde çözünebilirler. Bu bileşikler içerisinde sadece molekül ağırlığı küçük olanlar uçucudur [71, 75]. Oksimler, taşıdıkları hidroksil protonu nedeniyle asidik özellik gösterirken azot atomu nedeniyle bazik özellik gösterirler; yani amfoter maddelerdir. Bu özellikleri nedeniyle kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar. Seyreltik NaOH çözeltisinde çözünürler ve CO<sub>2</sub> ile çökerler. Yapılarında bulunan hidroksil grubu ve azot atomu nedeniyle molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparlar. Hidrojen bağı oksimlerin erime noktaları ve asitliklerini etkilemektedir [80].

Oksimler yapılarındaki N ve O atomlarından dolayı hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilirler (Şekil 16), [74, 81, 82].



Şekil 16. Oksimlerin hidrojen bağı yapmış şekilleri

Yapılarındaki C=N çift bağlarından dolayı bazik özellikleri çok azdır, mineral asit içerisinde çözünürler. Mineral asit içerisindeki çözeltileri seyreltiğinde ise hidroklorür tuzu halinde çökerler (Şekil 17), [83]. Oksimlerin değişik pH ortamlarındaki ısıyla muamelesi de onların konformasyonlarında değişiklik yapabilmektedir [84].



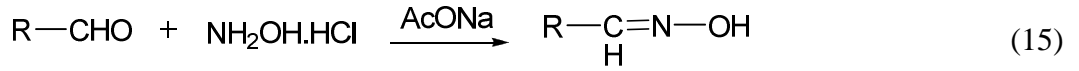
Şekil 17. Dimetil glioksimin hidroklorür tuzu

Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınır [74].

### 1.7.3. Oksimlerin Eldesi

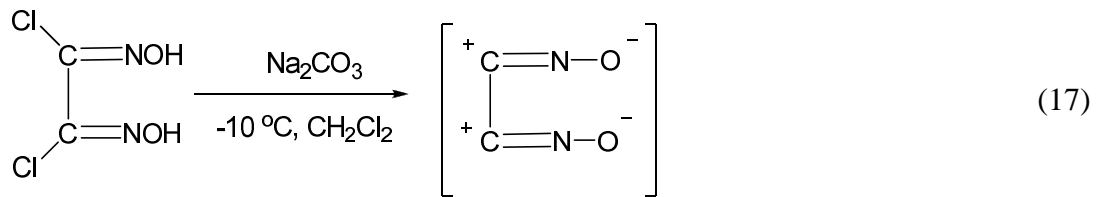
#### 1.7.3.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Eskiden beri bu yöntem ile oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon, sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir (Reaksiyon 15 ve 16), [85].



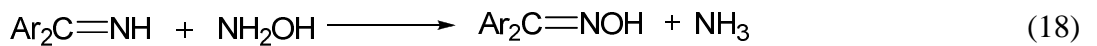
#### 1.7.3.2. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. H-Grundman ve çalışma arkadaşları bazik ortamda *anti*-dikloroglioksimden çıkarak disiyan-di-N-oksiti elde etmişlerdir, reaksiyon (Reaksiyon 17). Bunun mono ve diaminlerle reaksiyonundan değişik sübstitüye amidoksimler elde edilir [86].



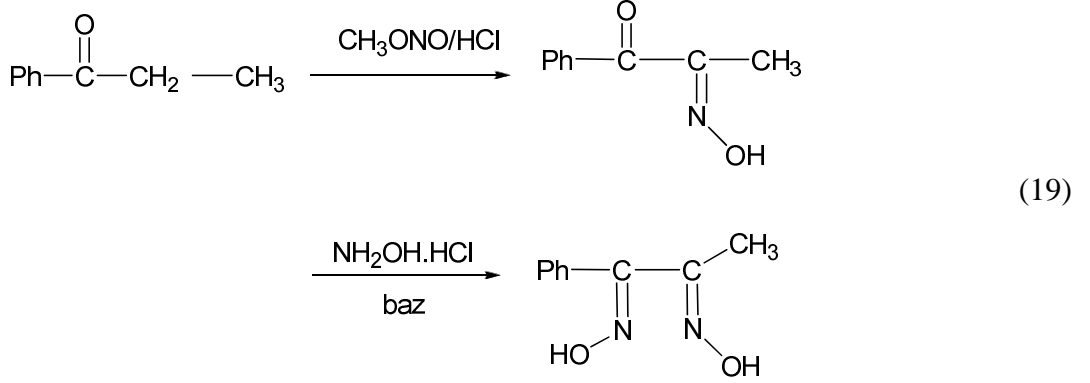
#### 1.7.3.3. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Reaksiyon 18), [85].



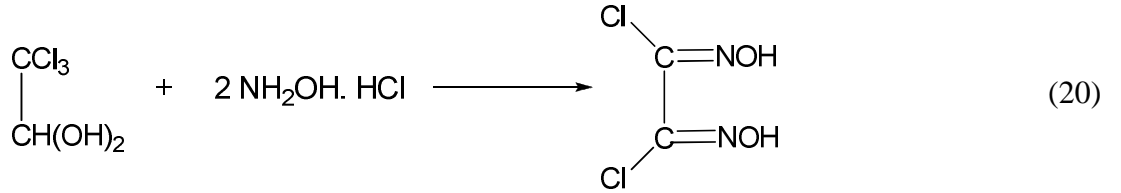
#### 1.7.3.4. Nitrosolama Metodu

$\alpha$ -ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır [87]. Metot daha ileriye götürülerek dioksimler de elde edilir (Reaksiyon 19).



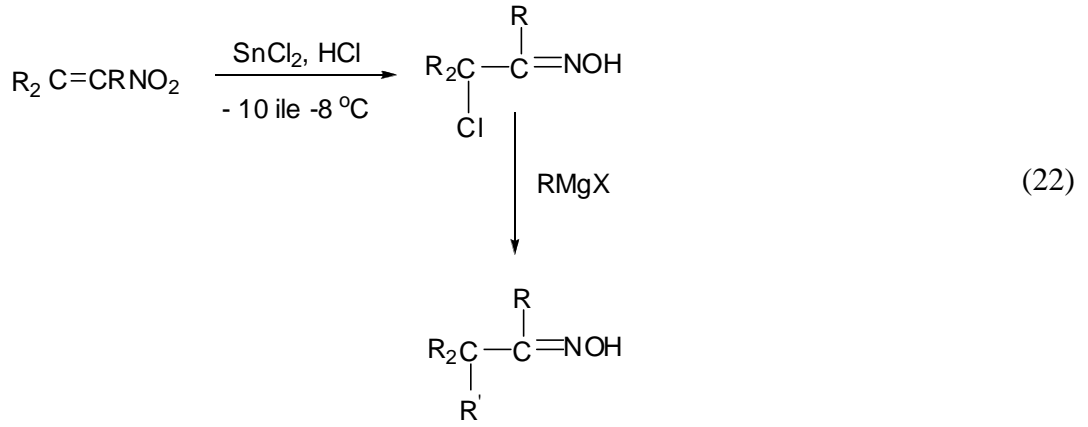
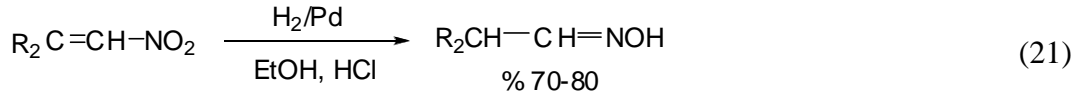
#### 1.7.3.5. Kloralhidrat ve Hidroksilamin Hidroklorürden

Kloralhidrat ve hidroksilaminhidroklor'ürün bazik ortamdaki reaksiyonundan kloroglioksim izomerleri elde edilir (Reaksiyon 20), [88].



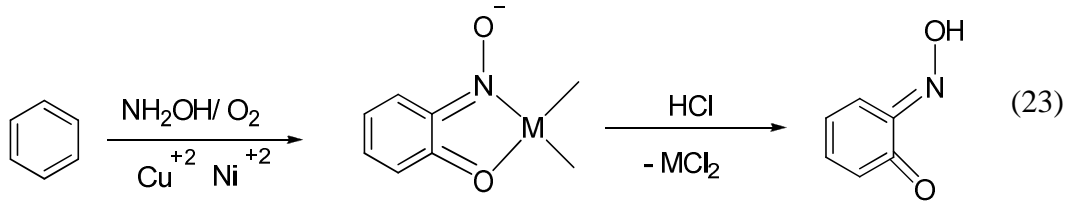
#### 1.7.3.6. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

İndirgenme işleminde kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi aşağıda gösterilmiştir (Reaksiyon 21 ve 22), [89].



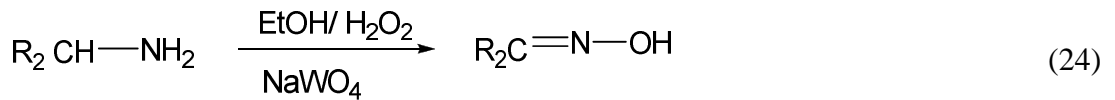
### 1.7.3.7. Budish Reaksiyonu: Metal Varlığında Oksidatif Nitrolama Yöntemiyle

Fenolün  $\text{HNO}_3$  ile nitrolanması ile p-nitrofenoller oluşur, bu p-kinon oksimleri verir. Bu oksitleyici olarak  $\text{O}_2$  veya  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanılır (Reaksiyon 23) [90].



### 1.7.3.8. Primer Aminlerin Yükseltgenmesi Reaksiyonundan

Primer aminler sodyum tungstat varlığında, alkollü ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenerek oksimlere dönüşürler (Reaksiyon 24), [91].

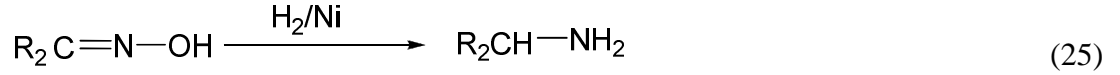




### 1.7.4. Oksimlerin Reaksiyonları

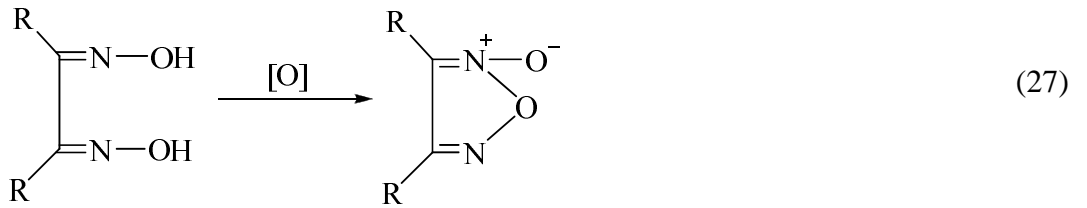
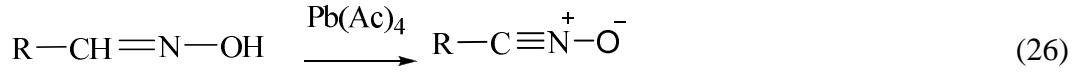
#### 1.7.4.1. Oksimlerin İndirgenmesi

Oksimler kalay klorür ve kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H<sub>2</sub> ve LiAlH<sub>4</sub> gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebilirler. İndirgeme, genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -N-OH, =NH, -NH<sub>2</sub> gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür [5]. Dialkilmonoksim H<sub>2</sub> / Ni (Raney Ni) ile aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir (Reaksiyon 25).



#### 1.7.4.2. Oksimlerin Yükseltgenmesi

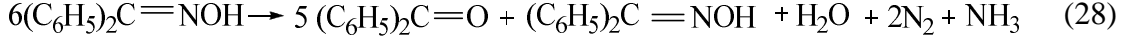
Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78 °C de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Reaksiyon 26 ve 27), [92].



#### 1.7.4.3. Isı ve Işık Etkisi ile Reaksiyonları

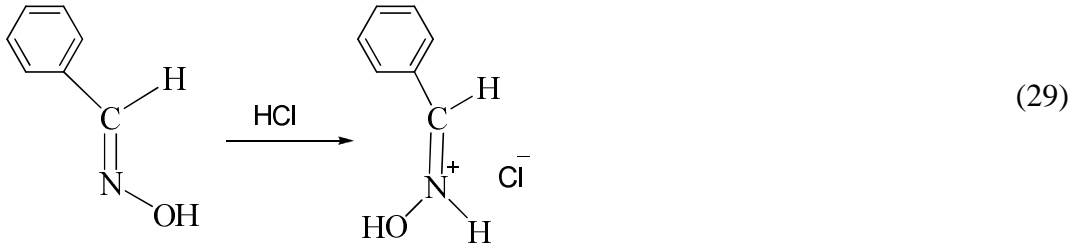
Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıkta bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği

ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelir. Şiddetli ısıtma sonucu benzofenonoksim, benzofenon ve imine ayrışır (Reaksiyon 28), [93].



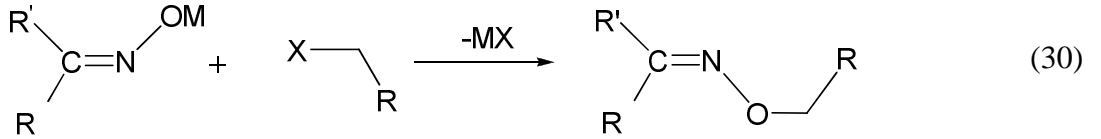
#### 1.7.4.4. Asitlerle Reaksiyonu

Oksimler, kuvvetli mineral asitler ile tuzlarını oluştururlar. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Oksimlerin izomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. Aldoksimlerin *syn*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürleri oluşur (Reaksiyon 29), [71, 94].

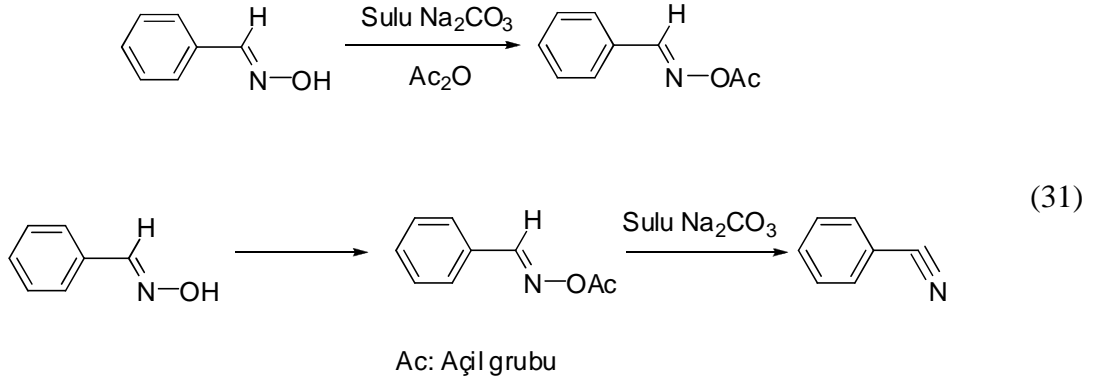


#### 1.7.4.5. Süstitüsyon Reaksiyonları

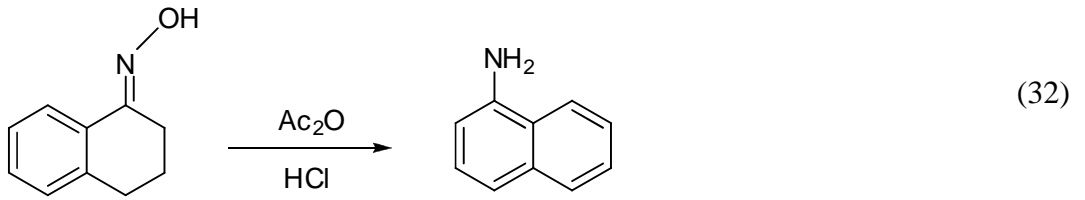
Oksimler polar ve alkali ortamlarda alkil halojenürler, alkil sülfatlar, veya tosilatlarla reaksiyona girerek oksim eterleri meydana getirirler (Reaksiyon 30) [95-97].



Oksimler, açılme reaktifleri ile de reaksiyona girerek açıl türevlerini oluştururlar. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü *o*-açıl yapısındadır. Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açıl türevlerini verirler. *syn*- izomerinin açıl türevi, zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen, *anti*- İzomerinin açıl türevi nitril oluşturur (Reaksiyon 31), [5].

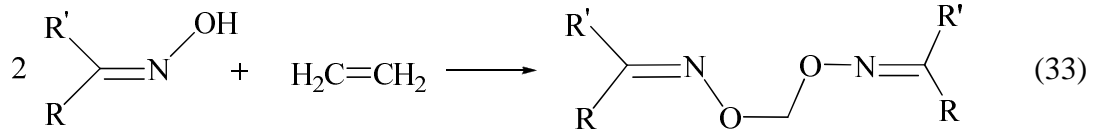


Yine asidik ortamda açılleme reaktifleri ile muamele edilen sikloheksanon oksimler çok kademeli dehidratasyona uğrayarak aromatik aminleri verirler. Bu reaksiyon Semmler-Volf aromatzasyonu olarak bilinmektedir (Reaksiyon 32).



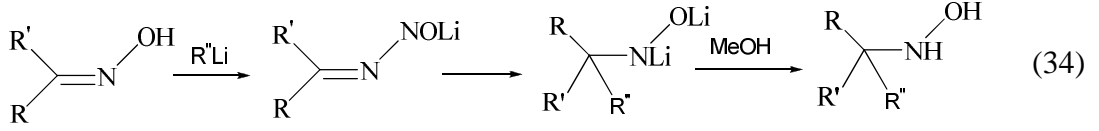
#### 1.7.4.6. Diklorometanla Kondenzasyon Reaksiyonları

Ketoksimler, diklormetanla kondenzasyon reaksiyonları sonucu metilen dioksimleri verirler. Reaksiyonda, palladyum(II) ve potasyum süperoksit ( $\text{KO}_2$ ) veya potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) katalizör olarak kullanılır (Reaksiyon 33), [98].

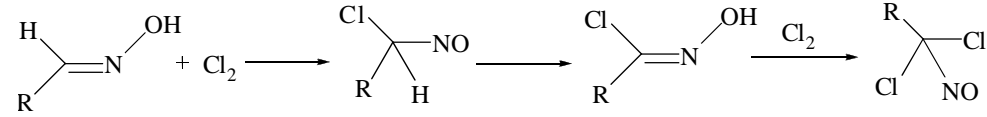
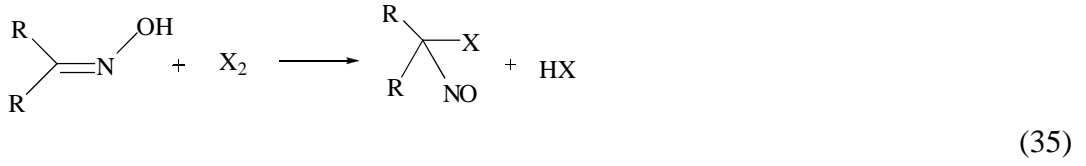


#### 1.7.4.7. Oksimlerin Katılım Reaksiyonları

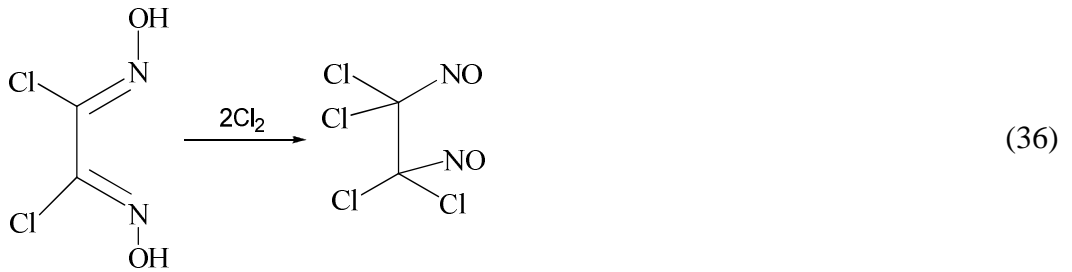
Oksimler alkilyum reaktifinin 2 molü ve takiben metanolle muamele edilmesi sonucu katılım ürünleri olan hidroksilaminleri verirler (Reaksiyon 34), [99].



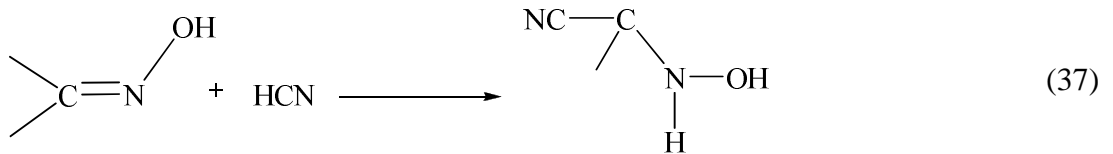
Oksimlerle halojenlerin reaksiyonlarında, halojenler direk olarak oksim karbonuna etki ederek ketoksimlerle halonitrozo, aldoksimlerle klornitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit klorürlerini verirler (Reaksiyon 35).



Reaksiyonda aşırı klor kullanılırsa, sararma ile kendini gösteren bir bozulma ortaya çıkar. Bu durumda  $\alpha,\beta$ -tetraklor-  $\alpha,\beta$ -dinitrozoeten tipi maddeler oluşur (Reaksiyon 36).



Hidrojen siyanür oksimlerdeki karbon-azot çifte bağına kolaylıkla katılabilir; reaksiyon sonunda  $\alpha$ -hidroksiamino nitriller oluşur (Reaksiyon 37), [95, 99].



### 1.7.5. Oksimlerin Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin bulunması, kompleksler, özellikle *vic*-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur [100].

C- ve N- modifiye bazı oksim ligandları peptit gibi büyük moleküllere bağlanma özelliklerinden dolayı özellikle nükleer tıpta sintigrafik görüntüleme kullanımı önem kazanmıştır [101]. Bunlar arasında en çok kullanılanlar, beyin sintigrafisinde kullanılan

<sup>99m</sup>Tc –HMP-AO (Hekzametil propilen- Aminoksim) [102], kalp sintigrafisinde kullanılan <sup>99m</sup>Tc –Teboroksim [103] ve böbrek sintigrafisinde kullanılan bir Cu-Dioksim kompleksi olan <sup>64</sup>Cu – 3,3,9,9 – tetrametil – 4,18 – diazaundekan – 2,10 – diondioksim kompleksleridir [104].

Tıbbi ilaç olarak kullanılan oksimler; 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilisonikotinald-oksime (Piridoksal oksime) epilepsi tedavisinde sakinleştirici olarak kullanılmaktadır [105]. Karbonil oksimler, oksime asetat gibi, oksime ve oksime asetat türevleri ağrı kesici (analjezik) ve iyileştirici (anti-inflamatuvar) olarak kullanılmaktadır. Bu tür oksimlerin özellikle mide şikayetlerine ağrı kesici etkileri oldukça iyidir. 2,3-difenilsikloprop-2-en-oksime asetat bu tür oksimlere örnekle verilebilir [106]. Bazı oksimlerin Cu(II), Co(II) ve Fe(II) kompleksleri, hücre zehirlenmesi (sitotoksisite) özelliği göstermektedir. Bu kompleksler lösemi ve lenfoma kanserlerinde aktif olduğu için kanser hücrelerinin yok edilmesinde kullanılmaktadır [107].

Oksimler, boya ve pigment sanayinde boyar maddeler için ara ürün olarak kullanılmaktadır. Asetofenon oksimler kopyalama kağıdında boya katkı maddesi olarak, dodekanol oksime bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak yazıcı mürekkeplerinde katkı maddesi olarak kullanılır [105]. Aza-siyanın boyları lineer-optik malzemelerde, optik sensörlerde, fizyoloji ve biyokimya alanlarında kullanılmaktadır [108].

Oksimler deterjanlarda ve tekstil sanayinde ağartıcı olarak kullanılmaktadırlar ve maddelerin çoğu patentlidir. R1R2C=NOH (R1 ve R2 = C1-C22(alkil), C2-C22(alkenil), C5-C24(aril) genel formülündeki oksimler ve bunların Fe(II), Mn(II), Ni(II) gibi geçiş metal kompleksleri, deterjanlarda ve tekstilde ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Buna bir örnekle olarak [bis(sikloheksanon oksime)bis(sikloheksanon oksimato)bis piridin mangan(II)

kompleksi verilebilir [109]. Sikloheksanon oksimin bazı türevleri deterjan sanayinde katalizör olarak kullanılmaktadır [110].

Oksim ligantları analitik kimyada ayıraç ve bunun yanısıra bazı kimyasal uygulamalarda katalizör olarak kullanılır. Dimetil glioksim ve salisilaldoksim iki önemli ayıraçtır ve analitik kimyada kullanılır. Bu oksimler pH kontrollü olarak Ni(II), Pd(II) ve Cu(II) gibi metallerle oldukça sağlam ve renkli bileşikler oluştururlar [74]. Oksamil oksimler ve piridin içeren oksim türevleri [111] ve tetrahidro-furilmetil içeren oksim türevi madde pestisid olarak kullanılmaktadır [112]. Oksim ve oksim-eter bileşikleri ve siyazofamid adlı oksim türevi tarımda mantar öldürücü (fungusid) olarak kullanılmaktadır [113].

Oksimler fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır.

Bunlardan bazıları; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, değerli metallerin geri kazanılmasında, fotoğrafçılıkta, UV-stabilizatörlerinde, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada kullanılmalarıdır. Bunların yanı sıra parfüm sanayinde, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak, kozmetik nemlendiricilerde, tatlandırıcılarda kullanılırlar [105, 114].

Ayrıca sanayide kullanılan birçok polimer madde, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayamaksızdır. Bu eksik özelliklerini iyileştirmek için oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yine doymamış oksimlerin polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini arttırdığı bilinmektedir [115].

Ayrıca Tschugaeff tarafından 1907 de elde edilen dimetil glioksimin Co(III) kompleksi daha sonra elde edilen *vic*-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmalarının açıklanabilmesi için model bileşik olabileceği ileri sürülmüştür. Bu komplekslerin formülleri, Tschugaeff tarafından genel olarak  $CoX(D_2H_2)B$  şeklinde verilmiştir. (Burada X: bir asit anyonu, B: bir baz, mesela piridin). Bu komplekslerde Co-X bağının reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalar sonucunda Co atomunun, aynen B<sub>12</sub> vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir [115].

Bugün *vic*-dioksimler yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarında sıvı-kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Vitamin B<sub>12</sub> ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzediğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması *vic*-dioksim komplekslerinin önemini arttırmıştır [92, 116].

Oksimler laboratuvar kullanımının yanında; tarım alanlarında böcek öldürücü (inteksid) olarak kullanılmaktadırlar [117]. Ayrıca oksimler kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılırlar [100].

### 1.7.6. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

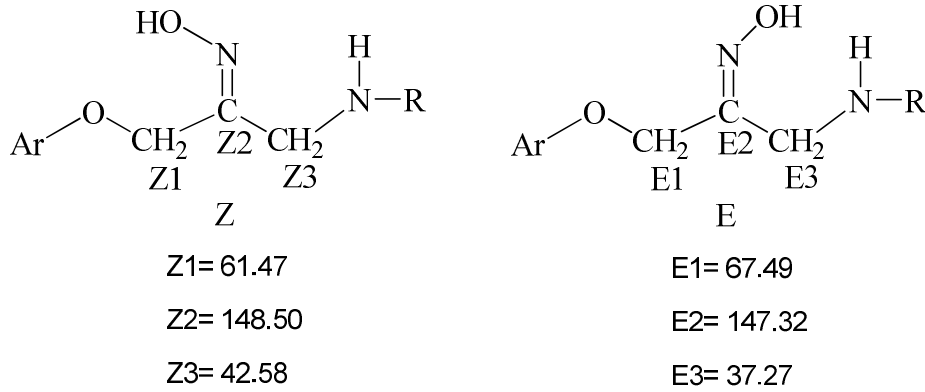
Oksimlerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR UV-Vis, MS spektrumu X-ışını difraksiyonu (kırınım) ve manyetik susseptibilite gibi yöntemlerle aydınlatılabilmektedir. Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerinin birbirine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir.

Oksim bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, aldoksim ve ketoksimler için C=N bağına ait gerilim titreşim bantları 1600–1660 cm<sup>-1</sup>'de, N-O gerilim titreşimleri 930–1000 cm<sup>-1</sup>'de ve O-H gerilme titreşim bantları ise 3000-3130cm<sup>-1</sup>'de görülür [118]. Seyreltik çözelti halinde IR spektrumu alındığında ise oksimin (OH) grubuna ait gerilme titreşimleri O-H grubunun serbest olması sebebiyle 3600-3500 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir. *vic*-Dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür (Şekil 1.5). Örneğin; *anti*-dioksimlerde (OH) grupları birbirlerine zıt doğrultularda yönelmişlerdir ve *amphi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunmaktadır [119]. Doymuş konjuge olmayan oksimlerde (C=N) bandı 1660–1685 cm<sup>-1</sup>'de gözlenirken, *vic*-dioksimlerde söz konusu band 1600 cm<sup>-1</sup> yakınlarına kadar kayabilir. *anti*-Glioksimlerde C=N titreşiminin 1621 cm<sup>-1</sup> civarında zayıf bir bant olarak görülmesi merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. *anti*-Klorglioksimde ise orta şiddette bir dublet 1592-1626 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir [120, 121].

Oksim bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde, hidroksil protonlarına ait kimyasal kayma değerlerinin çözücü, konsantrasyon ve temperatüre bağlı olarak genellikle 7-10 ppm arasında görüldüğü veya bazı durumlarda görülmediği bildirilmekle beraber, 11-13 ppm arasında görüldüğü örnekler de vardır [122, 123]. Aldoksimler de *syn*- ve *anti*-olarak adlandırılan iki farklı yapının bulunduğu <sup>1</sup>H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna (C-H) ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır [124]. *anti*-Dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken,

*amphi*-dioksimlerde (O-H-N) hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf bir alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece (O-H) protonları için iki tane singlet görülmektedir [125]. Simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görülürler [71]. *anti*-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda O-H protonu çok zayıf alana kayar (yaklaşık 16-17 ppm) [126]. Bunların yanı sıra hidroksil protonlarının her zaman gözlenememesi, çözücü, temperatur ve konsantrasyona bağlı olarak kimyasal kayma değerinin değişmesi de izomerlerin tanımlanmasında bu protonun önemini azaltmaktadır [127].

Oksimlerin konfigürasyon tayininde  $^1\text{H-NMR}$  spektrumların yanı sıra  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının da kullanıldığı çalışmalar vardır [128, 129]. Aşağıda verilen örnek *E* ve *Z* izomerlere ait farklı kimyasal kayma değerlerini göstermektedir (Şekil 18).



Şekil 18. E ve Z izomerlerine ait farklı kimyasal kayma değerleri

Oksimlerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, glioksimin, 230 nm'de (çözücü: su veya alkol) yayvan bir bant verdiği görülmüştür. pH: 7'de bu değer 280 nm'ye yükselmektedir. Yani pH yükseldikçe absorpsiyon daha uzun dalgaboyuna kaymaktadır. Glioksimlerde ayrıca *cis-trans* özelliği vardır. Diklorglioksimde pH arttıkça UV-Vis'de absorpsiyon şiddeti azalmaktadır. Bazık ortamda ise amfi izomeri oluşmamaktadır [130].

Oksimlerin kütle spektrumları incelendiğinde, moleküler iyon pikinin şiddetinin oksimlerin taşıdığı gruplara ve bu grupların büyüklüğüne bağlı olarak, bir molekülden diğeri çok büyük değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Moleküler iyon piki genellikle düşük şiddette olmasına rağmen, bu pikin gözlenmediği durumlar da vardır. Kallury ve arkadaşları arilheteroaril ketoksimler üzerinde yaptıkları kütle spektroskopisi çalışmasında,



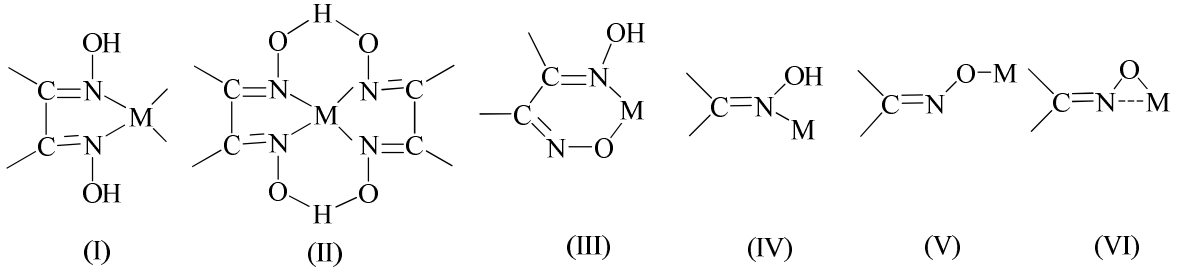
hidroksil radikal kaybı, oksijen kaybı ve oksim hidrojeninin heterosiklik halka üzerine göçüne ait piklerin önemini vurgulamışlardır [131].  $[M-O]^+$  pikleri sadece heterosiklik halka taşıyan oksimlerde değil, diğer oksim türevlerinde de gözlenmiştir [132].

Oksimlerin yapıları X-ışınları kristalografi yöntemiyle de incelenmiştir. Kovalent yarıçap ve elektronegativite değerleri göz önüne alınarak hesaplanan bağ uzunlukları C=N için ortalama 127 pm, N=O için ise ortalama 140 pm'dir. C=N bağı için ölçülebilen değerler genellikle  $\pm 2$  pm'lik bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterirler. N-O bağında ise saptanan uzunluklar, hesaplanan değerden % 2-5 oranında daha kısadır. C-N-O açısı da  $111^\circ$ - $114^\circ$  arasındadır [133].

### 1.7.7. Oksim Kompleksleri

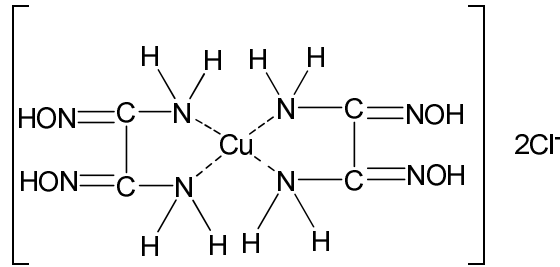
Visinal dioksim metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının ilk çalışma alanı olup, geçmiş yüzyıl boyunca geniş bir şekilde üzerinde araştırmalar yapılmıştır [134]. Diamino glioksimlerin kristal yapıları 1889 yılında bilinmesine rağmen ancak 1963 yılında tanımlanabilmiştir [135]. İlk kez 1882 yılında V.Meyer tarafından hazırlanan. oksimler, hem kaynatıldığında bozunmayan renksiz sıvı yapısında, hem de kristal yapıda elde edilmişlerdir. 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 [136]. Tschugaeff (1905) dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. L. Tschugaeff tarafından 1905 yıllarında yapılan çalışmalardan sonra Ni metalinin dimetilglioksim ile verdiği kompleksin yapısı aydınlatılmış ve daha sonra günümüze kadar değişik oksim ve geçiş metalleri arasında meydana gelen komplekslerin yapıları araştırılmıştır [137, 85]. Bu makalelerde önce Chakravorty bazı basit oksimlerin (*vic*-dioksim), kinonmonoksim, karbonil, imin, pridin, azo, hidroksi ve amidoksim kimyasal yapılarından bahsetmiştir [92]. Bertrand ve Eller geçiş metalleri ile oksimlerin bağlarını açıklamışlardır. Mehrota basit *vic*-dioksim içeren komplekslerin sentezi, yapıları ve reaktiviteleri ile ilgilenmiştir. Tasler ve arkadaşları fenolik oksim ligantlarının koordinasyonunu tanımladılar. Chanduri metal oksimat stratejisi kullanarak ligant bloklu, çeşitli homo ve hetero metalik paramagnetik kompleksler sentezledi. Sentezlenen bu moleküller magnetizm alanına önemli katkılar sağladı. Oksimato grubu, bileşiği değişik bölgelerdeki ortalama ferromagnetiklikten, güçlü antiferromagnetikliğe doğru etkileyebilir

[74]. Dioksimler metal kompleksleri oluştururken azot atomu üzerinden bağlanabildikleri gibi (Şekil 19.-I ve II) oksijen atomu üzerinden de bağlanabilmektedir (Şekil 19.-III). Monoksimler de benzer şekilde metale N ve O atomu üzerinden bağlanıp ya da her ikisi üzerinden bağlanarak (Şekil 19.- V ve VI) gibi metal kompleksleri oluşmaktadır (Şekil 19.). [137- 140].



Şekil 19. Oksimlerin metal komplekslerinde bağlanma konumları

Diaminogliksim ligandında, oksim grubunun yanı sıra  $-NH_2$  gruplarının da donör karakterli atomlar içermesi, bu bileşiğin bakır ile oksim azotu üzerinden koordinasyona girmesine sebep olur. Aşağıda gösterildiği gibi, bileşiğin bir tetraamin bakır (II) tuzu olması bu bileşiğin çok kararlı olmasını sağlar (Şekil 1.20.).



Şekil 20. Bis(Diaminogliksim-N)bakır(II) kompleksi

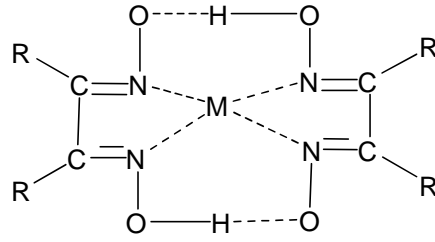
*anti*- ve *amphi*- konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin, geçiş metalleriyle kompleks bileşik verdiği ve genellikle *amphi*- oksim komplekslerinin *anti*- oksim komplekslerine dönüştüğü, araştırmalar sonucu ortaya konmuştur [6].

Genellikle *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile, kiremit kırmızı-turuncu [92], *amphi*- formları ise yeşilimsi-sarı kompleksler meydana getirir [5]. Fakat kompleksler, bu

iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilir. Düşük enerjili olan *anti*- formuna dönüşüm, genellikle daha etkin ise de bunun istisnaları vardır.

Son yıllarda *syn*- konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin de kompleks bileşikleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır [141].

Günümüzde birçok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genel olarak 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 (Şekil 21), [142]. Bu yapının ideal olarak  $D_{2h}$  simetrisinde olması gerekirse de gerçekte moleküllerde hafif bozunmalar mevcuttur.

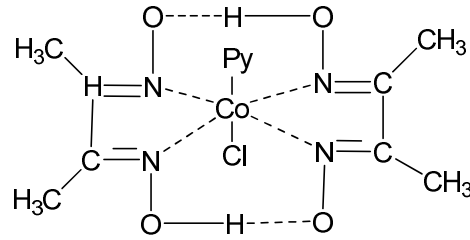


Şekil 21. *vic*-Dioksim-metal komplekslerinin genel gösterimi

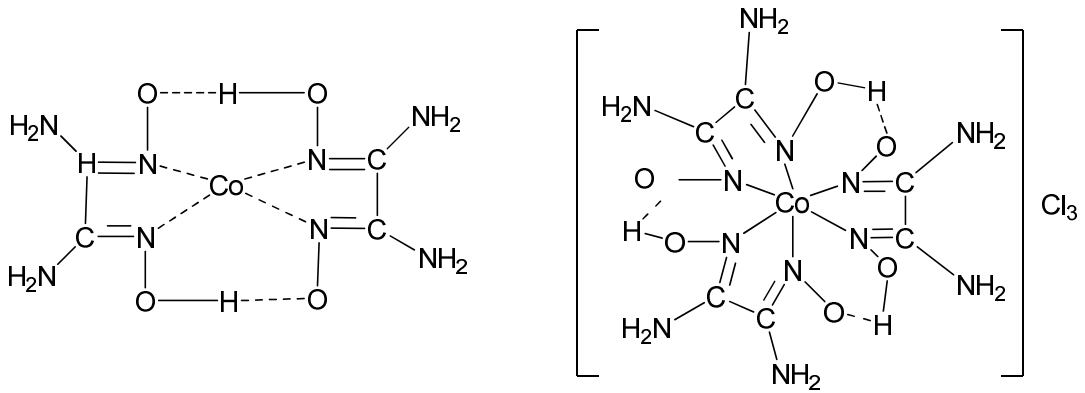
Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık X-ışını difraksiyon analizi ile  $2,44 \text{ \AA}$  olarak bulunmuştur. Bu tür komplekslerin yapısındaki C=N ve N-O bağ uzunlukları sırayla  $1,30 \text{ \AA}$  ve  $1,34 \text{ \AA}$  dolayında sabit olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluklarının kompleks oluşumu sonucunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise değişmediği gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesine, C=N bağına ait frekansın da önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. *anti*-Dioksim komplekslerine H köprüsü oluşumu nedeniyle,  $^1\text{HNMR}$  spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar [143, 125]. Kare düzlemsel *vic*-dioksim komplekslerinde molekül içi hidrojen köprü bağının (O.....O) uzunluğu  $2,4 \text{ \AA}$ – $2,67 \text{ \AA}$  arasında değişmektedir. Bu uzaklık  $2,5 \text{ \AA}$ 'un altında olduğunda hidrojen atomu, iki oksijen atomu arasında tam ortada bulunmaktadır. Mesafe  $2,5 \text{ \AA}$ 'un üzerinde ise hidrojen, oksijen atomlarından birine daha

yakın olacak şekilde bulunur. Hidrojen köprü bağının uzunluğu metalik atomik çapına göre değişmektedir. Örneğin; uzaklık  $Ni < Pd < Pt$  sırasına göre artmaktadır. *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 *amphi*- dioksimlerde gözlenir [5].

Co(III) ile vermiş olduğu komplekslerin yapılarının açıklanması, 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 karakterize etmek mümkün değildir. Dimetilglioksimin hava oksijeni ile yükseltgenmiş  $CoCl_2$  muamelesiyle oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil 22), iki diaminoglioksim ile kare düzlem bir kompleks veya diaminoglioksim ile üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks meydana gelir (Şekil 23).



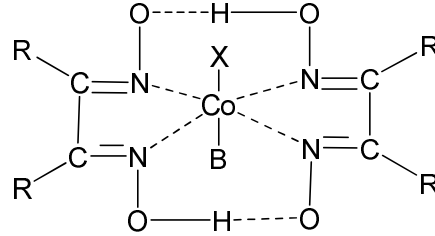
Şekil 22. Oktahedral dimetilglioksim Co(III) kompleksi



Şekil 23. Karedüzlem diaminoglioksim Co(II) ve oktahedral diaminoglioksim Co(III) kompleksi

Bu iki tip şelat bileşiği arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil, kararlılık bakımından da ileri gelmektedir. Dimetilglioksim kobalt kompleksinin kobalt-karbon bağı teşkil etme kabiliyeti biyokimyasal reaksiyon mekanizmaları bakımından büyük önem taşımaktadır [144].

Bu komplekslerin formülleri Tschugaeff tarafından genel olarak  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  şeklinde verilmiştir (Şekil 24.). Burada X; bir asit anyonunu ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  vb) B; bir organik bazı (piridin, imidazol, trifenilfosfin vb) ifade eder. Bu komplekslerde Co-X bağının reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalar sonucunda kobalt atomunun, aynen  $\text{B}_{12}$  vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir [145].



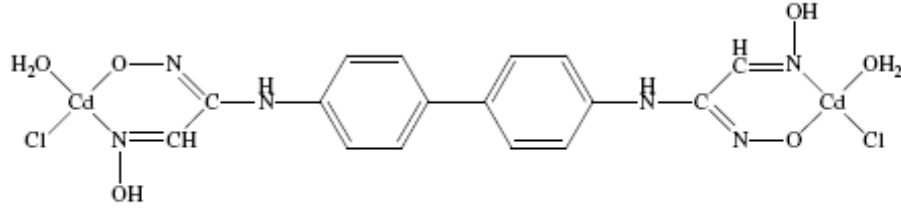
Şekil 24. Beş azot atomu ligandından oluşan Co(II) kompleksi

Bu kompleksin kararlılığı o kadar yüksektir ki kompleks bozunmadan kobalt iyonu (I) değerliğine kadar indirgenebilir. Böylece indirgenmiş kobalt ihtiva eden komplekse  $\text{B}_{12}$  vitaminine uygun olarak "kobaloksim" denmektedir. Bu madde azot gazı altında çözeltide mevcut olup indirgenmiş  $\text{B}_{12}$  vitaminine "vitamin  $\text{B}_{12\text{S}}$ " benzer reaksiyonlar verdiği tespit edilmiştir. Mesela; kararlı Co-C  $\delta$ -bağı mümkün olabildiğince değişik grupları bağlamak suretiyle bir seri kompleks elde edilmiş ve bu komplekslerle yer değiştirme reaksiyonları yapılarak  $\text{B}_{12}$  vitamini ve koenzimlerin biyolojik mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

### 1.7.8. Oksimlerle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

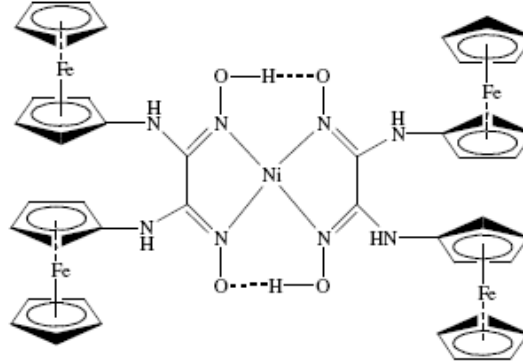
Çeşitli süstitüe amino ve diaminogliksim bileşiklerini N- (fenil)aminogliksim, N-(1-naftil)aminogliksim, N-(2-naftil)aminogliksim, 1,1'-bifenil-4-amino-4'-aminogliksim, 1, 1-bifenil-4, 4'-bis(aminogliksim), N, N'-bis(1-naftil)diaminogliksim,

N, N'- bis(2-naftil)diaminogliksim bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve UO<sub>2</sub>(VI) kompleksleri yapılmıştır [146]. Bu yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, IR, UV-Vis. spektral verileri temel alınarak aydınlatılmıştır. Aşağıda sentezlenen oksim bileşiklerinden 1, 1'-bifenil-4, 4'-bis(aminogliksim) bileşiğinin ve Cd(II) ile elde edilen kompleksin yapısı verilmiştir (Şekil 25).



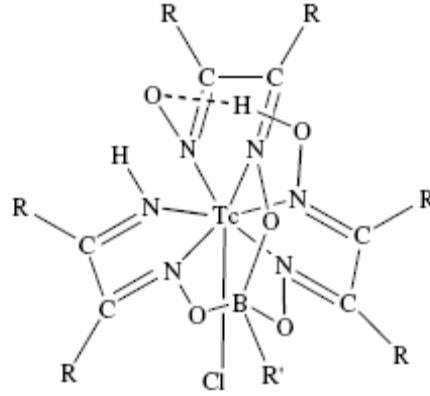
Şekil 25. Sentezlenen Cd(II) kompleksinin yapısı

*anti*-Diklorgliksim ile amino ferrosen reaksiyona sokularak bis(ferrosenilamino)-gliksim hazırlanmış ve nikel(II) kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 26), [147].



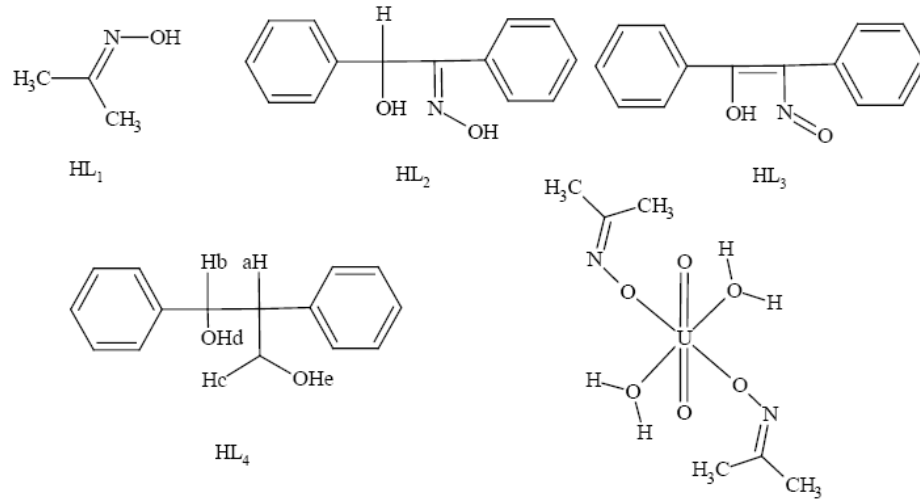
Şekil 26. Bis(ferrosenilamino)gliksim Ni(II) kompleksi

(EtB(OH)<sub>2</sub>) ve dimetilgliksimin <sup>99</sup>TcCl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ile reaksiyonundan elde edilen <sup>99</sup>TcCl(DMG)<sub>2</sub>(BDI)BEt (BDI=bütan-2, 3-dion imin-oksım) kompleksinin yapısı X-ray ile aydınlatılmıştır (Şekil 27), [148].



Şekil 27.  $^{99}\text{TcCl}(\text{DMG})_2(\text{BDI})\text{BEt}$  kompleksi

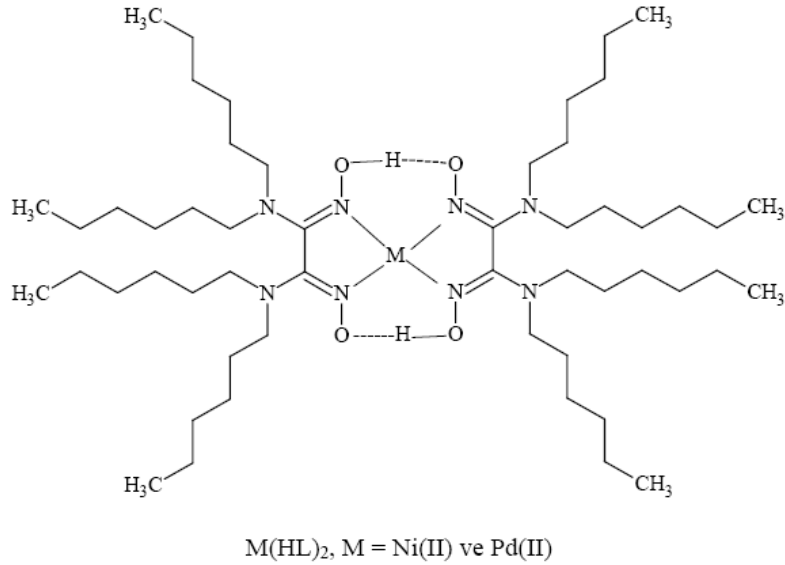
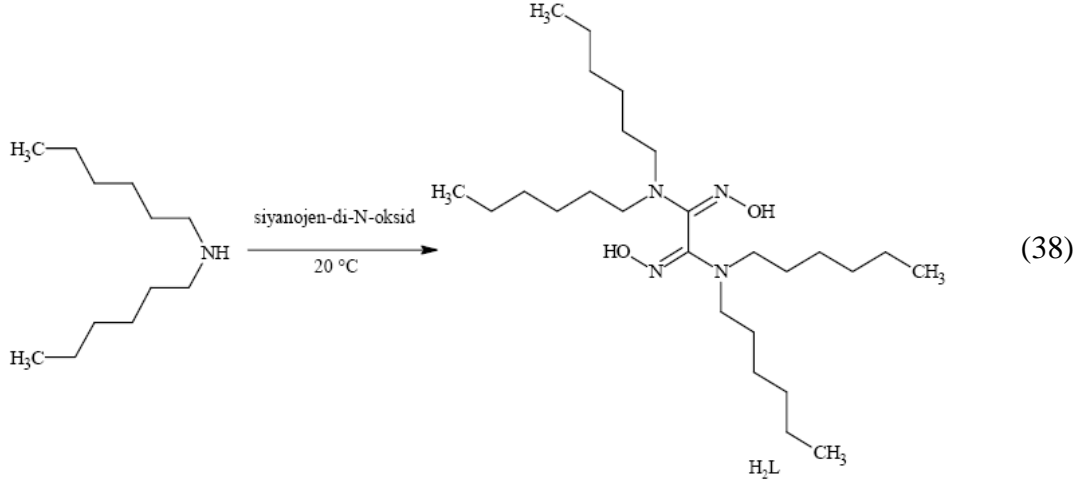
Uranyum(VI)'nın aseton oksim ( $\text{HL}_1$ ) ve  $\alpha$ -benzoin oksim ( $\text{HL}_2$ ) ile kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Aseton oksim'in U(VI) ile monomerik kompleksi  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)_2$  olarak,  $\alpha$ -benzoin oksim'in U(VI) ile dimerik kompleksi  $[\text{U}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{L}^3)(\text{HL}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  olarak bulunmuştur (Şekil 28) [149].  $\text{L}^3 = (\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O}^-) = \text{C}(\text{N}=\text{O}) (\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $(\text{HL}_4) = (\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{O}^-)\text{CH}(\text{NHOH})(\text{C}_6\text{H}_5)$  şeklinde ( $\text{HL}_2$ ) türevi olarak belirtilmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin yapısı elementel analiz,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, MS ve UV-vis. Spektrumu ile aydınlatılmıştır.



Şekil 28. Sentezlenen ligandlar ve  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)_2]$  komplekslerinin yapısı

Diheksilamin ve siyanojen-di-N-oksit'nin reaksiyonundan 8,9- bis(hidroksiimino)-7,10-diazotetrazosen ( $\text{H}_2\text{L}$ ) sentezlemiştir (Reaksiyon 38).  $\text{H}_2\text{L}$ 'nin Ni(II) ve Pd(II) ile

metal ligand oranı 1:2 şeklinde kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 29). Ligand ve metal komplekslerinin yapısı elementel analiz,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, MS ve UV-vis. Spektrumu ile aydınlatılmıştır [150].

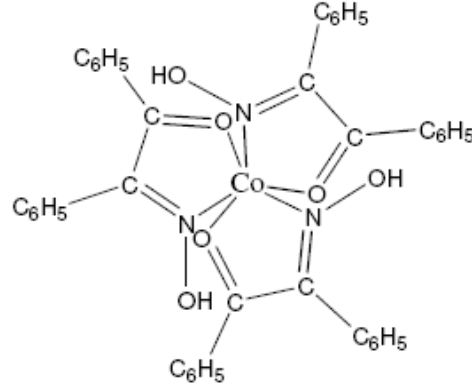


Şekil 29.  $\text{H}_2\text{L}$  ligandının  $\text{Ni}(\text{II})$  ve  $\text{Pd}(\text{II})$  komplekslerinin yapısı

Benzil-a-monoksım (BMO) ligandının  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 30), [151]. Bu monoklorglioksım komplekslerinin yapıları elektronik spektrum, IR, manyetik duyarlılık, molar kondüktivite, elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Molar kondüktivite ölçümlerinde elektrolit olmadıkları gözlenmiş, IR spektrum çalışmalarından BMO'nun monoanyonik çift dişli davranış gösterdiği anlaşılmıştır. Elektronik spektrum verilerinden  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  komplekslerinin

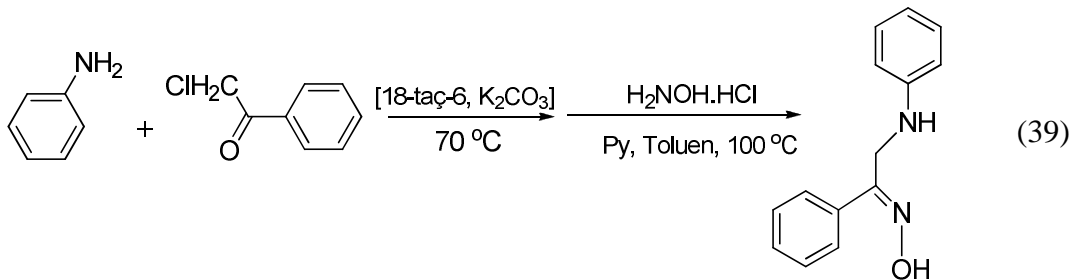


geometrisinin kare düzlem olduğu önerilmiştir.  $[\text{Co}(\text{BMO})_3]$  kompleksi X-ray difraksiyon yöntemi ile *fac*-oktahedral formunda olduğu ispatlanmıştır.

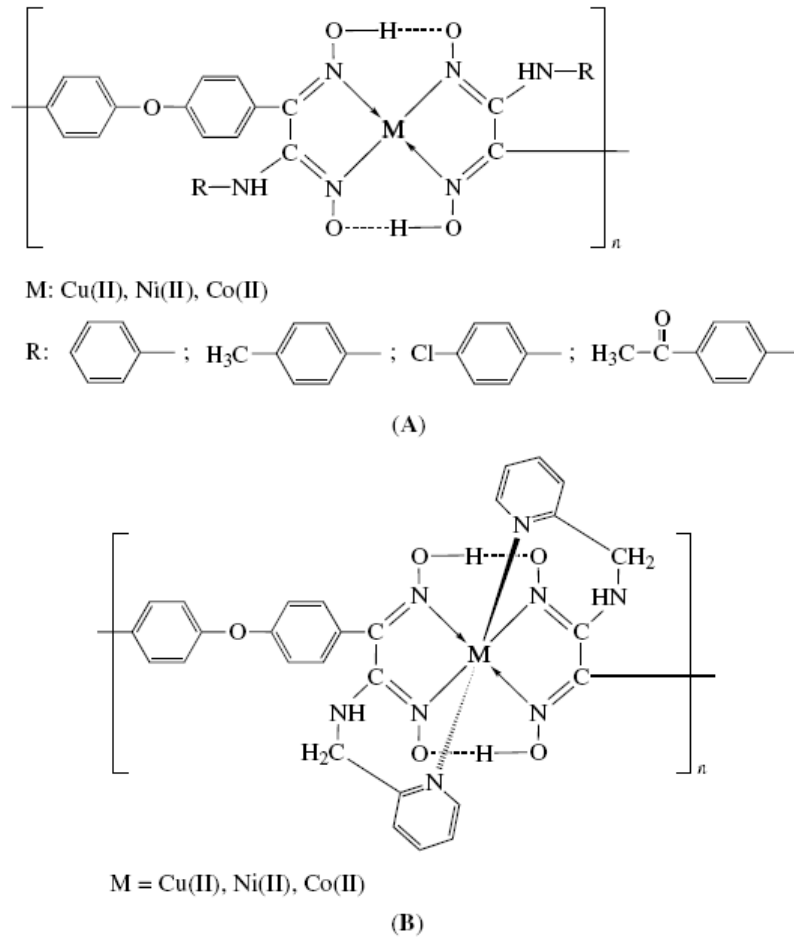


Şekil 30. Sentezlenen  $[\text{Co}(\text{BMO})_3]$  kompleksinin yapısı

Fenil(*N*-metilanilin)ketooksim (LH) ligandı sentezlenmiştir (Reaksiyon 39), [152]. Sentezlenen (LH) ligandının fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri; kaynama noktası (245-248 °C), suda çözünürlüğü (2.0 g/l) protonlanma katsayısı (log  $K_p$ , 5.7 metanolde) ve UV-visible spektrumunda maksimum absorpsiyon ( $\lambda_{\text{max}}$ ) 365 nm (metanolde) özelliklerine bakılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın metal komplekslerini ( $\text{CuL}_2$ ) elde etmişlerdir. Oluşturulan yeni oksim türevinin alkali ortam ve sulu HCl'de çözünürlüğü nötral Cu(II) kompleksi ( $\text{CuL}_2$ ) için seçici olmuştur. Mavi-mor Cu(II) kompleksi ise absorpsiyon spektrumunda ( $\lambda_{\text{max}}$ ) 610 nm'de tek bir pik vermesiyle karakterize edilmiştir.

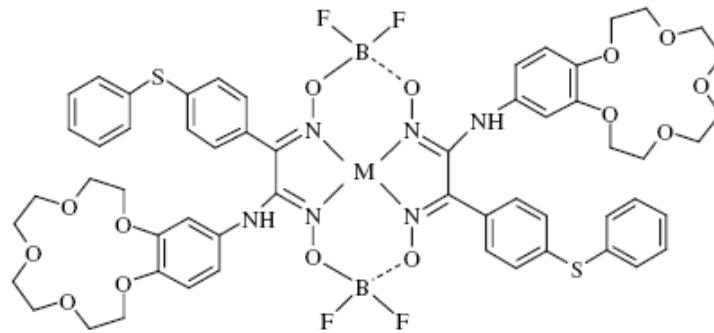


4,4'-Oksi-bis(aminofenilgliksim) ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzları ile yapmış olduğu polimerik metal kompleksleri yapılmıştır (Şekil 31), [153]. Bu ligandların ve komplekslerinin yapıları FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR, ICP-AES spektral data, elementel analiz ve manyetik ölçümler ile aydınlatılmıştır



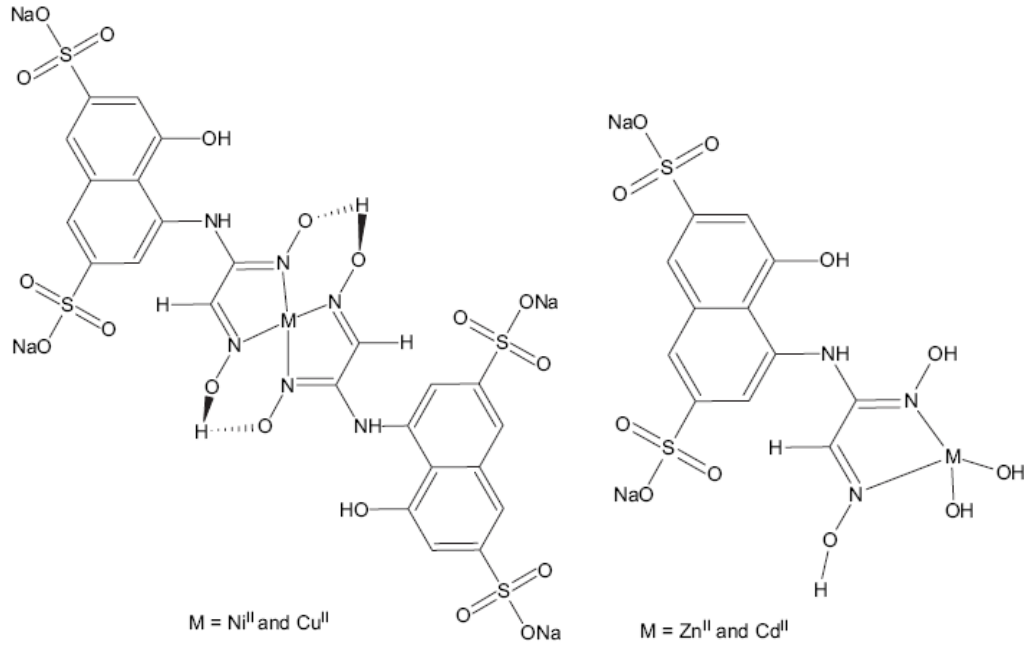
Şekil 31. 4,4'-oksi-bis(aminofenilgliksim) grubu içeren *vic*-dioksimin polimerik tarzda metal komplekslerinin yapısı

N-(4'-Benzo[15-taş-5]) tiyofenoksifenillaminogliksim ligandı ve bu ligandın metal kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 32), [154]. Bu ligandların ve komplekslerinin yapıları FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır.



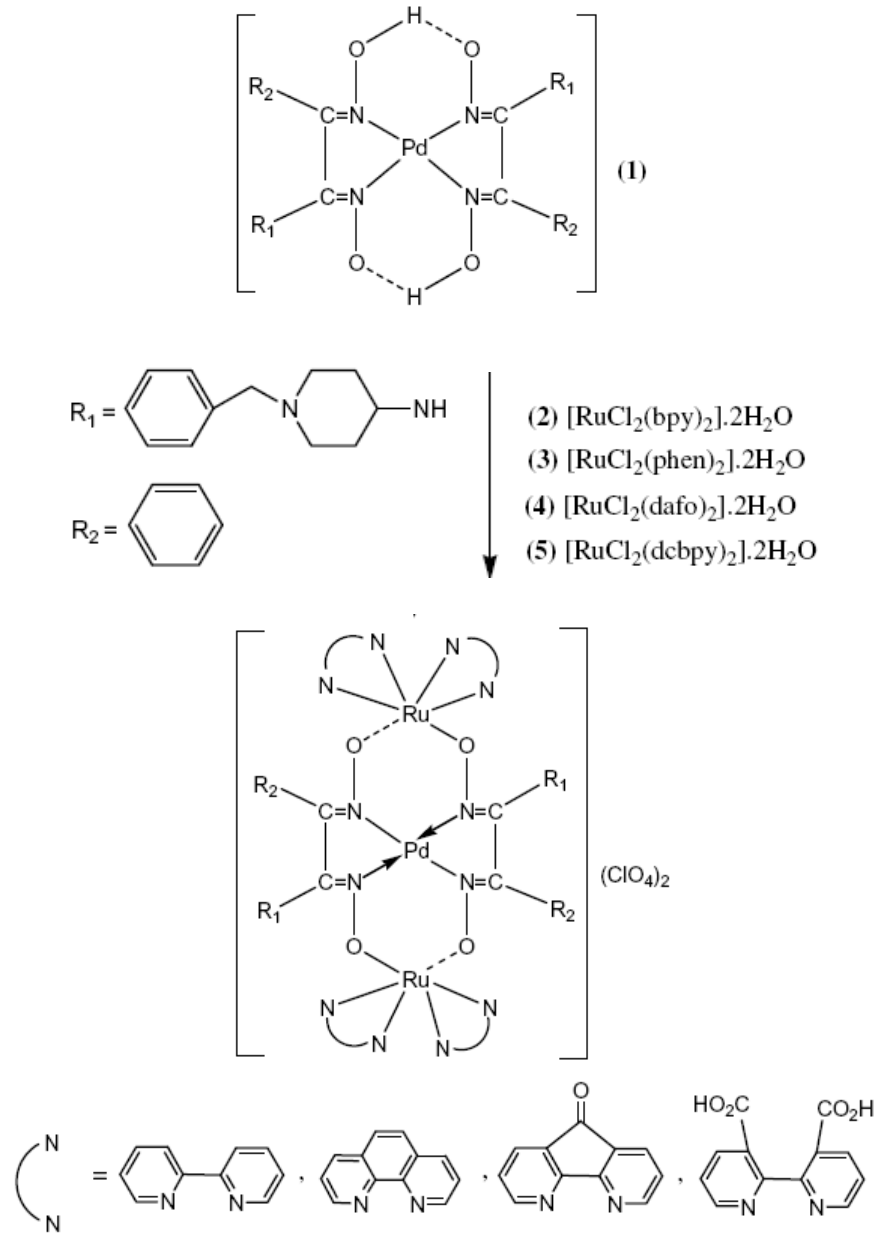
Şekil 32.  $[\text{Ni}(\text{BF}_2\text{L})_2]$  kompleksinin yapısı

4-Amino-5-hidroksi-2,7-naftalindisülfonik asid disodyum tuzu ve (E,E)-monoklorglioksim'den disodyum-4-hidroksi-5-[[1E,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)-etanimidoyl]amino}naftalin-2,7-disülfonat *vic*-dioxime ligandını (H<sub>2</sub>L) sentezlenmiştir (Şekil 1.33.) [155]. H<sub>2</sub>L'nin mononükleer Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) ile metal komplekslerinin yapısı elementel analiz, IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ile aydınlatılmıştır. Elementel analiz sonuçları ligand: metal oranının Ni(II ve Cu(II) kompleksleri için 2:1, Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için 1:1 olduğunu göstermiştir. Bu ligandın *Rhodotorula rubra*, *Kluyveromyces marxianus*, *Aspergillus fumigatus* ve *Mucor pusillus* mantarlarına karşı antimikrobiale özellik gösterdiği belirtilmiştir.



Şekil 33. H<sub>2</sub>L ligandının metal kompleksleri

N<sub>4</sub>-türü şelat içeren Ru(II) ve Pd(II) *vic*-dioksim kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 34), [156]. Bu komplekslerin yapıları UV- *vis*, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, manyetik susseptibilite ölçümleri, elementel analiz, molar iletkenlik, X-ray toz tekniği, termal analiz verileri ile aydınlatılmış, SEM ölçümleri alınmıştır.



Şekil 34. N<sub>4</sub>-türü şelat içeren Ru(II) ve Pd(II) vic-dioksim kompleksleri

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Infrared Spektrometresi | : Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi<br>(K.T.Ü. Kimya Bölümü) |
| NMR Spektrometresi      | : Varian Mercury 200 MHz Spektrometresi<br>(K.T.Ü. Kimya Bölümü)      |
| Kütle Spektrometresi    | : Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS MS<br>(K.T.Ü. Kimya Bölümü)        |
| Elementel Analiz        | : LECO 932 Elementel Analiz Cihazı<br>(K.T.Ü. Kimya Bölümü)           |
| TG / DTA                | : Seiko II Exstar 6000 TG/DTA<br>(K.T.Ü. Kimya Bölümü)                |

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Katehol, etil alkol, 2-kloroetanol, , kloroform, benzen, piridin, N<sub>2</sub> gazı, tiyoniklorür, HCl, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, sodyum bikarbonat, aseton, kuru NaI, etilasetat, hidroksilamin hidroklorür, glioksal, klor gazı, salisilaldehit, 1,2-dibromo etan, 1,3-diaminopropan, metanol, dietileter, NaBH<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>.O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, kuru asetonitril, n-butanol, (%10 Pd/C), %100'lük hidrazinhidrat, diklorometan, siyanojen di-N-oksit, bazik TLC plağı, bazik alümina, TLC plağı, silikajel, selit, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> gazı, saf su, siyah bant, mavi bant, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O.

### 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 2.3.1. 1,2- Bis(2-hidroksietoksi) Benzen Sentezi

500 ml'lik üç boyunlu bir balona 250ml etil alkol konuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek (28g, 0.25 mol) katehol ve (25.45g, 0.64mol) sodyum hidroksit ilave edildi.

Reaksiyon sıcaklığı 50 °C'ye kadar çıkarıldı ve çözünmeyi kolaylaştırmak için 10 ml saf su ilave edildi. Reaksiyon karışımının tamamen çözünmesini sağladıktan sonra (42.72 ml, 0.64 mol) 2-kloroetanol reaksiyon ortamına 15 dakikada damlatıldı. Damlatma bittikten sonra reaksiyon karışımı kaynama sıcaklığına getirilerek bu sıcaklıkta 20 saat süreyle N<sub>2</sub> atmosferinde karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı mavi banttı süzüldü. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Geri kalan kahverengi yağimsı kısım 750 ml kloroformda çözüldü, sırasıyla %10'luk NaOH ve saf su ile yıkandı. Sarı renkli kloroform fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Çözücü 15 ml kalıncaya kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Çözelti soğutuldu, bu esnada beyaz renkli kristalimsi maddenin çöktüğü gözlemlendi Metanolden yeniden kristallendirildi. Krozeden süzüldü, krem renkli katı madde vakum etüvünde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim 20.36g (%40.4), e.n: 78-80 °C [157].

### 2.3.2. 1,2- Bis(2-kloroetoksi) Benzen Sentezi

500 ml'lik üç boyunlu bir balona (20 g, 0.1 mol) 1,2- bis(2-hidroksietoksi) benzen, 92 ml benzen ve 18 ml piridin konuldu. Karışım N<sub>2</sub> atmosferinde 86 °C' ye kadar ısıtıldı. Bu sırada madde tamamen çözüldü. Kaynama başladıktan sonra ( 15.92 ml, 0.22 mol) tityoniklorür karışmakta olan çözeltiye üç saatte damla damla ilave edildi. Bu sürenin sonunda iki faz oluştu. Geri soğutucu altında kaynatma işlemine 1 gece (12) saat devam edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 2.29 ml derişik HCl'in 9.16 ml sudaki çözeltisi damla damla 15 dakikada ilave edildi. Sulu faz benzen fazından ayrıldı. Benzen fazı düşük basınç altında evaporatörde 15 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Bu işlem sonunda pul kristalimsi beyaz maddenin çöktüğü gözlemlendi. Oluşan çökelti krozeden süzüldü, etanolden kristallendirildi. Açık sarı renkli madde vakum etüvünde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim 19.4g (%82), e.n: 62-64 °C [158].

### 2.3.3. 4-Nitro-1,2-bis(2-kloroetoksi) Benzen Sentezi

Üç boyunlu 2 litrelik bir balona (19 g, 0.08 mol) 1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen, 303 ml CHCl<sub>3</sub> ve 262 ml CH<sub>3</sub>COOH konuldu. Reaksiyon ortamına 80 ml %65'lik derişik HNO<sub>3</sub> yaklaşık 1.5 saat içerisinde karıştırılarak oda sıcaklığında ilave edildi. Karışım 24

saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti sodyum bikarbonat ile nötrleştirildi. Kloroform fazı ayrıldı ve  $MgSO_4$  ile kurutuldu. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde 200 ml sıcak asetonda çözüldü ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözelti bir gece soğukta bekletildi, çöken açık sarı renkli kristaller süzüldü. Etanolden kristallendirildi. Açık sarı renkli katı madde vakum etüvünde  $P_2O_5$  yanında kurutuldu. Verim 13.3 g, (%58.9), e.n. 89-90 °C [159].

#### 2.3.4. 4- Nitro-1,2-bis(2-iyodoetoksi)-Benzen Sentezi

500 ml'lik iki boyunlu bir balona (41.4 g, 0.276 mol) kuru NaI, 250ml kuru aseton ve (12.9 g, 0.046 mol) 4-nitro-1,2-bis(2-kloroetoksi)benzen konuldu ve  $N_2$  atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon başladıktan sonra çözeltinin rengi koyulaştı ve katı ürün oluşmaya başladı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı kuruluğa kadar evapore edildi ve 100 ml etilasetat ilave edildi. Reaksiyon karışımı süzüldü ve etilasetatla yıkandı. Süzüntü  $Na_2SO_4$  ile kurutuldu, siyah banttı süzüldü ve 15 ml kalıncaya kadar düşük basınçta evaporatörde buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra açık sarı kristallerin çöktüğü gözlemlendi. Elde edilen katı süzüldü. Asetondan kristallendirildi. Sarı renkli katı madde vakumda  $P_2O_5$  yanında kurutuldu. Verim 15 g, (%70.2), e.n.:81-82 °C [160].

#### 2.3.5. Gliksim Sentezi

(24 g, 0.35 mol) hidroksilamin hidroklorürün yaklaşık 100 ml suda çözülerek (18 g, 0.16 mol)  $Na_2CO_3$ 'ün kısım kısım ilavesiyle hazırlanan çözelti gaz çıkışı bitinceye kadar 4 saat -10 °C'de karıştırıldı. Bu çözelti bir kriyostat hücreinde -10 °C'de soğutulmuş (10 g, 28 ml) gliksal üzerine yavaş yavaş ilave edildi. İlave sırasında bulanma gözlemlendi. Bu süre sonunda oluşan açık sarı renkli katı süzüldü, katı kısım saf su ile yıkandı. Daha sonra etanolden kristallendirildi. Açık sarı renkli katı madde vakum desikatöründe kurutuldu. Verim 15 g, (%70.2), e.n.:166-167 °C (bozunma) [161,162,163].

### 2.3.5. (E,E)-Diklorgliksim Sentezi

(10 g, 0.11 mol) Gliksim'in 200 ml saf su ve 50 ml derişik HCl ile süspansiyonu hazırlandı. Bu süspansiyon, gliksim çözüncüye kadar bir ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra çözeltili buz banyosunda soğutulurken içerisinde 15 dakika boyunca yavaş yavaş klor gazı geçirildi. Bu süre sonunda 0 °C'ye soğutulan karışımdan hızlı bir şekilde klor gazı geçirilerek işlem 2 saat süreyle devam ettirildi. Bu süre sonunda ortamda diklorgliksim oluşmaya başladı. Oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü, (5x100) ml saf su ile yıkandı ve 120 °C'de kurutuldu. Diethyl eterden kristallendirildi. Beyaz renkli katı madde vakum desikatöründe kurutuldu. Verim:14.00 g (%78), e.n:212-213 °C (bozunma) [161,162,163].

### 2.3.6. 1,4 –Bis (2'-formilfenil)-1,4-dioksabutan

1 Litrelik üç boyunlu bir balona salisilaldehit ( 24.4g, 0.2 mol) konuldu ve ortama 40 ml etil alkol ilave edilerek N<sub>2</sub> atmosferinde çözüldü. Bu çözeltiliye (8 g, 0.2 mol) NaOH'ın 400 ml sulu çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı kaynama sıcaklığına getirilerek 1,2-dibromo etan (87 ml, 0.1 mol) ortama damla damla ilave edildi. Reaksiyon içeriğine 400 ml etil alkol ilave edilerek 44 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı süzüldü, saf su ile yıkandı ve etil alkolden kristallendirildi. Açık sarı renkli katı madde vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim:16.2 g (61.2), e.n:127-129 °C [164].

### 2.3.7. 3,4,:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioksasiklopentadecan-1,11-dien

1 Litrelik üç boyunlu bir balona 1,4 –Bis (2'-formilfenil)-1,4-dioksabutan (8g, 0.03 mol) konuldu ve 300 ml kuru metanol ilave edilerek N<sub>2</sub> atmosferinde çözüldü. 1,3-diaminopropan (2.14g, 0.03 mol) 60 ml kuru metanolde çözümlenerek bir damlatma hunisiyle ortama bir saatte damlatıldı. Reaksiyon karışımı bir saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve 400 ml saf su ilave edildi, oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çöken katı kısım süzüldü, diethyl eter üzerinden



kristallendirildi. Elde edilen sarı renkli katı süzüldü, vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim 8.8g (%97), e.n:164-165 °C [164].

### **2.3.8. 6,7,8,9,10,11,17,18-oktahidro-5H-dibenzo[e,n][1,4]dioksa[8,12]-diazasiklopentadesin**

500 ml'lik iki boyunlu bir balona 3,4:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioksasiklopentadekan-1,11-dien (3.5g, 0.011mol) konuldu ve 100 ml kuru etanol ilave edilerek N<sub>2</sub> atmosferinde çözüldü. NaBH<sub>4</sub> (3.76 g, 0.099mol) ortama ilave edildi. Kaynama sıcaklığına ayarlanan karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla 31.6 ml (17g, 0.12mol) BF<sub>3</sub>.O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bir saatte damla damla ilave edildi. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına kadar soğutuldu 30 ml çözücü kalıncaya kadar düşük basınçta evapore edildi. Daha sonra 200ml saf su ilave edilerek madde çöktürüldü. Çöken katı kısım süzüldü, katı kısım dietileter üzerinden kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli katı süzüldü, vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim 2.82g (%80), e.n:143-144 °C [165].

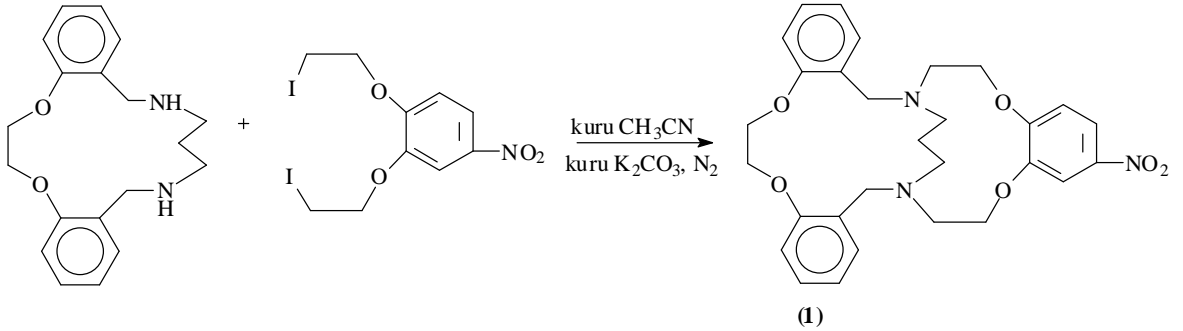
## **2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi**

### **2.4.1. 19-nitro-6,7,15,16,23,24-hegzahidro-13H,26H-14,25-propanotribenzo-[b,i,o][1,4,11,14,7,18]tetraokzadiazasikloikosin (1) Bileşiminin Sentezi**

500 ml'lik üç boyunlu bir balona 6,7,8,9,10,11,17,18-oktahidro-5H-dibenzo[e,n][1,4]dioksa[8,12]diazasiklopentadesin (2.5g, 8.01mmol) konuldu ve 150ml kuru asetonitrilde N<sub>2</sub> atmosferinde 60 °C'de karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine (3.3g, 24mmol) kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta yarım saat karıştırıldıktan sonra, 4- nitro-1,2-bis(2-iyodoetoksi)-benzen (3.71g, 8.01mmol) 40ml kuru asetonitrilde çözülmesiyle hazırlanan çözelti bir damlatma hunisi yardımıyla 2 saatte damla damla ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform:aseton (2:0.5) çözücü sisteminde bazik TLC plağı kullanılarak kontrol edildi. Reaksiyon 90 °C'de 9 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı mavi banttandan süzüldü, çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı kısım 150 ml kloroformda çözülerek 10 ml saf su ile yıkandı. Ayrılan kloroform fazı kuru MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Kloroform fazı evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde

edilen sarı renkli katı ürün kloroform:aseton (2:0.5) çözücü sistemi kullanılarak bazik alümina ile dolu kolondan saflaştırıldı. Verim 3.08g (%74.2), e.n:188-190 °C.

|  |  |
|--|--|
| Elementel Analiz   | : C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>  |
| Hesaplanan(%)  | : C: 67.05; H: 6.36; N: 8.09   |
| Bulunan(%)   | : C: 67.09; H: 6.30; N: 7.92   |
| IR (KBr Tablet), $\nu/\text{cm}^{-1}$                      | : 3076 (Ar-H), 2927-2869 (Alif. C-H), 1599, 1588, 1513-1336 (NO <sub>2</sub> ), 1493, 1451, 1277, 1241 (Ar-O-CH <sub>2</sub> ), 1119 (-O-CH <sub>2</sub> ), 1034, 946 (N-O), 752.  |
| <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), ( $\delta$ :ppm)  | : 7.84 (d, 1H, Ar-H), 7.54 (s, 1H, Ar-H), 7.35-7.19 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (t, 2H, Ar-H), 6.81 (d, 2H, Ar-H), 6.68 (d, 1H, Ar-H) 4.30 (s, 4H, CH <sub>2</sub> -O), 4.04-3.98 (t, 4H, CH <sub>2</sub> -O), 3.70 (s, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 3.21-3.20 (m, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 2.52 (t, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 1.91 (m, 2H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ). |
| <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), ( $\delta$ :ppm) | : 157.07, 154.99, 148.89, 141.32, 132.39, 132.17, 128.66, 127.98, 120.88, 118.06, 110.63, 107.94, 69.12, 66.12, 54.43, 53.99, 52.35, 51.84.  |
| MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)                               | : 520 [M+1] <sup>+</sup>   |



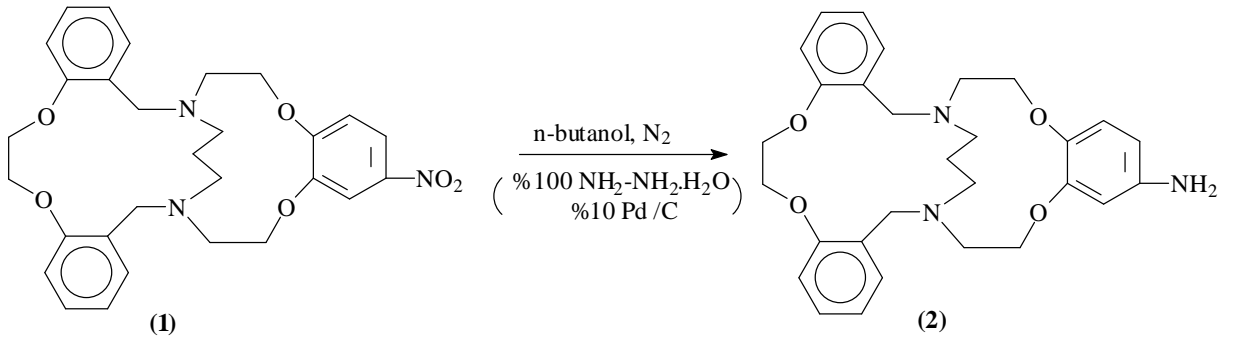
Şekil 35. (1) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.2. 6,7,15,16,23,24-hegzahidro-13H,26H-14,25- propanotribenzo- [b,i,o][1,4,11,14,7,18]-tetraokzadiazasikloikosin-19-amin (2) Bileşiğinin Sentezi

300 ml'lik üç boyunlu bir balona 19-nitro-6,7,15,16,23,24-hegzahidro-13H,26H-14,25-propanotribenzo[b,i,o] [1,4,11,14,7,18]tetraokzadiazasikloikosin (1) (3g, 5.78 mmol) konuldu. 140ml n-Butanol ilave edilerek N<sub>2</sub> atmosferinde geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında çözüldü. Daha sonra oda sıcaklığına soğutularak 0.3g (%10 Pd/C) ilave edildi. Kaynama sıcaklığına getirilen karışıma, bir damlatma hunisi yardımıyla 4ml %100'lük hidrazinhidrat yarım saatte damlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi çözücü olarak metanol kullanılarak TLC plağı ile kontrol edildi. Reaksiyon azot atmosferinde 125 °C'de 24 saat devam ettirildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı sıcakken selit üzerinden süzülde, çözücü düşük basınç altında

evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen açık bordo renkli yağimsı ürün metanol-kloroform (2:1) çözücü sistemi kullanılarak silikajel ile dolu kolona yüklenerek saflaştırıldı. Açık bordo renkli katı ürün vakumda desikatörde kurutuldu. Verim 1.75 g (%61.92) e.n:144-146 °C.

|   |  |
|---|--|
| Elementel Analiz                                  | : C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  |
| Hesaplanan(%)                                     | : C: 71.16; H: 7.15; N: 8.55   |
| Bulunan(%)  | : C: 71.17; H: 7.03; N: 8.72   |
| IR (KBr Tablet), v/cm <sup>-1</sup>               | : 3337-3208 (NH <sub>2</sub> ), 3060 (Ar-H), 2927-2871 (Alif. C-H), 1600 (NH <sub>2</sub> ), 1509, 1493, 1450, 1231 (Ar-O-CH <sub>2</sub> ), 1123 (-O-CH <sub>2</sub> ).   |
| <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)  | : 7.31-7.19 (m, 4H, Ar-H), 6.96 (t, 2H, Ar-H), 6.89 (d, 2H, Ar-H), 6.65 (d, 1H, Ar-H), 6.16 (s, 2H, Ar-H), 5.78(s, 2H, NH <sub>2</sub> ), 4.34 (s, 4H, CH <sub>2</sub> -O), 3.96 (t, 2H, CH <sub>2</sub> -O), 3.85 (t, 2H, CH <sub>2</sub> -O), 3.72 (s, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 3.13 (m, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 2.56 (t, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 1.87 (m, 2H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ). |
| <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm) | : 156.89, 150.24, 141.11, 132.54, 131.94, 128.43, 120.59, 120.48, 116.35, 110.52, 106.52, 101.91, 68.05, 67.85, 65.86, 53.60, 51.85, 50.22.  |
| MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)                      | : 490 [M+1] <sup>+</sup>   |



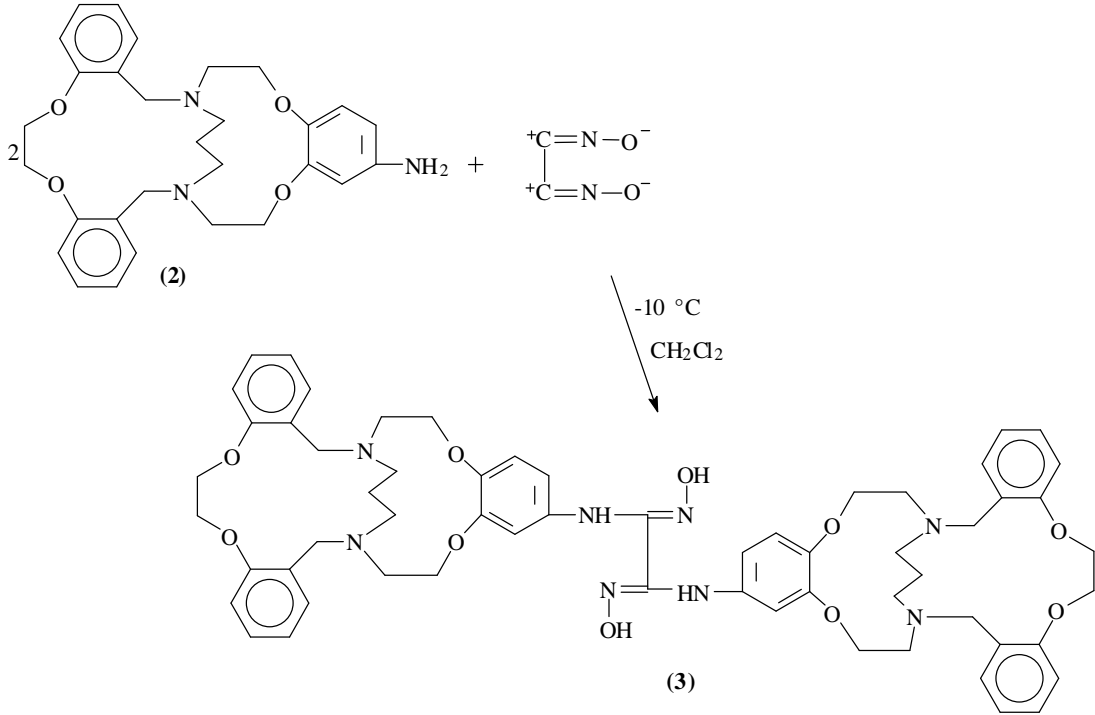
Şekil 36. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.4.3. N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-di-6,7,15,16,23,24-hekzahidro-13H,26H-14,25-propantribenzo-b,i,o][1,4,11,14,7,18]tetraokzadiazasikloicosin-19-yl-N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-[dihidroksietandimidamid [H<sub>2</sub>L] (3) Bileşiğinin Sentezi

Bir kriyostat hücresinde (1.7 g, 3.47 mmol) (2) bileşiği 40 ml diklorometanda N<sub>2</sub> atmosferinde çözüldü. -10 °C'ye Kadar soğutulan çözelti üzerine, (0.27 g, 1.74 mmol) diklorantiglioksim 25 ml diklorometanda süspansiyonu ve 1 N 25 ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ayrı ayrı erlenlerde -10 °C'ye soğutularak birbirine ilavesiyle hazırlanan siyanojen di-N-oksit karışımı soğutulmuş ayırma hunisi yardımıyla hızlı bir şekilde ilave edildi. -10 °C'de N<sub>2</sub>(g)

atmosferinde reaksiyon etanol:kloroform (1:1) çözücü sisteminde TLC ile kontrol edilerek 10 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda çözücü düşük basınç altında evaporatörde 15 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti bir gece soğukta bekletildi, çöken sarı renkli katı süzüldü. Sırasıyla su, soğuk alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakum etüvünde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında desikatörde kurutuldu. Etanolden kristallendirildi. Verim 0.96g (%51.97), e.n: 229,7 °C (bozunma).

|  |   |
|--|---|
| Elementel Analiz   | : C <sub>60</sub> H <sub>70</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub>  |
| Hesaplanan(%)  | : C: 67.77; H: 6.58; N: 10.53   |
| Bulunan(%)   | : C: 67.74; H: 6.85; N: 10.35   |
| IR (KBr Tablet), $\nu/\text{cm}^{-1}$                        | : 3378 (N-H), 3230 (O-H), 3060 (Ar-H), 2924-2873 (C-H), 1613 (C=N), 1600 (N-H), 1509, 1489, 1229 (Ar-O-CH <sub>2</sub> ), 1123 (-O-CH <sub>2</sub> ), 941 (N-O).  |
| <sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), ( $\delta$ :ppm)  | : 10.50 (s, 2H, OH), 9.32 (s, 2H, NH), 7.60 (s, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 4H, Ar-H), 7.11 (d, 8H, Ar-H), 7.08-6.81 (t, 8H, Ar-H), 4.28 (s, 8H, CH <sub>2</sub> -O), 4.00-3.63 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -O), 3.35 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -N), 3.00-2.95 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -N), 2.60-2.48 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -N), 2.01 (m, 4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ). |
| <sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), ( $\delta$ :ppm) | : 168.40, 167.96, 147.08, 143.89, 142.57, 134.90, 132.54, 131.94, 128.43, 120.59, 120.48, 114.54, 113.01, 106.91, 68.73, 67.85, 54.61, 50.22, 35.74, 25.81.   |
| MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)                                 | : 1064 [M+1] <sup>+</sup>   |

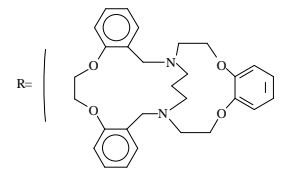
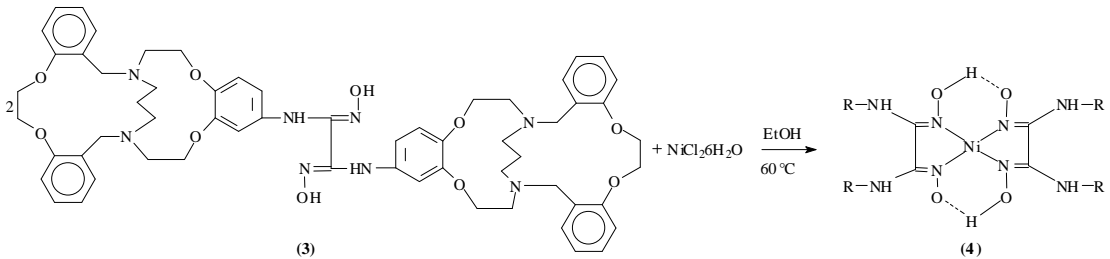


Şekil 37. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.4. [Ni(LH)<sub>2</sub>] Mononükleer (4) Kompleksinin Sentezi

Oksim (3) bileşiği (0.45 g, 0,42 mmol) bir beherde 30 ml etanolde 60 °C’de ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiliye (0.05 g, 0.21 mmol) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O’nun bir beherde 20 ml etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edildi. İlaveden hemen sonra başlangıçta sarı renkte olan çözeltinin rengi turuncuya değişti. Çözeltinin pH’ı 1.98 olarak ölçüldü. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N’in etanollü çözeltisinin ilavesiyle çözeltinin pH’sı≅ 4.5’e ayarlandı. pH’ın ayarlanmasından sonra kompleks hacimli bir şekilde çökmeye başladı. Reaksiyon 60 °C’de 3 saat devam ettirildikten sonra oda sıcaklığına soğutularak 2 saat karıştırıldı Bu süre sonunda oluşan çökelek süzüldü. Sırasıyla saf su, etilalkol ve dietieterle yıkandı. Preparatif TLC plağı kullanılarak metanol:asetonitril (1:1) çözücü sistemiyle saflaştırıldı.Vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu.Verim 0.24 (%52.2), e.n: 256,5 °C (bozunma).

|   |   |
|---|---|
| Elementel Analiz                                    | : C <sub>120</sub> H <sub>138</sub> N <sub>16</sub> O <sub>20</sub> Ni  |
| Hesaplanan(%)                                       | : C: 66.01; H: 6.32; N: 10.25   |
| Bulunan(%)  | : C: 66.10; H: 6.31; N: 10.39   |
| IR (KBr Tablet), v/cm <sup>-1</sup>                 | : 3318 (N-H), 3082 (Ar-H), 2920-2857 (C-H), 1661 (O-H...O), 1621(C=N), 1604 (N-H), 1554,1503, 1264 (Ar-O-CH <sub>2</sub> ), 1166(-O-CH <sub>2</sub> ), 1007 (N-O).  |
| <sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)  | : 16.40 (s, 2H, O-H...O), 9.62 (s, 4H, NH), 7.98-6.96 (m, 44H, Ar-H), 4.30 (s, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 3.90 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 3.38 (s, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.89 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.46 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 1.71 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ). |
| <sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm) | : 168.345, 168.03, 147.02, 143.90, 142.88, 142.54, 141.62, 134.87, 134.15, 130.10, 120.10, 114.50, 106.93, 79.84, 68.77, 67.85, 54.68, 35.75, 35.55.  |
| MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)                        | : 2181 [M-2] <sup>+</sup>   |

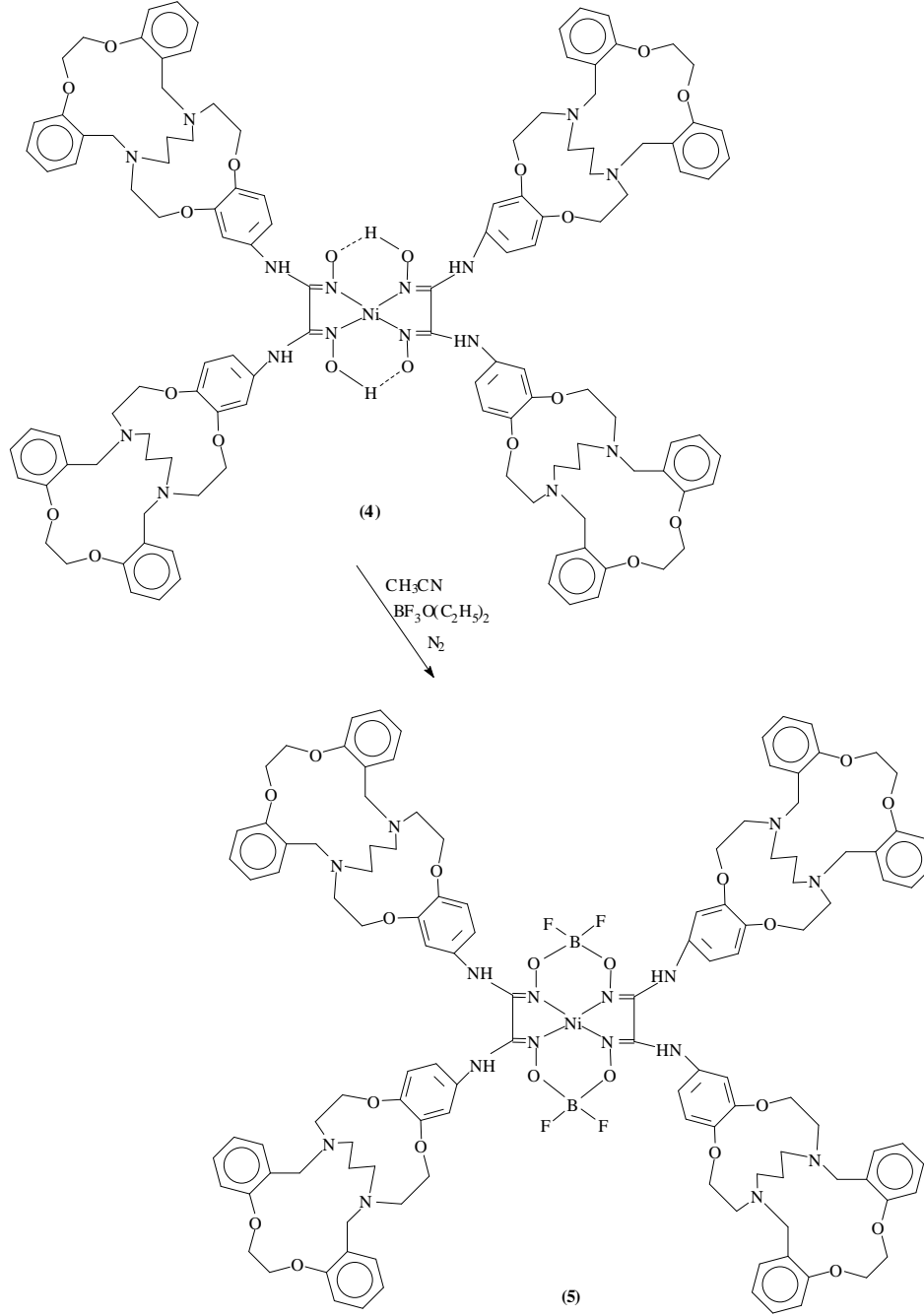


Şekil 38. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.4.5. [Ni(LBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (5) Kompleksinin Sentezi

100 ml'lik üç boyunlu bir balonda (0.2 g, 0.09 mmol) mononükleer Ni (II) kompleksi (4), 50 ml asetonitrilde kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında ısıtılarak süspansiyonu oluşturuldu. Bu süspansiyona azot atmosferinde 85 °C'de (0.09 ml 0.36 mmol) BF<sub>3</sub>.O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>'nin 10 ml asetonitrildeki çözeltisi yarı saatte damla damla ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi metanolde TLC plağı ile kontrol edilerek, reaksiyon 5 saat geri soğutucu altında kaynatılarak devam ettirildi. Bordo renkteki reaksiyon içeriği bir balona alınarak çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen kalıntıya 10 ml asetonitril ilave edilerek çözüldü. Tekrar evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bordo renkli kalıntıya 10 ml etil alkol ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan çökelek süzüldü, sırasıyla etil alkol ve dietileterle yıkandı. Etil alkolden kristallendirildi. Vakumda desikatörde kurutuldu. Verim 0.11 g (%55), e.n.:84-86°C.

|   |   |
|---|---|
| Elementel Analiz                                  | : C <sub>120</sub> H <sub>136</sub> N <sub>16</sub> O <sub>20</sub> NiB <sub>2</sub> F <sub>4</sub>   |
| Hesaplanan(%)                                     | : C:63.23; H: 5.96; N: 9.82   |
| Bulunan(%)  | : C: 63.37; H: 6.04; N: 9.66  |
| IR (KBr Tablet), v/cm <sup>-1</sup>               | : 3392 (N-H), 3032 (Ar-H), 2961-2928 (C-H), 1632(C=N), 1605 (N-H), 1513, 1456, 1245 (Ar-O-CH <sub>2</sub> ), 1124 (B-O), 1054(B-F), 946 (N-O).  |
| <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)  | : 9.48 (s, 4H, NH), 7.01-6.93 (m, 44H, Ar-H), 4.31 (s, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 4.02-3.98(m, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 3.39-3.36 (s, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.96-2.66 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.50 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.08 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ). |
| <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm) | : 152.77, 152.51, 146.96, 137.59, 134.85, 127.34, 126.26, 125.45, 116.78, 116.33, 112.89, 106.25, 106.09, 61.95, 61.64, 61.35, 51.57, 49.47, 25.85.   |
| MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)                      | : 2279 [M] <sup>+</sup>   |



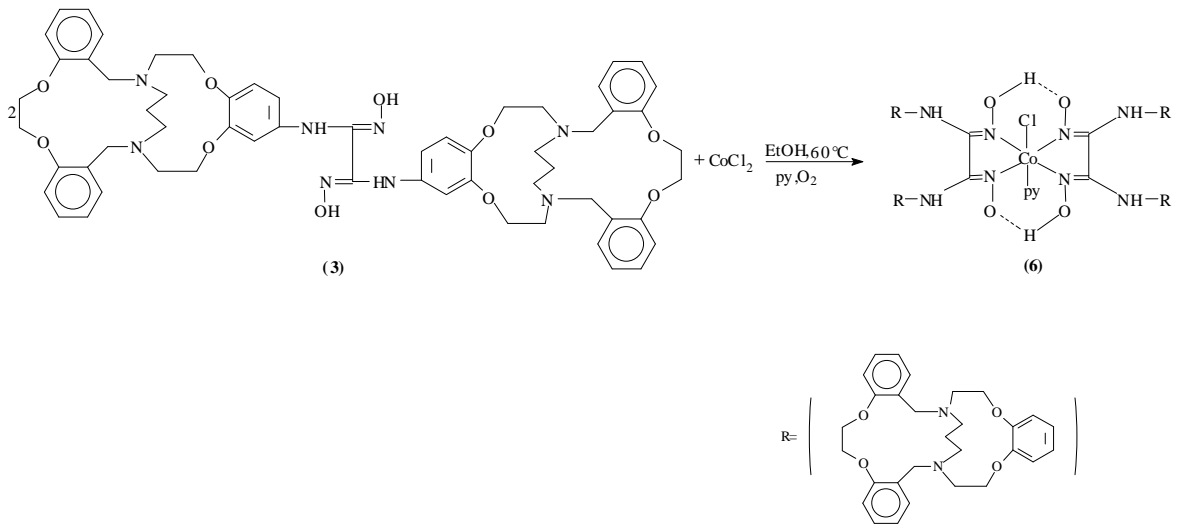
Şekil 39. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.6. [Co(LH)<sub>2</sub>pyCl] Mononükleer Co(III) (6) Kompleksinin Sentezi

Oksim (3) (0.25 g, 0.24 mmol)'ü üç boyunlu 250 ml'lik bir balonda 60 °C'de 40 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye, (0.03 g, 0.12 mmol) CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O'nun 15 ml etanolde çözünmesiyle hazırlanan çözelti aynı sıcaklıkta ilave edildi. İlaveden sonra başlangıçta sarı renkte olan çözeltinin rengi kahve rengine dönüştü ve bulanıklık gözlemlendi.

yapıldığı ilk anda çözeltinin renginde bulanma olduğu gözlemlendi. 60 °C'de Reaksiyon ortamından 30 dakika O<sub>2</sub> gazı geçirildikten sonra ortama (0.01ml, 0.12 mmol) piridinin 2 ml etanoldeki çözeltisi bir mikro pipetle ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi metanolde TLC plağı ile kontrol edilerek, 2.5 saat daha aynı sıcaklıkta O<sub>2</sub> geçişi devam ettirildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon içeriği buzdolabında bir gece bekletildi. Oluşan koyu kahverengi çökelek süzüldü. Sırasıyla saf su, soğuk alkol ve dietileter ile yıkandı. Preparatif TLC plağı kullanılarak metanol:asetonitril (1:1) çözücü sistemiyle saflaştırıldı. Vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 0.12 g (%44.9), erime noktası: 276-278 °C (bozunma).

|   |   |
|---|---|
| Elementel Analiz                                    | : C <sub>125</sub> H <sub>143</sub> N <sub>17</sub> O <sub>20</sub> CoCl  |
| Hesaplanan(%)                                       | : C: 65.32; H: 6.22; N: 10.35   |
| Bulunan(%)  | : C: 65.63; H: 6.09; N: 10.22   |
| IR (KBr Tablet), ν/cm <sup>-1</sup>                 | : 3369 (N-H), 3071 (Ar-H), 2925-2879 (C-H), 1697 (O-H...O), 1601 (N-H), 1509, 1493, 1240 (Ar-O-CH <sub>2</sub> ), 1122(-O-CH <sub>2</sub> ), 941(N-O).  |
| <sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)  | : 9.40 (s, 4H, NH), 7.50-6.79 (m, 49H, Ar-H), 4.36-3.95 (m, 32H, CH <sub>2</sub> -O), 2.47 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.47 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.23 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 1.72 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ). |
| <sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm) | : 157.61, 157.11, 151.81, 140.11, 131.19, 127.74, 126.42, 121.44, 121.18, 113.36, 112.24, 105.15, 103.14, 80.03, 67.85, 67.23, 51.78, 45.93, 29.38.   |
| MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)                        | : 2296 [M-2] <sup>+</sup>   |



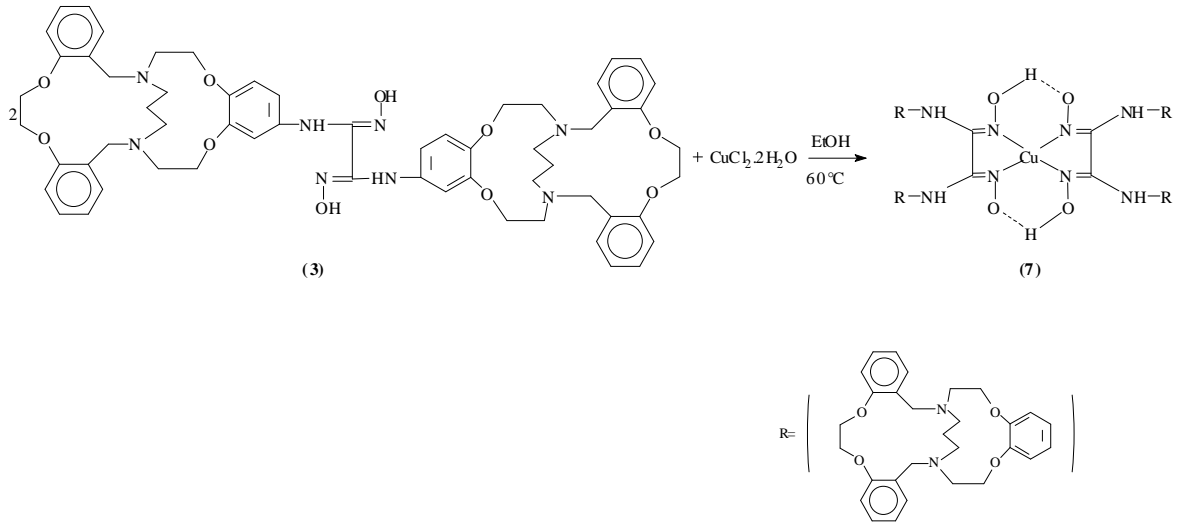
Şekil 40. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu



### 2.4.7. [Cu(LH)<sub>2</sub>] Cu(II) Mononükleer (7) Kompleksinin Sentezi

Oksim (3) bileşiği (0.2 g, 0,19 mmol) bir beherde 30 ml etanolde 60 °C’de ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiliye (0.008 g, 0.01 mmol) CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O’nun bir beherde 20 ml etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edildi. Çözeltinin pH’ı 1.78 olarak ölçüldü. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N’in etanollü çözeltisinin ilavesiyle çözeltinin pH’sı  $\cong$  4.5’e ayarlandı. pH’ın ayarlanmasından sonra kompleks hacimli bir şekilde çökmeye başladı. Reaksiyon 60 °C’de 3 saat devam ettirildikten sonra oda sıcaklığına soğutulularak 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan siyah renkli çökelek süzüldü. Sırasıyla saf su, etilalkol ve dietieterle yıkandı. Siyah renkli katı asetonitrilden kristallendirildi. Vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim 0.086g (%42), e.n: 273-275 °C (bozunma).

|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| Elementel Analiz                      | : C <sub>120</sub> H <sub>138</sub> N <sub>16</sub> O <sub>20</sub> Cu  |
| Hesaplanan(%)                         | : C: 65.81; H: 6.30; N: 10.23   |
| Bulunan(%)                            | : C: 65.91; H: 6.25; N: 10.31   |
| IR (KBr Tablet), $\nu/\text{cm}^{-1}$ | : 3285 (N-H), 3076 (Ar-H), 2925-2846 (C-H), 1672 (O-H...O), 1613(C=N), 1602 (N-H), 1547, 1429, 1265 (Ar-O-CH <sub>2</sub> ), 1139(-O-CH <sub>2</sub> ). |
| MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)          | : 2186 [M-2] <sup>+</sup>   |



Şekil 41. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 7 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub> kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlardaki karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis ve Kütle spektral verileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

| Bileşik | Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%) |             |               |
|---------|---|-------------|---------------|
|         | C   | H           | N             |
| (1)     | 67.05 (67.09)                                       | 6.36 (6.30) | 8.09 (7.92)   |
| (2)     | 71.16 (71.17)                                       | 7.15 (7.03) | 8.55 (8.72)   |
| (3)     | 67.77 (67.74)                                       | 6.58 (6.85) | 10.53 (10.35) |
| (4)     | 66.01 (66.10)                                       | 6.32 (6.31) | 10.25 (10.39) |
| (5)     | 63.23 (63.37)                                       | 5.96 (6.04) | 9.82 (9.66)   |
| (6)     | 65.32 (65.63)                                       | 6.22 (6.09) | 10.35 (10.22) |
| (7)     | 65.81 (65.91)                                       | 6.30 (6.25) | 10.23 (10.31) |

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ )

| Bileşik | $\nu$ (N-H) | $\nu$ (O-H) | $\delta$ (O-H...O) | $\nu$ (C=N) | $\nu$ (Ar-O-) | $\nu$ (CH <sub>2</sub> -O-) | $\nu$ (N-O) |
|---------|-------------|-------------|--------------------|-------------|---------------|-----------------------------|-------------|
| (1)     | -           | -           | -                  | -           | 1241          | 1119                        | 946         |
| (2)     | -           | -           | -                  | -           | 1231          | 1123                        | -           |
| (3)     | 3378        | 3230        | -                  | 1613        | 1229          | 1123                        | 941         |
| (4)     | 3318        | -           | 1661               | 1621        | 1264          | 1166                        | 1007        |
| (5)     | 3392        | -           | -                  | 1632        | 1245          | -                           | 946         |
| (6)     | 3369        | -           | 1697               | -           | 1240          | 1122                        | 941         |
| (7)     | 3285        | -           | 1672               | 1613        | 1265          | 1139                        | -           |

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektral değerleri

| Bileşik | H- Aromatik  | C-H   |
|---------|--|---|
| (1)     | 7.84 (d, 1H, Ar-H), 7.54 (s, 1H, Ar-H), 7.35-7.19 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (t, 2H, Ar-H), 6.81 (d, 2H, Ar-H), 6.68 (d, 1H, Ar-H). | 4.30 (s, 4H, CH <sub>2</sub> -O), 4.04-3.98 (t, 4H, CH <sub>2</sub> -O), 3.70 (s, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 3.21-3.20 (m, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 2.52 (t, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 1.91 (m, 2H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).  |
| (2)     | 7.31-7.19 (m, 4H, Ar-H), 6.96 (t, 2H, Ar-H), 6.89 (d, 2H, Ar-H), 6.65 (d, 1H, Ar-H), 6.16 (s, 2H, Ar-H).                     | 5.78(s, 2H, NH <sub>2</sub> ), 4.34 (s, 4H, CH <sub>2</sub> -O), 3.96 (t, 2H, CH <sub>2</sub> -O), 3.85 (t, 2H, CH <sub>2</sub> -O), 3.72 (s, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 3.13 (m, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 2.56 (t, 4H, CH <sub>2</sub> -N), 1.87 (m, 2H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ). |
| (3)     | 10.50 (s, 2H, OH), 9.32 (s, 2H, NH), 7.60 (s, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 4H, Ar-H), 7.11 (d, 8H, Ar-H), 7.08-6.81 (t, 8H, Ar-H).    | 4.28 (s, 8H, CH <sub>2</sub> -O), 4.00-3.63 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -O), 3.35 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -N), 3.00-2.95 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -N), 2.60-2.48 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -N), 2.01 (m, 4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).   |
| (4)     | 16.40 (s, 2H, O-H...O), 9.62 (s, 4H, NH), 7.98-6.96 (m, 44H, Ar-H).  | 4.30 (s, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 3.90 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 3.38 (s, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.89 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.46 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 1.71 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).   |
| (5)     | 9.48 (s, 4H, NH), 7.01-6.93 (m, 44H, Ar-H).  | 4.31 (s, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 4.02-3.98(m, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 3.39-3.36 (s, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.96-2.66 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.50 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.08 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).   |
| (6)     | 9.40 (s, 4H, NH), 7.50-6.79 (m, 49H, Ar-H).  | 4.36-3.95 (m, 32H, CH <sub>2</sub> -O), 2.47 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.47 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 2.23 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -N), 1.72 (m, 8H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).   |

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektral değerleri

| Bileşik | Ar-C  | -CH                                       |
|---------|---|---|
| (1)     | 157.07, 154.99, 148.89, 141.32, 132.39, 132.17, 128.66, 127.98, 120.88, 118.06, 110.63, 107.94.                 | 69.12, 66.12, 54.43, 53.99, 52.35, 51.84. |
| (2)     | 156.89, 150.24, 141.11, 132.54, 131.94, 128.43, 120.59, 120.48, 116.35, 110.52, 106.52, 101.91.                 | 68.05, 67.85, 65.86, 53.60, 51.85, 50.22. |
| (3)     | 168.40, 167.96, 147.08, 143.89, 142.57, 134.90, 132.54, 131.94, 128.43, 120.59, 120.48, 114.54, 113.01, 106.91. | 68.73, 67.85, 54.61, 50.22, 35.74, 25.81. |
| (4)     | 168.345, 168.03, 147.02, 143.90, 142.88, 142.54, 141.62, 134.87, 134.15, 130.10, 120.10, 114.50, 106.93.        | 79.84, 68.77, 67.85, 54.68, 35.75, 35.55. |
| (5)     | 152.77, 152.51, 146.96, 137.59, 134.85, 127.34, 126.26, 125.45, 116.78, 116.33, 112.89, 106.25, 106.09.         | 61.95, 61.64, 61.35, 51.57, 49.47, 25.85. |
| (6)     | 157.61, 157.11, 151.81, 140.11, 131.19, 127.74, 126.42, 121.44, 121.18, 113.36, 112.24, 105.15, 103.14.         | 80.03, 67.85, 67.23, 51.78, 45.93, 29.38. |

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum (m/z) değerleri ve bazı fiziksel özellikleri.

| Bileşik | Renk       | E.n (°C)             | Mol kütlesi(g/mol) | Spektrum Değerleri      | Reaksiyon Verimi |
|---------|------------|----------------------|--------------------|-------------------------|------------------|
| (1)     | Sarı       | 188-190 <sup>a</sup> | 519                | 520[M+1] <sup>+</sup>   | %74.2            |
| (2)     | Açık bordo | 144-146 <sup>a</sup> | 489                | 490 [M+1] <sup>+</sup>  | %61.92           |
| (3)     | Sarı       | 229.7 <sup>b</sup>   | 1063               | 1064[M+1] <sup>+</sup>  | %51.97           |
| (4)     | Turuncu    | 256.5 <sup>b</sup>   | 2183               | 2181[M-2] <sup>+</sup>  | %52.2            |
| (5)     | Bordo      | 84-86 <sup>a</sup>   | 2278               | 2279[M+1] <sup>+</sup>  | %55              |
| (6)     | Kahverengi | 276-278 <sup>b</sup> | 2298               | 2296[M-2] <sup>+</sup>  | %44.9            |
| (7)     | Siyah      | 273-275 <sup>b</sup> | 2188               | 2186 [M-2] <sup>+</sup> | %42              |

a:erime; b:bozunma

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan yedi adet yeni bileşik sentezlenmiştir. Deneysel kısımda bahsedildiği şekilde **(1)** ile gösterilen bisiklik nitro bileşiği 6,7,8,9,10,11,17,18-oktahidro-5H-dibenzo[e,n][1,4]dioksa[8,12]diazasiklopentadesinin [165], 4-Nitro-1,2-bis(2-iyodoetoksi)benzen [160] ile N<sub>2</sub> atmosferinde kuru asetonitrilli ortamda reaksiyonundan % 74.2 verimle sentezlenmiştir. 6,7,8,9,10,11,17,18-oktahidro-5H-dibenzo[e,n][1,4]dioksa[8,12]diazasiklopentadesin bileşiğinin IR spektrumunda 3296 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan (NH) gerilim titreşimlerinin kaybolması **(1)** bileşiğinin düşünülen yapısını desteklemektedir. Ayrıca bu bileşiğe ait IR spektrumunda (Ek Şekil 1) 3076 (Ar-H), 2927-2869 (Alif. C-H), 1241 (Ar-O-CH<sub>2</sub>), 946 (N-O) cm<sup>-1</sup> titreşimleri ortaya çıkmaktadır. **(1)** Bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) 6,7,8,9,10,11,17,18-oktahidro-5H-dibenzo[e,n][1,4]dioksa[8,12]diazasiklopentadesin bileşiğine ait spektrumunda δ=2 ppm'de görülen (NH) protonlarına ait singletin kaybolması, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda farklı kimyasal çevrelere sahip karbon rezonansları, hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerlerinin uyumu, **(1)** bileşiğine ait moleküler iyon piki (ES<sup>+</sup>), m/z = 520 [M+1]<sup>+</sup>'de gözlenmesi sentezi gerçekleştirilen **(1)** bileşiğinin yapısını desteklemektedir. 6,7,15,16,23,24-hegzahidro-13H,26H-14,25-propanotribenzo[b,i,o]-[1,4,11,14,7,18]-tetraokzadiazasikloiko-sin-19-amin **(2)** bileşiği, **(1)** bileşiğinin N<sub>2</sub> atmosferinde, n-butanolda %100'lük hidrazinhidrat ve (%10'luk Pd/C) ile reaksiyonundan %61.92 sentezlenmiştir. **(2)** Bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 7) 3337-3208 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan primer (-NH<sub>2</sub>) grubuna ait gerilim titreşimleri ve 1600 cm<sup>-1</sup>'deki (NH) eğilme titreşimleri **(2)** yapısını IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Amin bileşiğinin **(2)** <sup>1</sup>H-NMR (Ek Şekil 8) spektrumunda δ=5.78 ppm'de görülen 2H integral değerindeki (-NH<sub>2</sub>) protonlarına ait singletin D<sub>2</sub>O ile kaybolması, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 10) farklı kimyasal çevrelere sahip karbon rezonansları, hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerlerinin uyumu ve **(2)** bileşiğine ait moleküler iyon piki (ES<sup>+</sup>), m/z = 490 [M+1]<sup>+</sup>'de gözlenmesi sentezi gerçekleştirilen **(2)** bileşiğinin yapısını desteklemektedir.

Aromatik amin bileşiği **(2)**'nin N<sub>2</sub> atmosferinde, diklormetan içerisinde diklorantiglioksim ve 1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile hazırlanan siyanojen-di-N-oksit ile -10 °C reaksiyonundan %51.97 verimle oksim bileşiği sentezlenmiştir. **(3)** İle gösterilen yeni vic-

dioksim bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 12) 3378 (N-H), 3230 (O-H), 3060 (Ar-H), 2924-2873 (C-H), 1613 (C=N), 1600 (N-H), 1509, 1489, 1229 (Ar-O-CH<sub>2</sub>), 1123 (-O-CH<sub>2</sub>), 941 (N-O) cm<sup>-1</sup> titreşimleri ortaya çıkmaktadır. (2) bileşiğine ait IR spektrumunda 3337-3208 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan primer (-NH<sub>2</sub>) grubuna ait gerilim titreşimlerin kaybolması ve yeni bileşikte 3378 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan (NH) gerilim titreşimi, 3230 cm<sup>-1</sup>'de (O-H) gerilimi ve 1613 (C=N) gerilim titreşimleri önerilen yapıyı desteklemektedir. Oksime ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 13) δ=10.50 ppm'de ortaya çıkan (O-H) grubuna ait singlet ve δ=9.32 ppm'de ortaya çıkan (N-H) grubuna ait singletin D<sub>2</sub>O ile kaybolması (3) yapısını <sup>1</sup>H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir [166]. Oksim bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 15) oksim grubuna (C=N-OH) ait karbon rezonansın 142.57 ppm'de ortaya çıkması ve diğer karbon rezonanslarının (2) bileşiğine göre kimyasal kayma değerlerindeki farklılıklar, elementel analizler arasındaki uyum ve bu bileşiğe ait moleküler iyon pikinin (ES<sup>+</sup>) m/z = 1064 [M+1]<sup>+</sup>'de gözlenmesi düşünülen yapıyı desteklemektedir.

Oksim bileşiğinin (3) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ile reaksiyonlarından sentezlenen (4) ile gösterilen mononükleer kare düzlem kompleks yapısının IR spektrumunda (Ek Şekil 18) (4) bileşiğine ait spektrumda 1661 cm<sup>-1</sup>'de görülen (O-H...O) molekül içi H bağına ait eğilme titreşimlerinin ortaya çıkması, (3) bileşiğine ait IR spektrumunda 3230 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan (O-H) gerilim titreşimlerinin kaybolması, C=N ve N-O gerilim titreşimlerinin tablolarda belirtilen değerlerde ortaya çıkması (4) bileşiğinin yapısını IR spektrumu yönünden desteklemektedir [94, 167]. Bu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 19) (4) bileşiğine ait spektrumda δ=16.40 ppm'de 2H integral değerindeki singletlerin D<sub>2</sub>O ile kaybolması (3) bileşiğine ait δ=10.50 ppm'de görülen OH grubuna ait 2H integral değerindeki singletin bu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda da görülmemesi (4) bileşiğini <sup>1</sup>H-NMR yönünden desteklemektedir. Oksime ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda karbonların kimyasal çevrelerine bağlı olarak meydana gelen kimyasal kaymalar ilgili bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR değerleri olarak tablolar halinde gösterilmiştir. (4) Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 21) oksim grubu karbonuna ait karbon rezonansı δ=141.62 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Ayrıca (4) bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 22) m/z = 1281 [M-2]<sup>+</sup> moleküler iyon piki ve hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları arasındaki uyum sentezi gerçekleştirilen (4) mononükleer kompleksinin düşünülen yapısını desteklemektedir.

Mononükleer Ni(II) kompleksinin  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$  ile asetonitril içindeki reaksiyonundan elde edilen  $\text{BF}_2^+$  köprülü (5) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 24) (4) bileşiğine ait  $1661 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan molekül içi hidrojen bağına ait eğilme titreşimlerinin kaybolması (B-O) ve (B-F) gruplarına ait gerilim titreşimlerinin sırasıyla  $1124$  ve  $1054 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkması, (4) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $16.40 \text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan ve  $\text{D}_2\text{O}$  ile kaybolan molekül içi hidrojen bağına ait singletin (5) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Ek Şekil 25) görülmemesi moleküler iyon pikinin ( $\text{ES}^+$ )  $m/z = 2279$   $[\text{M}+1]^+$ 'de gözlenmesi hesaplanan ve bulunan değerler arasındaki uyum, sentezi gerçekleştirilen (5) yapısını desteklemektedir [168].

Oksim bileşiğinin (3) etanollü ortamda  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile reaksiyonundan sentezlenen mononükleer Co(III) kompleksi (5) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 28)  $1697 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan eğilme titreşimleri molekül içi (O-H...O) bağı göstermektedir [167]. Oksim bileşiğine (3) ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta=10.50 \text{ ppm}$ 'de görülen 2H integral değerindeki (O-H) grubuna ait singletin (5) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Ek Şekil 29) görülmemesi, (5) bileşiğini IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları yönünden desteklemektedir. Oksim grubuna (C=N-OH) ait karbon rezonansının  $140.11 \text{ ppm}$ 'de çıkması, moleküler iyon piki ( $\text{ES}^+$ )  $m/z = 2296$   $[\text{M}-2]^+$ , hesaplanan ve bulunan değerler arasındaki uyum, sentezi gerçekleştirilen (5) yapısını desteklemektedir.

Oksim bileşiği (3)'ün  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile etanollü ortamdaki reaksiyonundan (7) ile gösterilen trinükleer Cu(II) kompleksi sentezlenmiştir. (7) bileşiğine ait IR spektrumunda (Ek Şekil 33)  $1672 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan molekül içi hidrojen bağı (O-H...O) eğilme titreşimleri, (3) bileşiğinin IR spektrumunda  $3230 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan (N-H) gerilim titreşimlerinin kaybolması (8) yapısını IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Ayrıca moleküler iyon piki ( $\text{ES}^+$ )  $m/z = 2186$   $[\text{M}-2]^+$  hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri arasındaki uyum (8) yapısının doğruluğunu desteklemektedir.

Sentezlenen oksim bileşiği ve nikel (II) mononükleer kompleksinin termik analiz (TG/DTA) ölçümleri Seiko II Exstar 6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak azot atmosferinde,  $20 \text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızında, referans olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve her bir bileşikten 3-5 mg kullanılarak,  $30-900 \text{ }^\circ\text{C}$  aralığı taranarak, platin kapsül içerisinde yapılmıştır. Oksime ait DTA eğrisi (Ek Şekil 17)'de ve nikel kompleksine DTA eğrisi (Ek Şekil 23)'de verilmiştir. Eğrilerden görüldüğü gibi bileşiklerin erime noktalarının olmadığı, erimeden bozunmaya başladıkları görülmektedir. Oksime ait DTA eğrisinde bu bileşiğin  $229.7$

°C'de bozunduğu, nikel kompleksine ait DTA eğrisine bakıldığında ise bu bileğiğin 256.5 °C'de bozunduğu ağıkça görülmektedir.



## 5. ÖNERİLER

H<sub>2</sub>L ile gösterilen (E,E)-dioksim (3) bileşğinde vic-dioksim grubuna bağlı azot, oksijen donörlerini içeren makrobisiklik grubun seçimli iyon bağlayabilme özelliği taşıyabileceği düşünülmektedir. Sert oksijen donör atomlarını ve orta derecede yumuşak azot atomları içeren kriptand özelliği gösteren makrobisiklik halkanın farklı yapısal özellikleri, donör atomların türü, makrosiklik halka büyüklüğü ve benzeri birçok faktörün sonucu değişik iyon bağlama özelliğinden dolayı bu tür yeni bileşikler, bu konularda yapılan çalışmalara model bileşikler kazandırılması yönünden büyük önem taşıyacağı düşünülmektedir. Bu özelliklerinden dolayı bu bileşiklerin ağır metal kirliliği içeren ortamlardan ekonomik değeri yüksek olan metallerin geri kazanılması ve kirliliğin giderilmesinde kullanılacakları düşünülmektedir.

vic-Dioksim bileşiklerinin kararlı kompleks oluşturma özelliğinden dolayı bu grubu içeren bileşikler birçok geçiş metal katyonu için analitik reaktifler olarak kullanılabilirlikleri düşünülmektedir.

Son zamanlarda kanser araştırmalarında vic-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkilerinin bulunması[102], aza-siyanın boyaları lineer-optik malzemelerde, optik sensörlerde, fizyoloji ve biyokimya alanlarında kullanılmaları [110], özellikle kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Ayrıca sanayide kullanılan birçok polimer madde, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Bu eksik özelliklerini iyileştirmek için oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılmaları, anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, değerli metallerin geri kazanılmasında, fotoğrafçılıkta, UV-stabilizatörlerinde, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada kullanılmalarından dolayı sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerinde bu alanlarda kullanılacakları düşünülmektedir. Bunların yanı sıra parfüm sanayinde, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak, kozmetik nemlendiricilerde, tatlandırıcılarda kullanılırları [107,116], bu grup bileşiklerin sentezlerinin önemini belirtmektedir.

BF<sub>2</sub><sup>+</sup> köprülü kompleks bileşiklerin sentezlenmesiyle polar çözücülerdeki çözünürlük artacağından bu bileşiklerin seçimli ekstraksiyonda kullanılmaları mononükleer hidrojen köprülü komplekslere göre daha kolay olabileceği düşünülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Ölmez, H. ve Yılmaz V.T., Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitabevi, Samsun, 1998.
2. Bekaroglu, Ö. ve Tan, N., Anorganik Kimya I, 1990.
3. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
4. Bekaroglu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, No: 1806, İstanbul, 1972.
5. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
6. Pursell, G. ve Kotz, J.C., Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1977.
7. Sarıgül, S., Yeni Ftalosiyenin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1990.
8. Zhang, L. , Yuan, Y., Hu, A., Wang , J. ve Sun, J., Synthesis and Molecular Structure of A Novel Ferrocene-Containing Macrocyclic Acyl Thiourea Derivative, Journal of Organometallic Chemistry., 637 (2001) 204–208.
9. Canpolat, E. ve Kaya, M., The Synthesis, Characterization and Spectral Studies Of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes with N,N-Bis(2-[(2-Methyl-2-Phenyl-1,3-Dioxolan-4-Yl) Methyl]Amino}Butyl) N0,N0-Dihydroxyethanediimid-Amide, Journal of Coordination Chemistry., 10 (2005) 875–882.
10. Schauzer, G. N. ve Kohnle, J., Coenzym B12-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
11. Kantekin, H., Yeni (E-E)-Dioksimlerin Mono ve Heterotrinükleer Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1996.
12. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem.Soc., 89 (1967) 7017-7036.
13. Busch, D.H., Distinctive Coordination Chemistry and Biological Significance of Complexes with Macrocyclic Ligands, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 392-400.
14. Yardımcı, D., 4'-Formilbenzo-15-Taç-5 Türevlerinin ve Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

15. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
16. Kyba, E. P., Hegelson, R. C., Madan, K., Gokel, G. W., Tarnowski, T.L., Moore, S.S. ve Cram, D. J., Host-Guest Complexation, 1. Concept and Illustration, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 2564-2571.
17. Cram, D. J., The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
18. Pedersen, C.J., The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1021-1027.
19. Pedersen, C.J. ve Frensdorff, H.K., Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 16-25.
20. Hayvalı, Z., Hayvalı, M., ve Kılıç, Z., Taç Eterlerin ve Mononükleer Sodyum Komplekslerinin Sentezi, XVI. Kimya Kongresi, Eylül 2002, Konya, Bildiriler Kitabı, 218.
21. Parish, W.W., Stott, P.E., Mccausland, C.W. ve Bradshaw, J.S., Modified Crown Ether Catalysts, 1. Synthesis of Alkanoly, Aroyl-, and A-Hydroxyalkylbenzo Crown Ethers, J. Org. Chem., 43 (1978) 4577-4581.
22. Pedersen, C.J., J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 7017-7036.
23. Luboch, E., Cygan, A. ve Biernat, J.F., (Bis(Benzocrown Ether)S with Polymethylene Bridges and Their Application in Ion-Selective Electrodes, Tetrahedron, 47,24 (1991) 4101-4012.
24. Kikukawa, K., He, G., Abe, A., Goto, T., Arata, R. ve Pkeda, T. L., Chem. Soc. Perkin Trans., 2 (1987) 135-141.
25. Jin, Y., Fu, R. ve Huang, Z., Use of Crown Ethers in Gas Chromatography, Journal Of Chromatography, 469 (1989) 153-159.
26. Flyes, T.M. ve Whiffield, D.M., Can. J. Chem., 62 (1984) 507.
27. Blair, T.L., Cynkowski, T. ve Bachas, L.G., Fluorocarbon-Based Immobilization of A Fluoroionophore for Preparation of Fiber Optic Sensors, L.G. Anal. Chem., 65 (1993) 945-947.
28. Kudo, Y., Usami, J., Katsuta, S. ve Takeda, Y., Solvent Extraction of Permanganates (Na, K) By 18-Crown-6 Ether from Water Into 1,2-Dichloroethane, Elucidation of An Extraction Equilibrium Based on Component Equilibria, Talanta, 59,6 (2003) 1213-1218.
29. Bhattacharya, S., Sharma, A., Nayak, K.S. ve Mukherje, K.A., Spectrochimica Acta Part A, 58 (2002) 2841- 2848.

30. Dietrich, B., Lehn, J.M. ve Sauvage, J.P., Les Cryptates, Tetr. Letters, 10 (1969) 2889- 2892.
31. Weber, E., Toner, J.L., Goldberg, I., Vogtle, F., Laidler, D.A., Stoddart, J.F., Bartsh, R.A. ve Liotta, C.L., Crown Ethers and Anologs, John Wiley&Sons Ltd, 1989.
32. Dietrich, B., Lehn, J.M. ve Sauvage, J.P., Oxathia-macrobicyclic Diamines and Their Cryptates, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1970) 1055-1056.
33. Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Izatt, R.M. ve Christensen, J.J., Macrocyclic Polyether Sulfide Syntheses, The Preparation of Thia-Crown-5,6 and 7 Compounds (1,2), J. Heterocyclic Chem., 11 (1974) 45.
34. Stutte, P., Kiggen, W. ve Vögtle, F., Large Molecular Cavities Bearing Siderophore Type Functions, Tetrahedron 43 (1987) 2065-2074.
35. Lehn, J.M., Pure Appl. Chem., 51 (1979) 979-997.
36. Lehn, J.M., Supramolecular Chemistry, Receptors, Catalysts and Carriers, Science, 227 (1985) 849-856.
37. Lehn, J.M., Supramolecular Chemistry Scope and Perspectives - Molecules Supermolecules Molecular Devices, J. Inclusion Phenom., 6 (1988) 351-396.
38. Murakami, Y., Kikuchi, J.I. ve Ohno, T., In Advances in Supramolekuler Chemisrty, Gokel, G.W., Ed., JAL Pres, Greenwich, CT, 1, 109-144, 1990.
39. Graf E. ve Lehn, J.M., Synthesis and Crptate Complexes of a Spheroidal Macrotricyclic Ligand with Oktahedratetrahedral Coordination, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 5012-5024.
40. Gokel, G.W., Barbour, L.J., De Wall, S.L. ve Meadows, E.S., Macrocyclic Polyethers as Probes to Assess and Undersdand Alkali Metal Cation- $\pi$  Interactions, Coord. Chem. Rev., 222 (2001) 127-124.
41. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P. ve Blanzat, J., Cryptates-X; Syntheses Et Proprietes Physiques De Systemes Diaza-Polyoxa-Macrobicycliques, Tetrahedron, 29 (1973) 1629-1645.
42. Vögtle, F., Seiger, H., Muller, W.M. ve Weber, E., Host-Guest Complex Chemisrty Macrocyclic, Springer, Berlin, 1985.
43. Lehn, J. M. ve Sauvage, J.P., [2]-Cryptates: Stability and Selectivity of Alkali and Alkali Earth Macrobicyclic Cryptate Complexes, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 6700-6707.
44. Kauffmann, E., Lehn, J.M. ve Sauvage, J.P., Entalphy and Entrophy of Formation of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Cryptate Complexes [1], Helv. Chim. Acta, 59 (1976) 1099-1111.

45. Anderegg, G., Thermodynamic der Metall Komplexbildung mit Polyoxa Diazamacrocyclen, Helv. Chim. Acta, 58 (1975) 1218-1225.
46. Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S. ve Bruening, R.L., Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations and Anions, Chem. Rev., 91 (1991) 1721-2085.
47. Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S. ve Bruening, R.L., Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules, Chem. Rev., 95 (1995) 2529-2586.
48. Lukyanenko, N.G., Nazarova, N.Y., Vetrogon, V.I., Vetrogon, N.I. ve Reder, A.S., Macroheterocycles-LVI. Complex Formation of The Cryptands Containing Two Propylene Fragments in One of The Bridges With Alkali and Alkaline-Earth Cations, Polyhedron, 9 (1990) 1369-1374.
49. Krakowiak, K.E., Bradshaw, J.S., Dalley, N.K., Zhu, C., Yi, G., Curtis, J.C., Li, D. ve Izatt, R.M., Preparation and Cation Complexing Properties of Some Macropolycyclic Ligands, J. Org. Chem., 57 (1992) 3166-3173.
50. Hancock, R.D. ve Martell, A.E., Ligand Design for Selective Complexation of Metal Ions in Aqueous Solution, Chem. Rev., 89 (1989) 1875-1914.
51. Cox, B.G., Firman, B., Schneider, I., ve Schneider, H., Effects of Substituents on The Stability and Kinetics of Alkali Metal Cryptates in Methanol, Inorg. Chim. Acta, 49 (1981) 153-158.
52. Tümmler, B., Maass, G., Weber, E., Wehner, W. ve Vögtle, F., Noncyclic Crown-Type Polyethers, Pyridinophane Cryptands, and Their Alkali Metal Ion Complexes: Synthesis, Complex Stability, and Kinetics, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4683-4689.
53. Buschmann, H.J., The Macrocyclic and Cryptate Effect, 7. Influence of Structural Changes on The Complexation Behaviour of Aza Crown Ethers and Cryptands in Different Solvents, Inorg. Chim. Acta, 120 (1986) 125-129.
54. Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D. ve Christensen, J.J., Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocycle Interaction, Chem. Rev., 85 (1985) 271-339.
55. Brandes, S., Lacour, S., Deneat, F., Pullimbi P. ve Guillard, R., Convenient Synthesis of New Tetraazamacrocycle-based Macrobicycles, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1 (1998) 639-641.
56. Lehn, J.M., Cryptates: Macropolycyclic Inclusion Complexes, Pure Appl. Chem., 49 (1977) 857-870.
57. Graf, E. ve Lehn, J.M., J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 6403-6405.
58. Graf, E. ve Lehn, J.M., Helv. Chim. Acta, 64 (1981) 1040-1057.

59. Wipff, G. ve Kollman, P.A., Lehn, J.M., J.Mol.Struct., 93 (1983)153.
60. Lehn, J.M., Angew Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 89-112.
61. Lehn, J.M., In Frontiers of Chemisrty, Laidler, K.J., Ed., Pergamon Press, New York, 265-272, 1982.
62. Graf, E., Kintzinger, J.P., Lehn, J.M. ve Lemoigne, J., J. Am.Chem. Soc., 104 (1982) 1672.
63. An, H., Bradshaw, J.S. ve Izatt R.M., Chem.Rev., 92 (1992) 543-572.
64. Kahn, O., Morgenstern-Badarsu, I., Audiere, J.P., Lehn,, J.M. ve Sullivan, S.A., J.Am. Chem.Soc., 102 (1980) 5935.
65. Cram, D.J., Karbach, S., Kim,Y.H., Baczynskyj, L., Marti, K., Sampson, R.M. ve Kalleymeyn, G.W., J.Am.Chem.Soc., 110 (1988) 2554
66. I.O. Sutherland, in Advances in Supramoleculer Chemistry, G.W. Gokel, ed, JAL Press, Greenwich, CT, 1, 65-4011, 1990.
67. Lehn J.M. ve Stubbs M.E., J.Am.Chem.Soc., 96 (1971) 4011.
68. Cheney, J., Lehn J.M., Sauvage, J.P. ve Stubbs M.E., J.Am.Chem.Soc.Chem Commun.,(1972) 1100-1101.
69. Arnaud-Neu, F., Sanchez, M., Yahya, R., Schwing-Eeill, M.J. ve Lehn, J.M., Helv. Chim.Acta, 68 (1985) 456.
70. Krakowiak, K.E., Bradshaw, J.S., Kou, X. ve Dalley, M.K., A New Route to the Assymetric Cylindrical Macrotricyclic Ligands, J. Heterocyclic Chem., 32 (1995) 931-935.
71. Singh, R.B., Garg, B.S. ve Singh, R.P., Oximes as Spectrophotometric Reagentsa Review, Tetrahedron 26 (1979) 425-444.
72. Toscano, P.J. ve Marzilli, L.G., Prog. Inorg. Chem., 31 (1984) 105-204.
73. Bokach, N.A., Pakhomova, T.B., Kukushkin V.Y., Haukka, M. ve Pombeiro, A.J. L., Hydrolytic Metal-Mediated Coupling of Dialkylcyanamides at a Pt(IV) Center Giving a New Family of Diimino Ligands., Inorg. Chem., 42 (2003) 756-758.
74. Constantinos, J.M., Stamatatos, T.C. ve Perlepes, S.P., The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes, Polyhedron, 25 (2005) 134–194.
75. Çolak, T., Schiff Bazı Sentezinde Template Etki, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 1999.
76. Robinson, C. ve Eastlick , D., Process Fort He Separation of a Mixture of Syn and Anti Oxime İsomers, United State Patent Office, 4 (1989) 876-351.

77. Riekerd, K., Process For Preparation of 1,2- Dioximes, United State Patents, Amsterdam, 4, 240-981, 1980.
78. Bekaroglu, Ö., Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı 2, 1, 41-50, 1990.
79. Meisenheimer J. ve Theilacker, W., in K. Freudenberg's, Stereochemie F., Deuticke, Leipsig, 1019, 1933.
80. Karakurt A. ve Dalkara S., Fabad, J.L Of Pharm. Chem., 24 (1999) 157-169.
81. Kukushkin, V. Y., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K. ve Kinoshita, I., Hydrogen-Bonding Patterns İn Oxime/Oximate Platinum(I) Species Providing The Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks, and Cages, Inorg. Chem., 36 (1997) 6157-6165.
82. Prushan, M. J., Thioether-Oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II), Phd Thesis, Drexel University, Philadelphia PA, 2001.
83. Serin, S., 1,3-Difenil-2-Thioksa-4,5-Bis(Hidroksimino 1,2,4,5-Tetrahidro İmidozol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transizyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1983.
84. Wipf, P., Fletcher, J. M. ve Scarone, L., Microwave Promoted Oxazole Synthesis: Cyclocondensation cascade of Oximes and Acyl Chlorides, Tetrahedron Letters, 46 (2005) 5463–5466.
85. Kurtoglu, M., Noniyonik Grup İçeren Yeni Oksim Bilesiklerinin Bu Bilesiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu., Doktora Tezi, Çukurova Üniversiresi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 1999.
86. Grundman, C., Mini, V., Dean, J. ve Frommeld, H,D., Dicyan-Di-Noxyd, L. Ann. Chem., 687 (1965) 191.
87. Thompson, M.C. ve Busch, D.E., Reactions of Coordination Ligands VI, J. Am.Chem. Soc., 86 (1963) 213.
88. Britzinger, H. ve Titzmann, R., Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime, Chem. Ber., 85 (1952) 345.
89. Kara, H., Yeni Vic-Dioksim Ligandlar ve Onların Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Redoks Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 2007.
90. Kukushkin Y. ve Pombeiro A., Coord. Chem. Rev., 181 (1999) 147-175
91. İlkimen, H., *P*- Toluidin Esaslı Oksim Bileşikleri ile Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2007.

92. Chakravorty, A., Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coord. Chem. Rev., 13 (1974)1-46.
93. Müller, E., Mechanism of The Tübingen Photooximation Reaction., Purc Appl. Chem. 16,1(1968) 153–167 .
94. Gök, Y. ve 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.
95. March, J., Advanced Organic Chemistry; 2nd. Press, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1977.
96. Mixich, G.V., Thiele, K. ve Fischer, J., Verfahren Zur Herstellung Von Imidazolylmethylcarbonyl-Oximathern., Swiss. Pat., 75 (1975) 768.
97. Baji, H., Flammang, M., Kimny, T., Gasquez, F., Compagnon, P. L. ve Delcourt, A., Synthesis and Antifungal Activity of Novel (1-Aryl-2 Heterocyclyl) Ethylideneaminomethyl- Substituted Dioxalones, Eur. J. Med Chem. 30 (1995) 617-636.
98. Hosokawa, T., Ohta, T., Okamoto, Y. ve Murahashi, S.I., Pd(II)- Catalyzed Condensation Reaction of Ketoximes and Dichloromethane Using Potassium Superoxide., Tetrahedron Letters, 21 (1980) 1259-1260.
99. Migridrichian, V., Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds, Reinhold Pub. Copr., New York, 1957.
100. Fesenden, R.J., ve Fesenden. J.S., Organik Kimya Çözümleri, Çev.Ed.Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, Ankara, 1993.
101. Mokhir A., Kramer R., Voloshin Y.Z. ve Varzatskii O.A., Bioorg.- Med. Chem. Let. 14 (2004) 2927-2930.
102. Saha G.B., Fundamentals of Nuclear Pharmacy, 2nd ed., Springer-Verlag, 96-102, New York, 1984.
103. Johnson L.L. ve Seldin W.D., Am. J. of Card., 66, 13 (1990) 63-67.
104. Nomkoko E.T., Jackson G.E. ve Nakani B.S., Inorg. Chem. Comm. 6 (2003) 335-338.
105. Purtaş, F., Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2006.
106. Li H., Rao P.N., Habeeb A.G. ve Knaus E.E., Drug Development Research, 57 (2002) 6-17.
107. Hall İ.H., Basyow K.F. ve Warren A.E., Appl.Organometal. Chem., 13 (1999) 819-828.



108. Koraiem A.I.M., Abd El-Aal R.M. ve Deen N.M.S., Dyes And Pigments, 68 (2006) 235-242.
109. Reinhardt G., Seebach M., Simandi L. ve Basenyei G., Unt. Stat. Pat.T Appl. Publ., No:0165110, 2002.
110. Toyoda T., Nohara I., Miyasaka M. ve Dezuki H., Jpn. Tokkyo. Koho., 118, 05, 09 (1993) 493.
111. Park N.J., Jung S.Y., Musilek K., Jun D. ve Kuca K., Korean Chem. Soc., 9, 27 (2006) 1401-1404.
112. Wakita T., Kinoshita K., Kodaka K., Yasui N., Naoi A. ve Banba S., J. Pest.Sci., 4,29 (2004) 356-363.
113. Ohshima T., Komyoji T., Mitani S., Matsuo N. ve Nakajima T., J. Pest. Sci., 29 (2004) 136-138.
114. Kılıç, A., Yeni Amino Oksim Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu, Bazı Metallerle Komplekslerinin Hazırlanması, İletkenlik ve İndirgenme-Yükseltgenme Potansiyellerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2006.
115. Esen, R.E., Bazı *vic*-Dioksimlerin Sentezi ve Bunların Mangan(II) Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, 2002.
116. Oguchi, K., Sanui, K. ve Ogata, N., Polymer Engineering And Science, 30 (1990) 449-452.
117. Yu H., Cheng ., Cui Y., Shang H., Ding Z. ve Jin H., Ecotoxicol. Environ. Saf., 57, 3, (2004) 426-430.
118. Gök,Y. ve Bekaroglu, Ö., The Synthesis And Complex Formation of Stereoisomers of Some New -Dioximes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 11, 7 (1981) 621-631.
119. Avram, M. ve Mateescu, G., Ghd., Infrared Spektroskopy, Willey- Interscience., New York, 1966.
120. Panja, P.K., Bala, S. ve Pal, C., Infrared Spectroscopic Studies of Dimethylglyoxime Chelates Of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) And Pt(II)., J. of Molecular Structure, 249 (1991) 277.
121. Burger, K., Coordination Chemistry Experimental Methods., London Butter Worths, London, 1973.
122. Baji, H., Flammang, M., Kimny,T., Gasquez, F., Compagnon, P.L. ve Delcourt, A., Synthesis and Antifungal Activity of Novel (1-aryl-2-heterocyclyl) ethylideneaminomethyl- Substituted Dioxalones, European Journal of Medicinal Chemistry, 30 (1995) 617-626.

123. Pretsch, E., Clerk, T., Seibl, J. ve Simon, W., Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, Springer- Verlag, Berlin, 1983.
124. Patai, S., The Chemistry of The Carbon Nitrogen Double Bond, John Wiley, New York, 1970.
125. Pedersen, B.S. ve Larsen, E., Anti-Amphi and Cis-Trans Isomerisms in Some Bis(Dioximato)Nickel(II) Complexes, Acta. Chem. Scand., 27, 9 (1973) 3271-3301.
126. Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihydrocyclopent(F,G)Acetophylene-1,2-Dione Dioxime, Synth. React., Inorg. Met.-Org.Chem., 12 (1982) 889.
127. Silverstein, R.M., Bassler, C.G. ve Morrill, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compound, 3rd. Press, John Wiley and Sons Inc, New York, 1974.
128. Simay, A., Prokai, L. ve Bodor, N., Oxidation of Aryloaminoalcohols with Activated Dimethylsulfoxide, a Novel C-N Oxidation Facilitated by Neighboring Group Effect, Tetrahedron, 45, 13 (1989) 4091-4102.
129. Ranise, A., Bondavalli, F., Bruno, O., Schenone, P., Faillace, G. ve Coluccino, A., Omega-Dialkylaminoalkyl Ethers of 3-*Exo*- dialkylamino-(*Z*)-Camphoroximes with Antiarrhythmic and Local Anesthetic Activities, II Farmaco, 45, 2 (1990) 187-202
130. Ungnade H.E., Fritz G. ve Kissinger L.W., Tetrahedron, 19 (1963) 235-248.
131. Kallury, R.K.M.R. ve Rao, M.P.L.K. Electron Impact Studies on Some Aryl Heteryl Ketoximes, Organic Mass Spectrometry, 12, 6 (1977) 411-415
132. Lozynski, M. ve Krzyzanowska, E., Mass Spectra of 1-(2'-Hydroxy-5'-alkylphenyl)-1-alkanone (E)-Oximes, Organic Mass Spectrometry, 21(1986) 33-39.
133. Koçak, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis of Ethane-1,2-Bis(Thioglyoxime) and Its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), and Uranyl(VI), Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 14 (1984) 689-701.
134. Tschugaeff, L., Chem. Ber., 38 (1905) 2520.
135. Ungnade, H.E., W.Kissinger, L., Narath, A. ve Barham, D.C., The Structure of Amidoximes., J. Org. Chem., 28 (1963)134-136.
136. <http://en.wikipedia.org/wiki/Oxime> 18.07.2006
137. Jones, R. M., Uniting Experiment And Theory: The Development and Application of Theoretical Molecular Models to Nickel(II) Tris(Oxime)Amine Complexes Division of Research and Advanced Studies of The University of Cincinnati, Phd Thesis, The Ohio State University, United States, 2004.

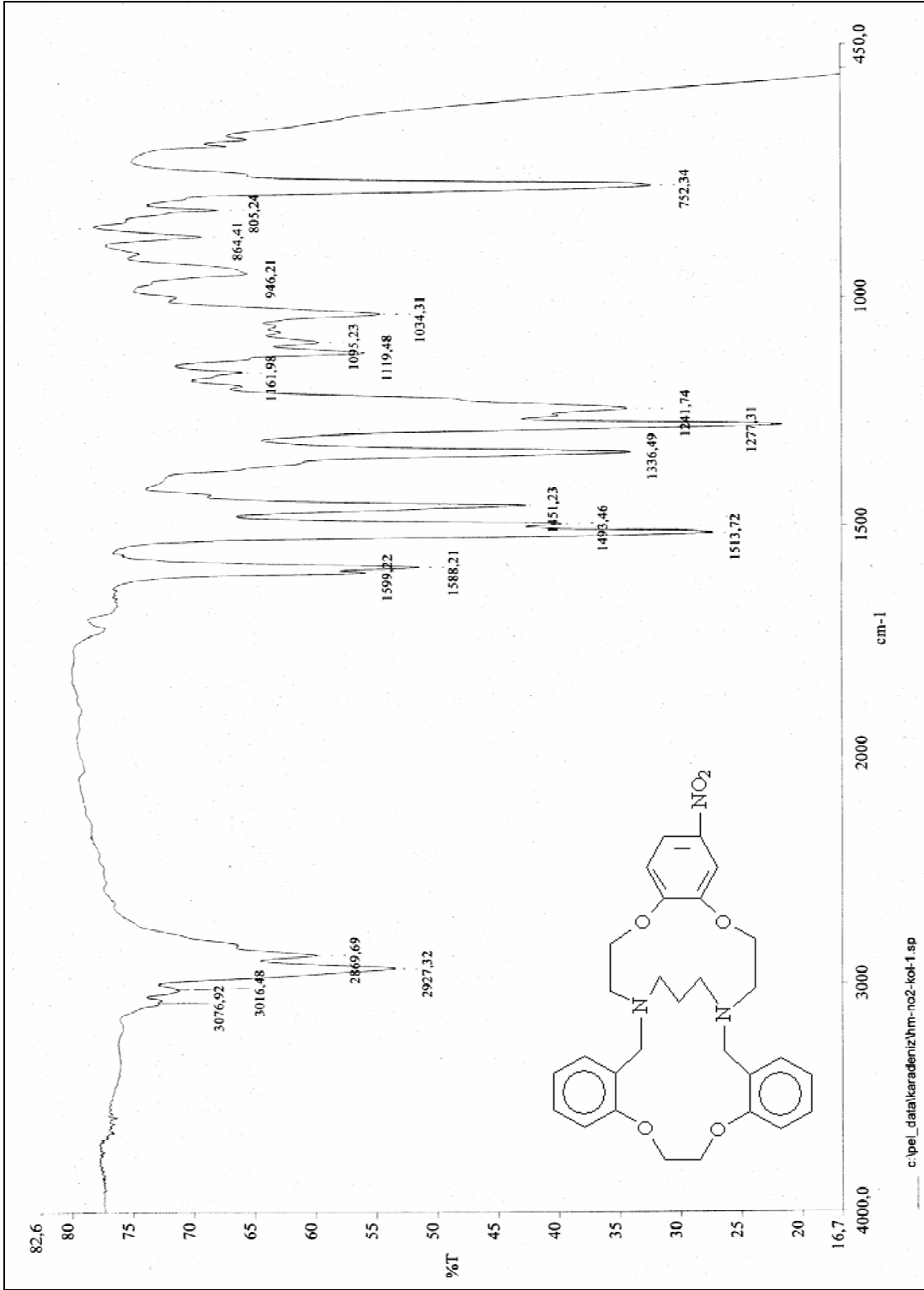
138. Smith, A. G., Tasker, P.A. ve White, D.J., The Structures of Phenolic Oximes and Their Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 241 (2003) 61-85.
139. Davidson, M.G., Johnson, A.L., Jones, M.D.L. ve Mahon, M. F., Titanium(IV) Complexes of Oximes, Novel Binding Modes., Polyhedron, 26 (2007) 975–980.
140. Yashunsky, D.V., Morozova, Y.V. ve Ponomarev G.V., Chemistry of Metal Complexes of Oximes of Mesoformylporphyrins, Oxidative Cyclization to Metal Complexes of Hydroxy- 1,2-Oxazinochlorins, Chemistry of Heterocyclic Compounds, 3 (2001) 37.
141. Ma, S.M. ve Angeuci, R.J., Novel Transition-Metal Complexes of Camphorquinone Dioxime Ligands, J. Of Amer. Chem. Soc., 19, 2 (1980) 363-370.
142. Godycki ,L.E. ve Rundle, R.E., The Structure of Nickel Dimethylglyoxime , Acta Crystallographica 6 (1953) 487-495.
143. Gül, A. ve Bekaroglu, 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.
144. Bekaroglu, Ö., Struktur and Reaktionen Von Neuen Komplexen Aus Cobaloxime Mit Bis-Diazonium Verbindungen, Chim. Acta Turcica., 2 (1974) 131.
145. Gök, Y. ve Özcan, E., , Synthesis and Characterization of 2,3-Bis(hidroxyimino)-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.
146. İrez. G. ve Bekaroglu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (1983) 781–797.
147. Ertas, M., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroglu, Ö., Synthesis of Bis(Ferrosenilamino)-Glioksim and Its Nickel(II) Complex., Journal of Organometallic Chemistry, 333 (1987) 383-385 .
148. Linder, K.E., Nowotnik, D.P., Malley, M.F., Gougoutas, J.Z. ve Nunn, A.D., An unexpected by-Product Obtained During The Preparation of Technetium(III) Boronic Acid Adducts of Dioximes, The Single Crystal Structure of <sup>99</sup>TcCl(Dmg)<sub>2</sub>(Bdi)Bet (Dmg=Dimethylglyoxime, Bdi= Butane-2,3-Dione Imine-Oxime), Inorganic Chimica Acta. 190 (1991) 249-255.
149. Zekri, O., Boutamine, S., Slaouti, H., Hank, Z., Meklati ve M. Vittori, O., Synthesis and Characterization of Complexes of Uranium(VI) with Aceton Oxime and A-Benzoin Oxime, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 32, 8 (2002) 1471-1483.
150. Gümüş, G. ve 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, 32 (2001) 1281-1288.

151. Reddy, P.S. ve Reddy, K.H., Transition Metal Complexes of Benzil-A-Monoxime(Bmo), X-Ray Structure Determination of Co(Bmo)<sub>3</sub>, Polyhedron, 19 (2000) 1687-1692.
152. Velarde, S.J.F., Siles, O.H. ve Namor, D.F.A., The Use of A Novel Derivative [Phenyl(N-Methylaniline)Ketooxime] as Leach Reagent in The Copper(II) Hydrometallurgy., Elsevier, 18, 2 (2005) 213-218.
153. Coşkun, A. ve Karataş, I., Synthesis of Substituted 4,4'-Oxy bis(aminophenylglyoximes) and Their Polymeric Metal Complexes with Cu(II), Ni(II), and Co(II) Salts, Russian Journal of Coordination Chemistry, 31, 9 (2005) 645-650.
154. Coşkun, A. ve Karapinar, E., Synthesis of N-(40-Benzo[15-crown-5]) Thiophenoxy-phenylaminoglyoxime and Its Complexes with Some Transition Metals, J. Incl Phenom. Macrocyc. Chem., 60 (2008) 59-64
155. Kurtoğlu, M., İspir, E., Kurtoğlu, N. ve Serin, S., Novel *vic*-Dioximes, Synthesis, Complexation with Transition Metal İons, Spectral Studies and Biological Activity, Dyes and Pigments, 77 (2008) 75-80.
156. Kilic, A., Durap, F., Aydemir, M., Baysal, A. ve Tas, E., Ru(II) with Chelating Containing N<sub>4</sub>-Type Donor Quadridentate Pd-Oxime Metal Complexes, Syntheses, Spectral Characterization, Thermal and Catalytic Properties, Journal of Organometallic Chemistry, 693 (2008) 2835-2842.
157. Landin, D., Montanari, F. ve Rolla, F., Phase-Transfer Catalyst, Synthesis and Catalytic Activity of Tricyclohexyl [2.2.2] Cryptand (perhydrodibenzohexaoxadiza [8.8.8] eicosane), Synthesis, 3 (1978) 223-225.
158. Gansow, D.A., Kavsar, A.R. ve Tipllett, B., Synthesis and Characterization of Some Bifunctional 2B (2:1) Cryptands, J.Heter.Chem., 18 (1981) 297-302.
159. Oue, M., Ishigahi, A., Kimura, K., Matsue, Y. ve Shono, T., Synthesis and Cation-Binding Properties of Poly- and Bis(Thiacrown Ethers), J. Poly. Sci., Poly. Chem., 23 (1985) 2033-2042.
160. Ocak, Ü., Yeni Makrosiklik Gruplar İhtiva Eden Ligandların Sentezi ve Ağır Metallerin Ekstrasyonunda Kullanılabilirliğin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2000.
161. Grundman, C., Mini, V. Dean, S.M. ve Frammeld, H.D., Dicyan-Di-N-Oxyd, Liebigs, Ann. Chem., 687 (1965) 191-214.
162. Lance, K.A., Goldsby, K.A. ve Busch, D.H., Effective New Cobalt (II) Dioxygen Carries Derived from Dimethylglyoxime by The Replacement of The Linking Protons with BF, Inorg. Chem., 29 (1990) 4537-4544
163. Panzio, G.E., Baldrocco, F. ve Diossime, R.S., Gazzetto Chimica Italiana, 60 (1930) 415-429.

164. Armstrong, L.G. ve Lindoy, L.F., Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands, I. Nickel(II) Complexes of a New Series of Cyclic Ligands Derived from Salicylaldehydes, Inorg. Chem., 14 (1975) 1322-1326.
165. Grimsley, P.G., Lindoy, L.F., Lip, H.C., Smith, R.J. ve Baker, J.T., Synthesis of New 14-, 15- and 16-Membered Crown Compounds Containing Oxygen and Nitrogen Heteroatoms, Aust. J. Chem., 30 (1977) 2095-2098.
166. Gök, Y. ve Kantekin, H., Novel, *vic*-Dioxime with Crown Ether Moieties, Chem. Ber., 123 (1990) 1434-1436.
167. Gök. Y., The First Example of Dinuclear Co (III) Complexes Containing Crown Ether Moieties, Anorg. Allg. Chem., 621 (1995) 1243-1246.
168. Schrauzer, G.N. ve Lee, L.P., Cobaloximes (II) and Vitamin B<sub>12</sub> as Oxygen Carriers Evidence for Monomeric and Dimeric Peroxides and Superoxides, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1969) 1551.

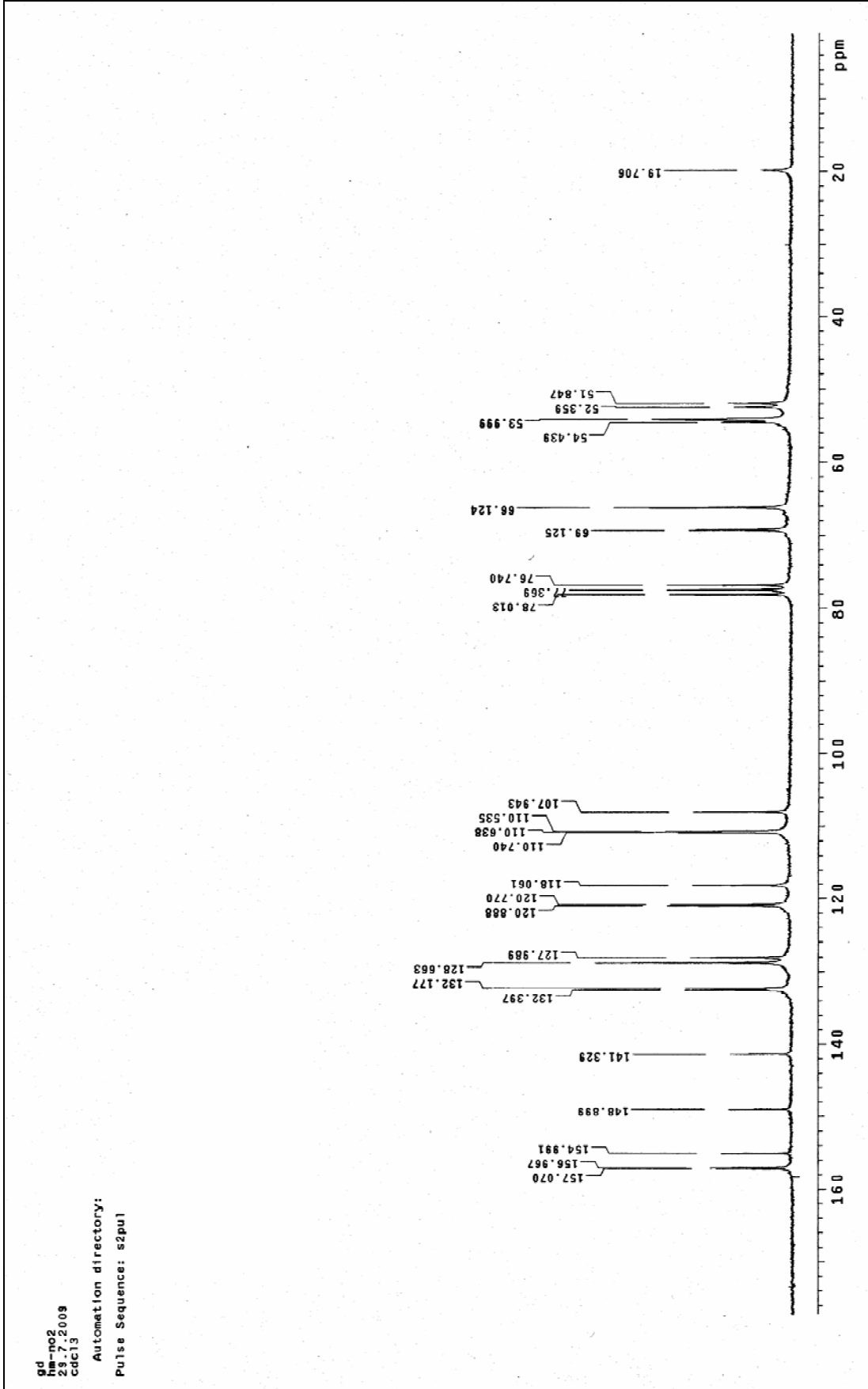
## 7. EKLER

### Ek Şekiller

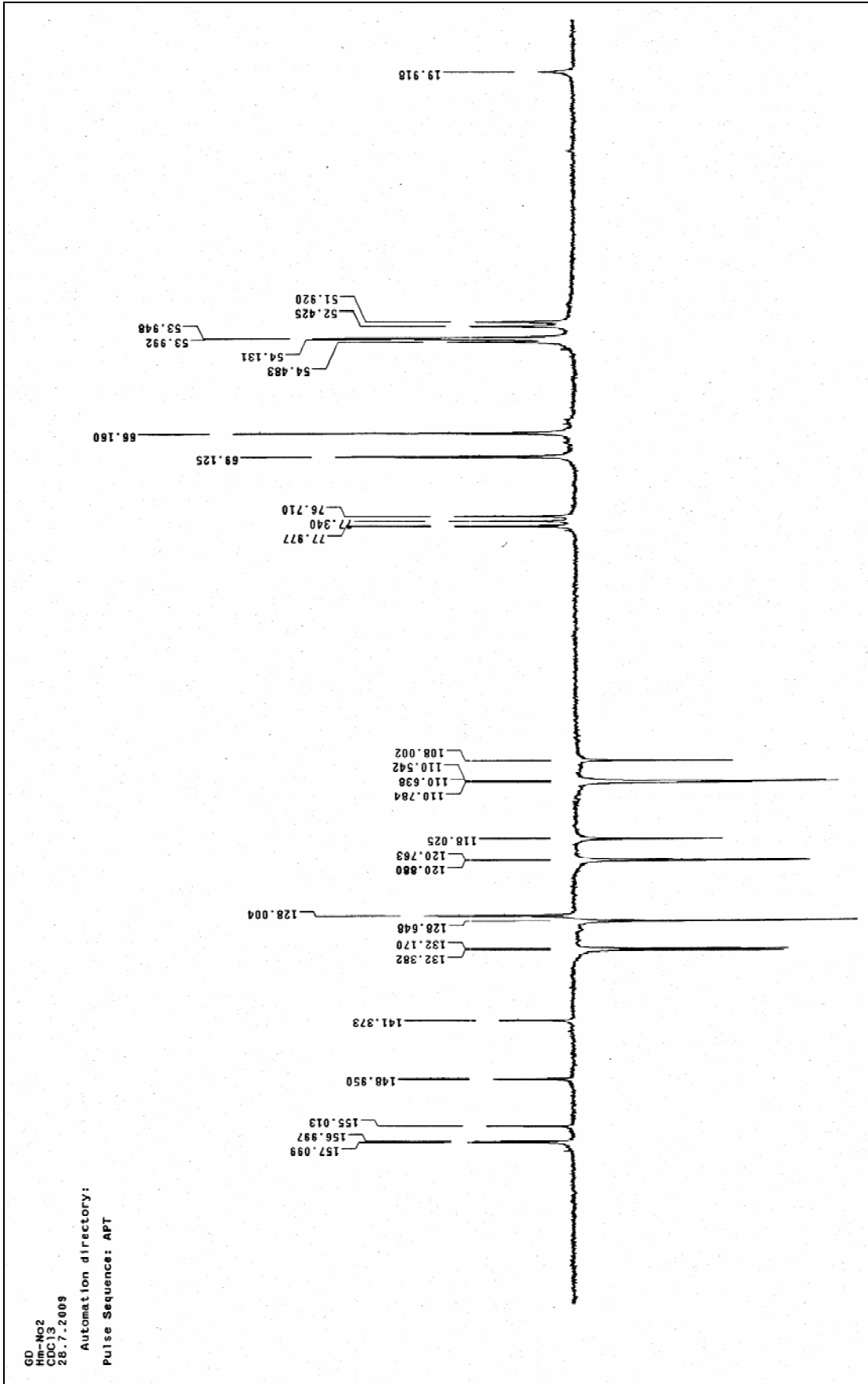


Ek Şekil 1 (1) Bileşiğinin IR spektrumu

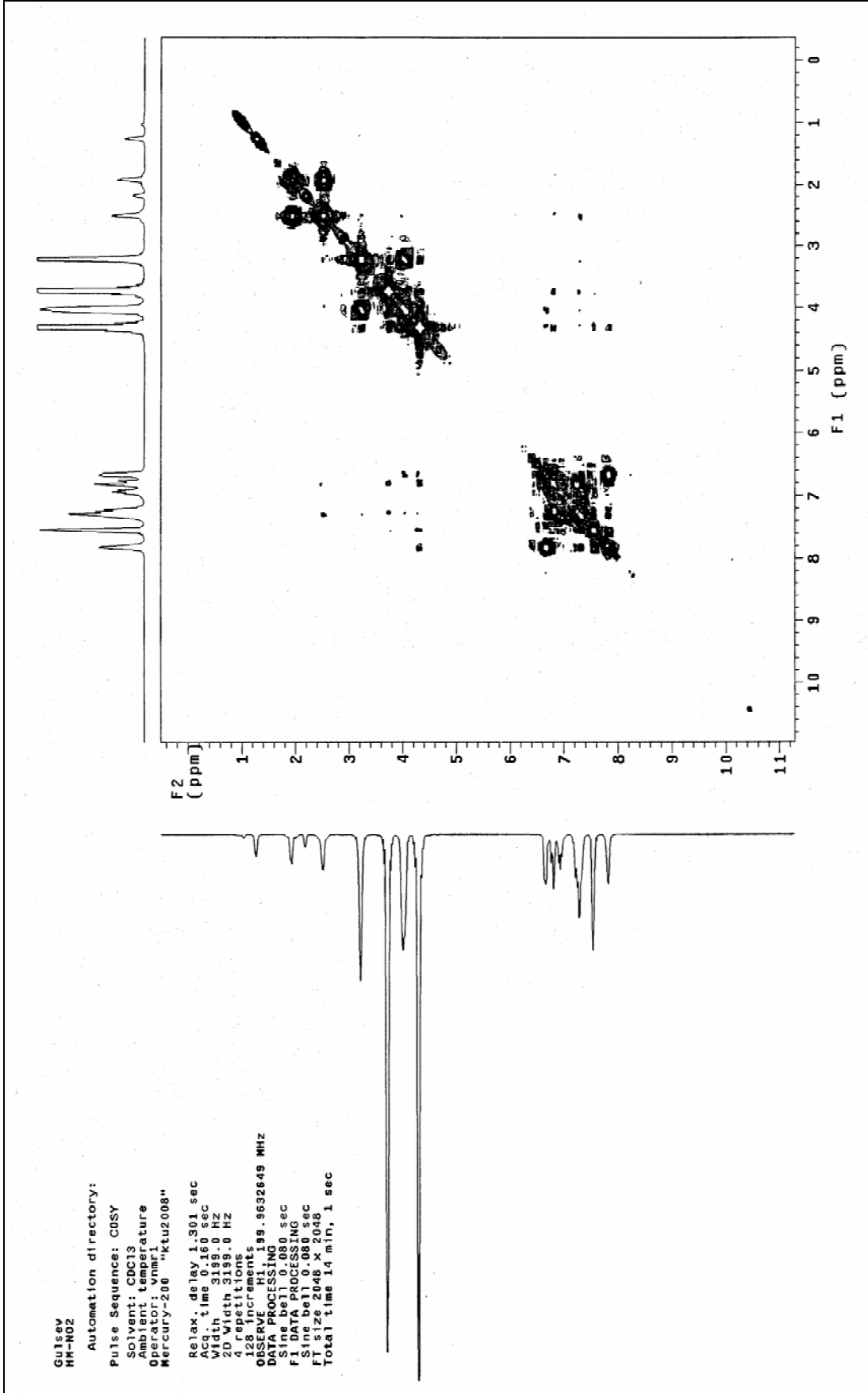


Ek Şekil 3 (1) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

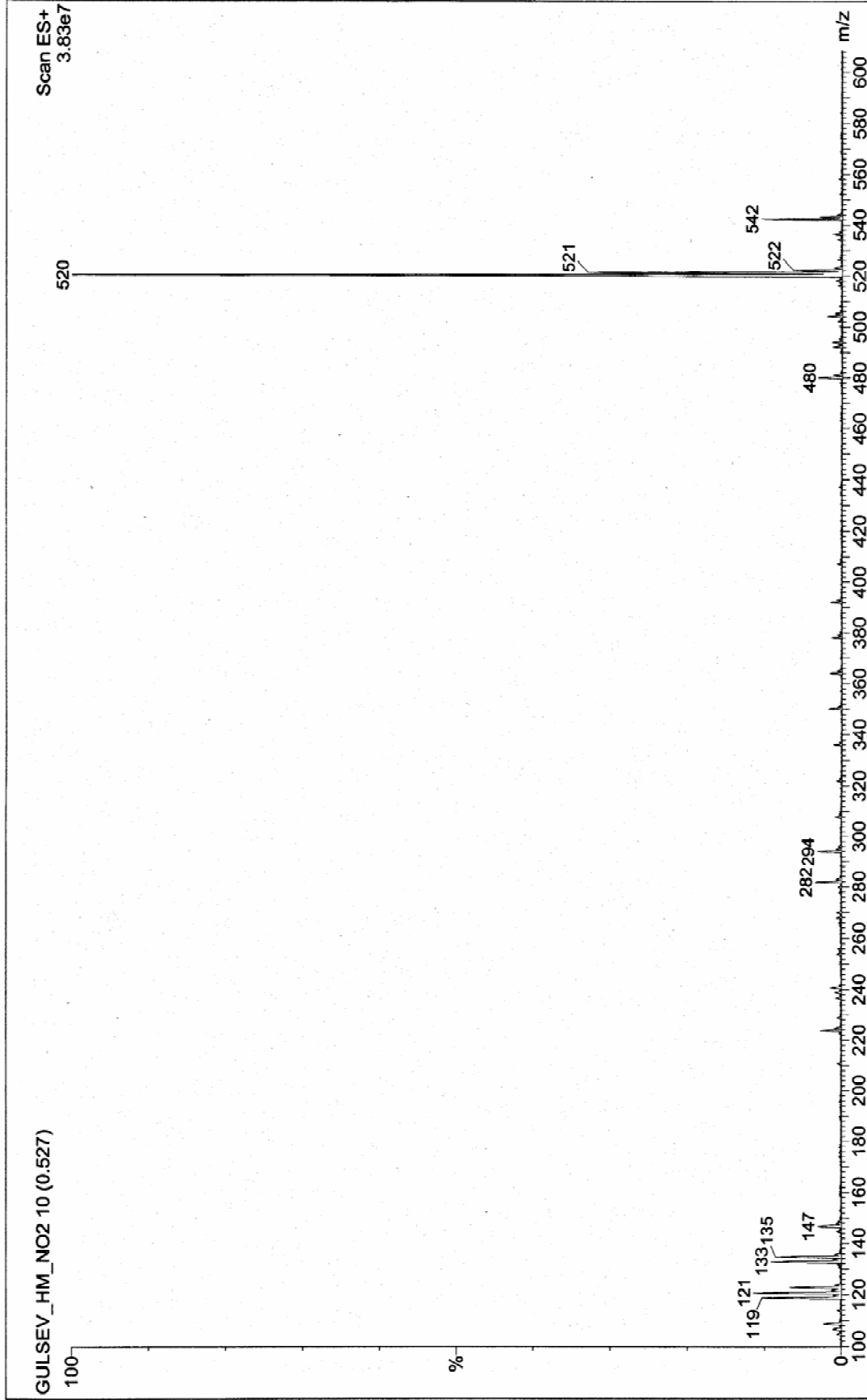




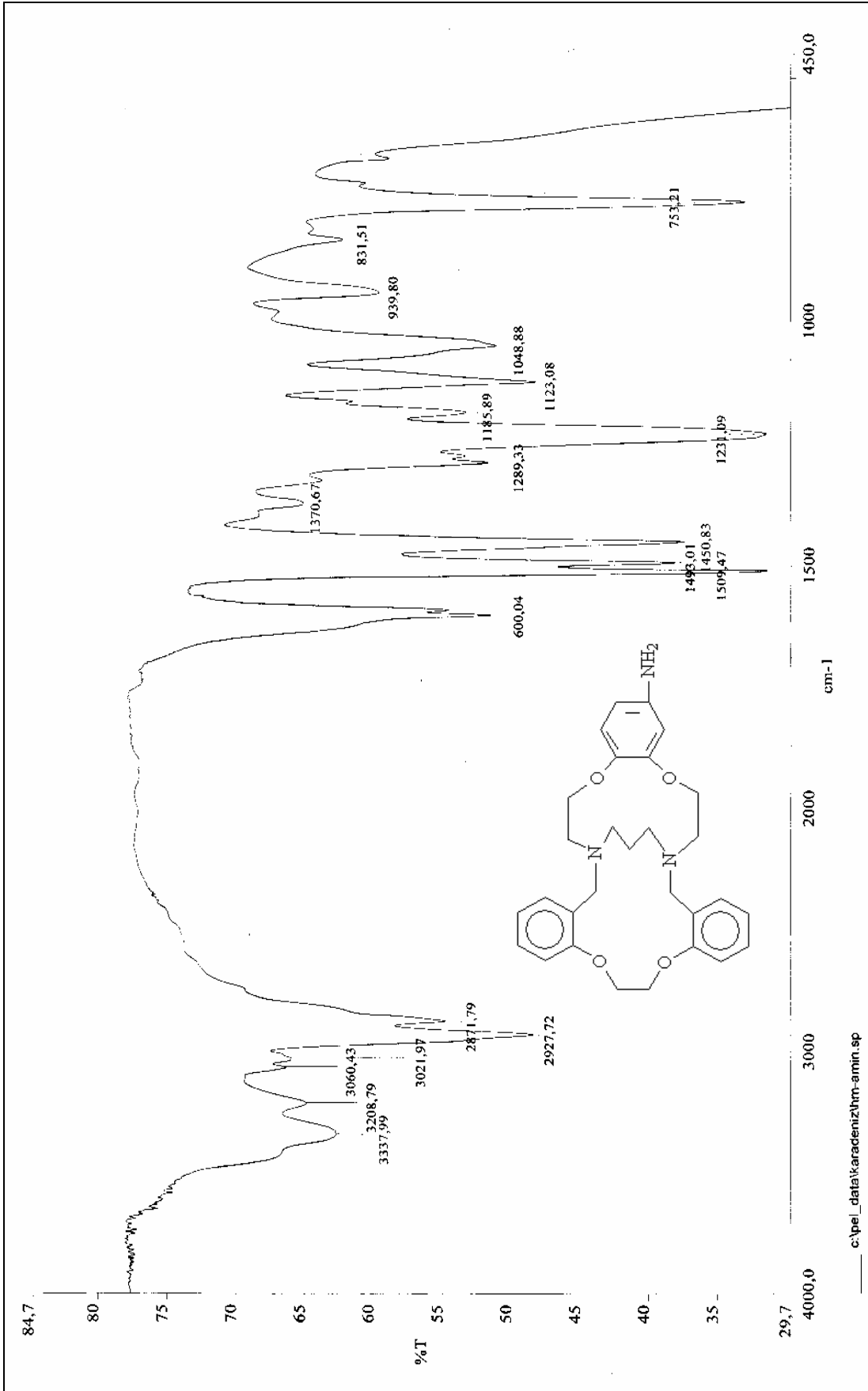
Ek Şekil 4 (1) Bileşiğinin APT spektrumu



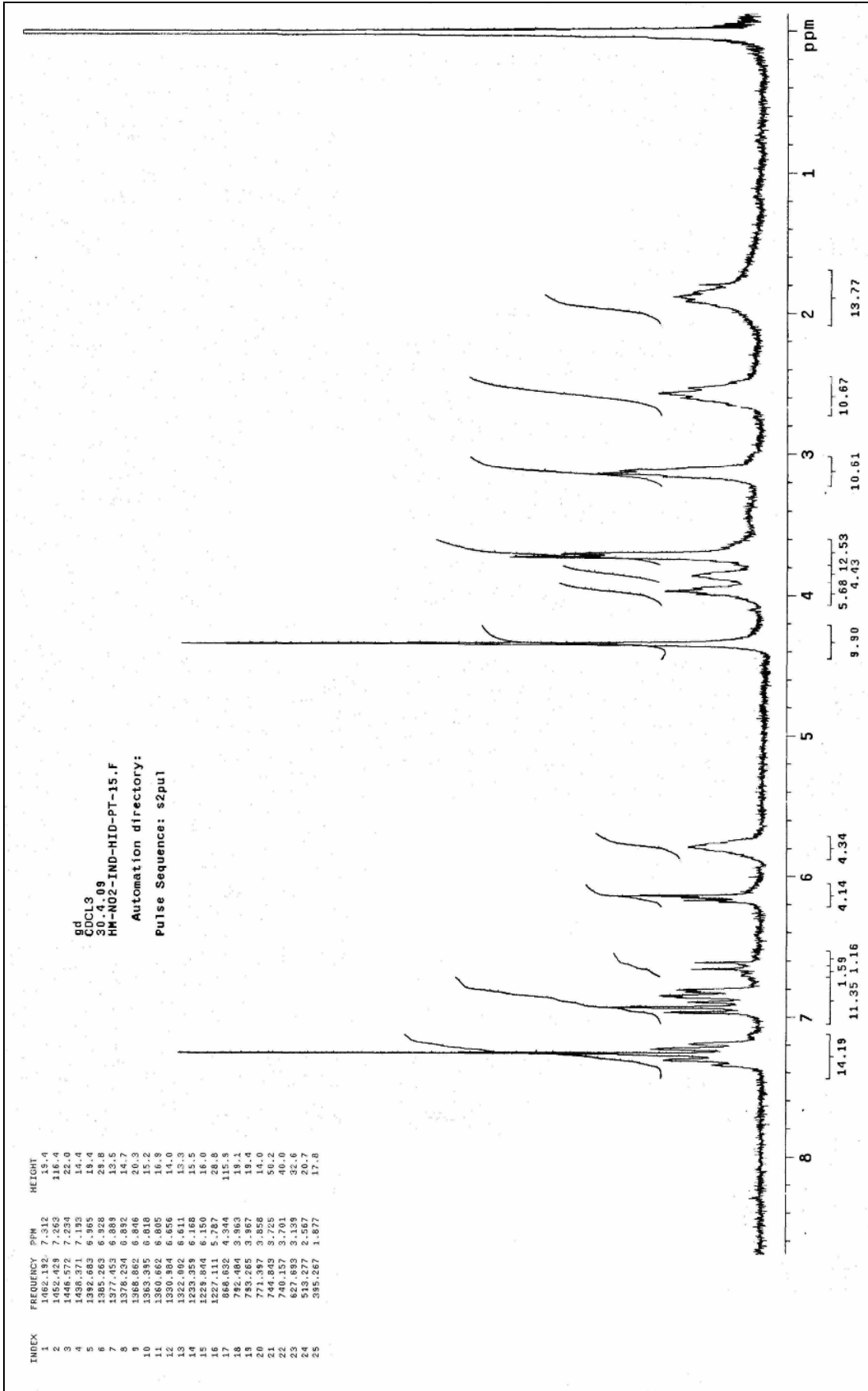
Ek Şekil 5 (1) Bileşiğinin COSY spektrumu

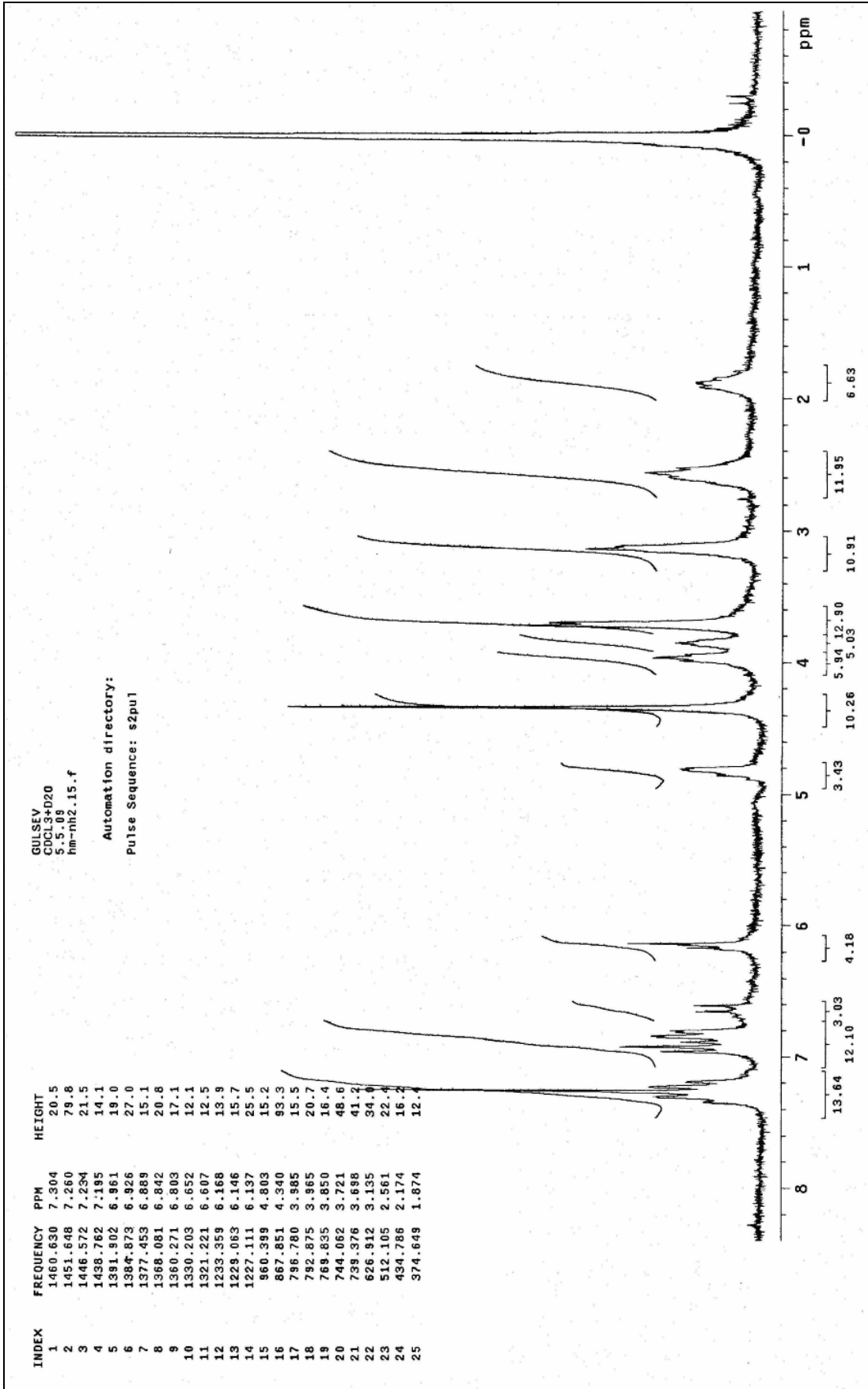


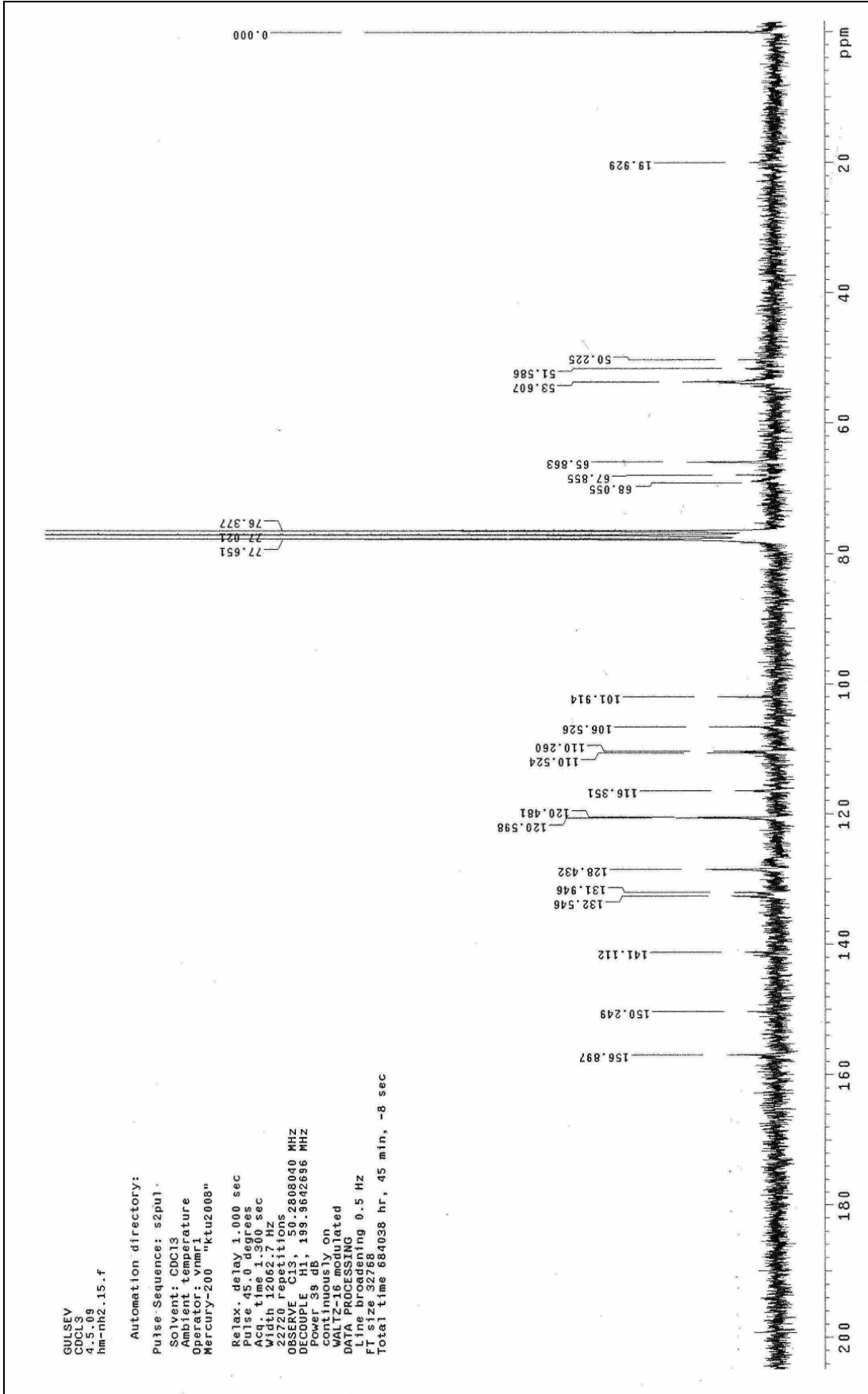
Ek Şekil 6 (1) B bileşiğinin Kütle spektrumu



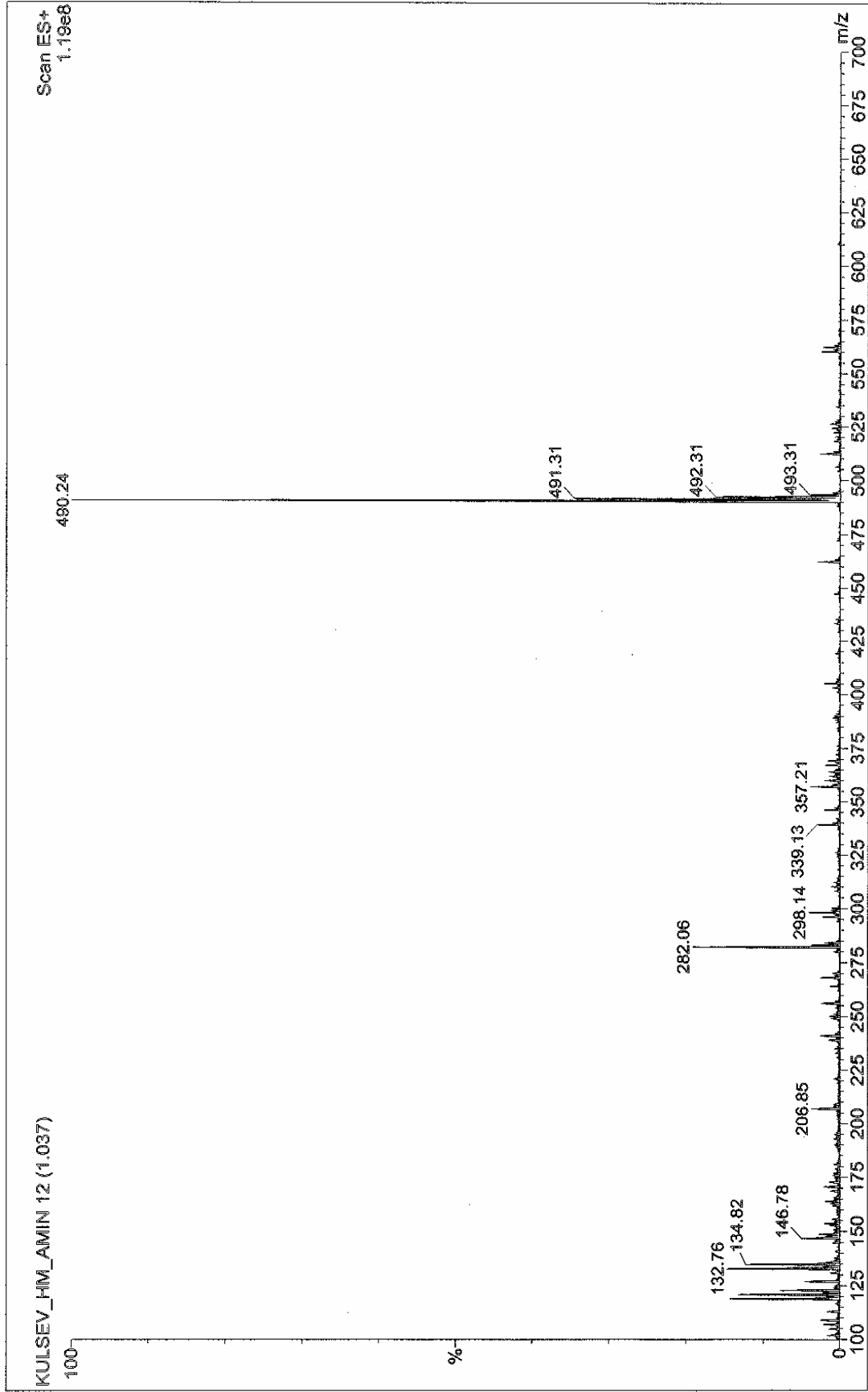
Ek Şekil 7 (2) B bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 8 (2) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Ek Şekil 9 (2) Bileşiğinin  $^1\text{H}+\text{D}_2\text{O}$ -NMR spektrumu

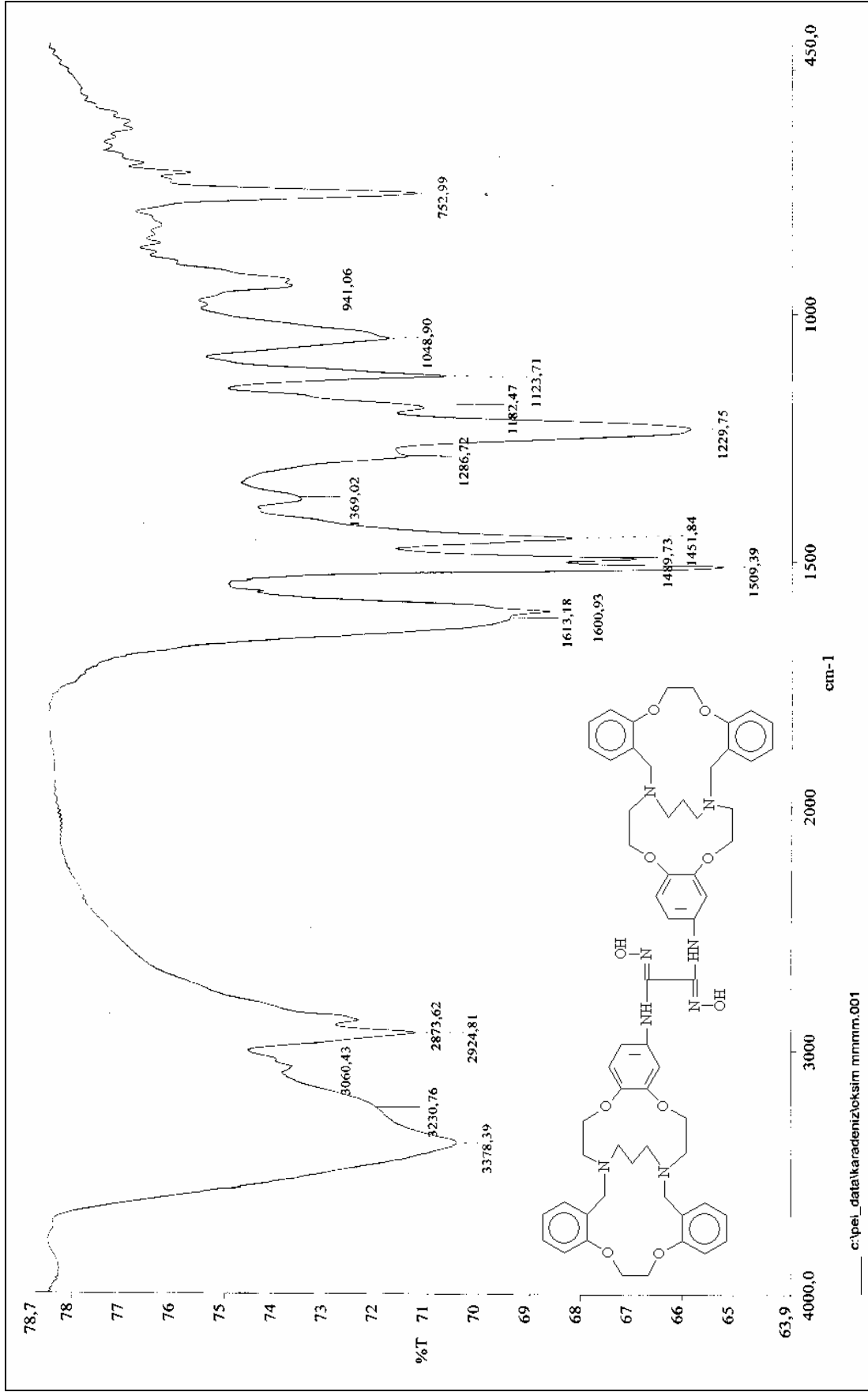


Ek Şekil 10 (2) Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

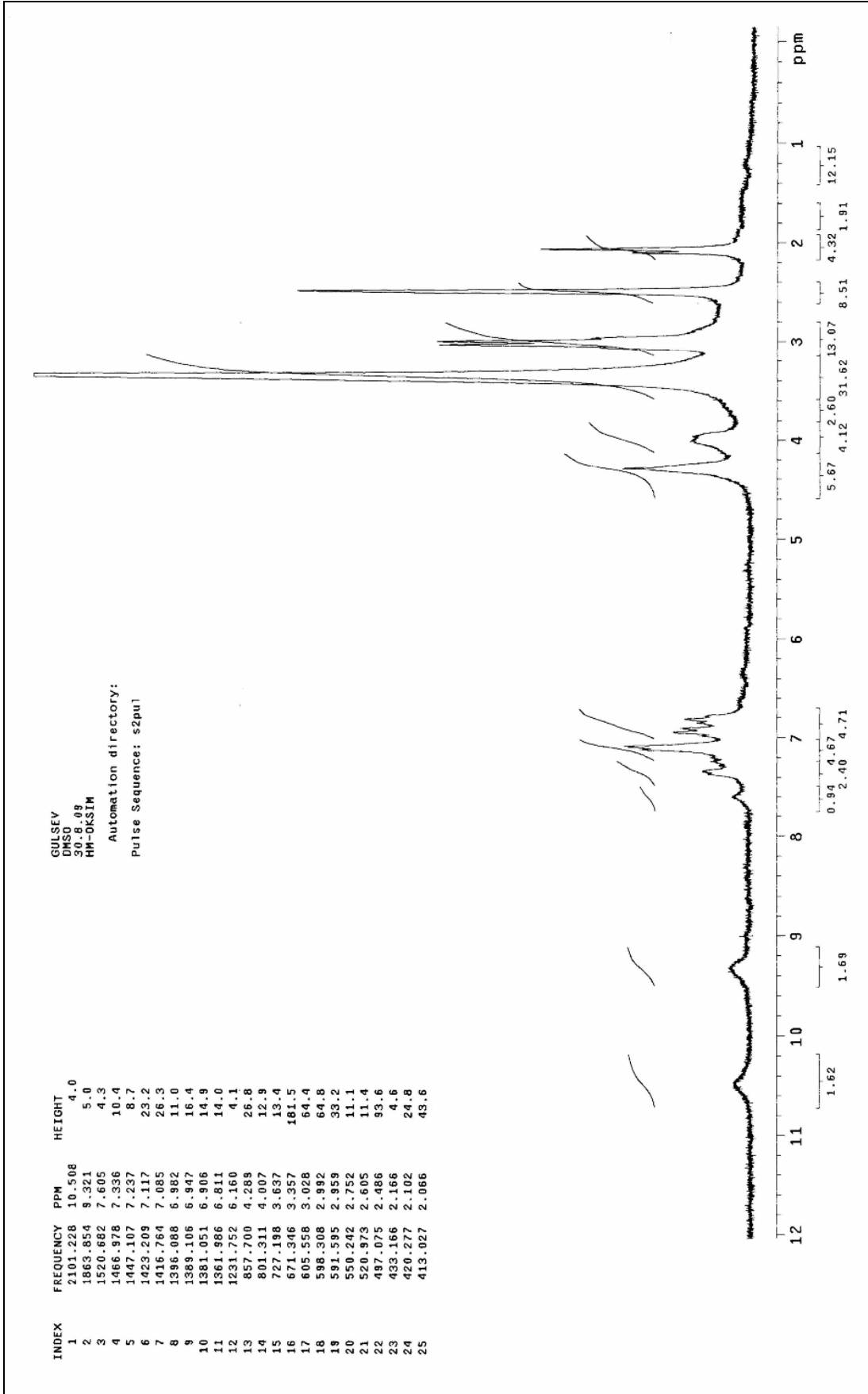


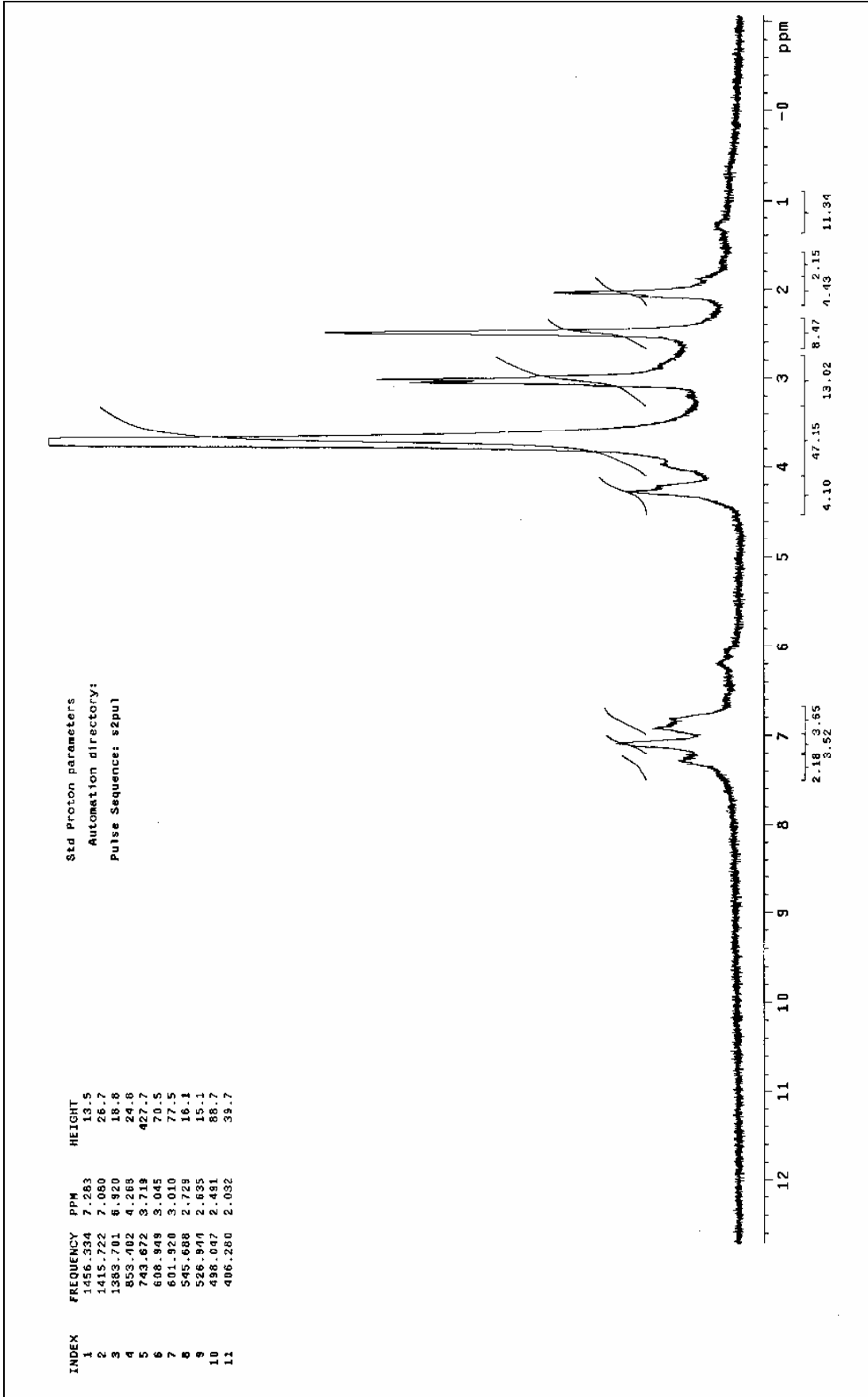
Ek Şekil 11 (2) Bileşiminin Kütle spektrumu

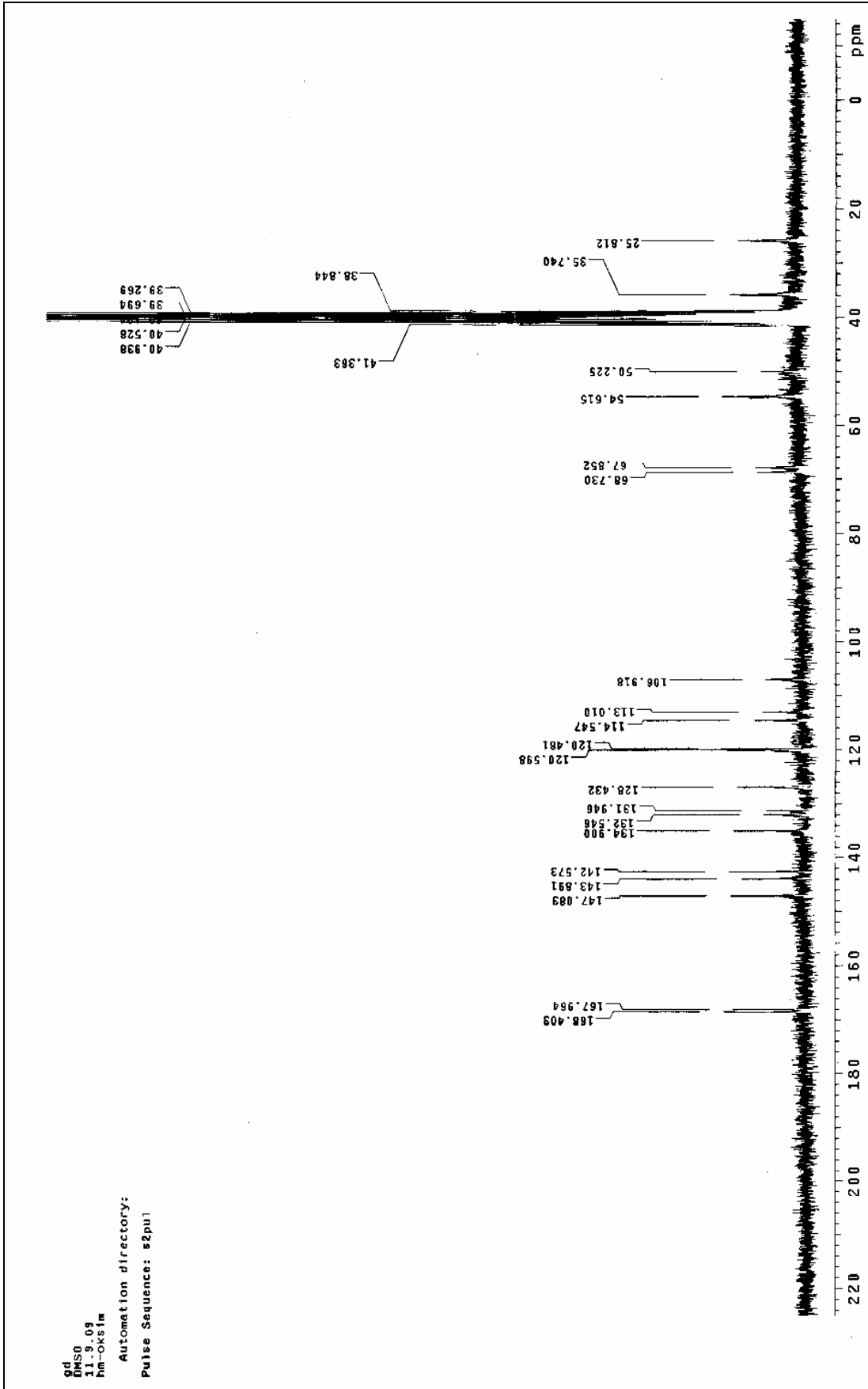


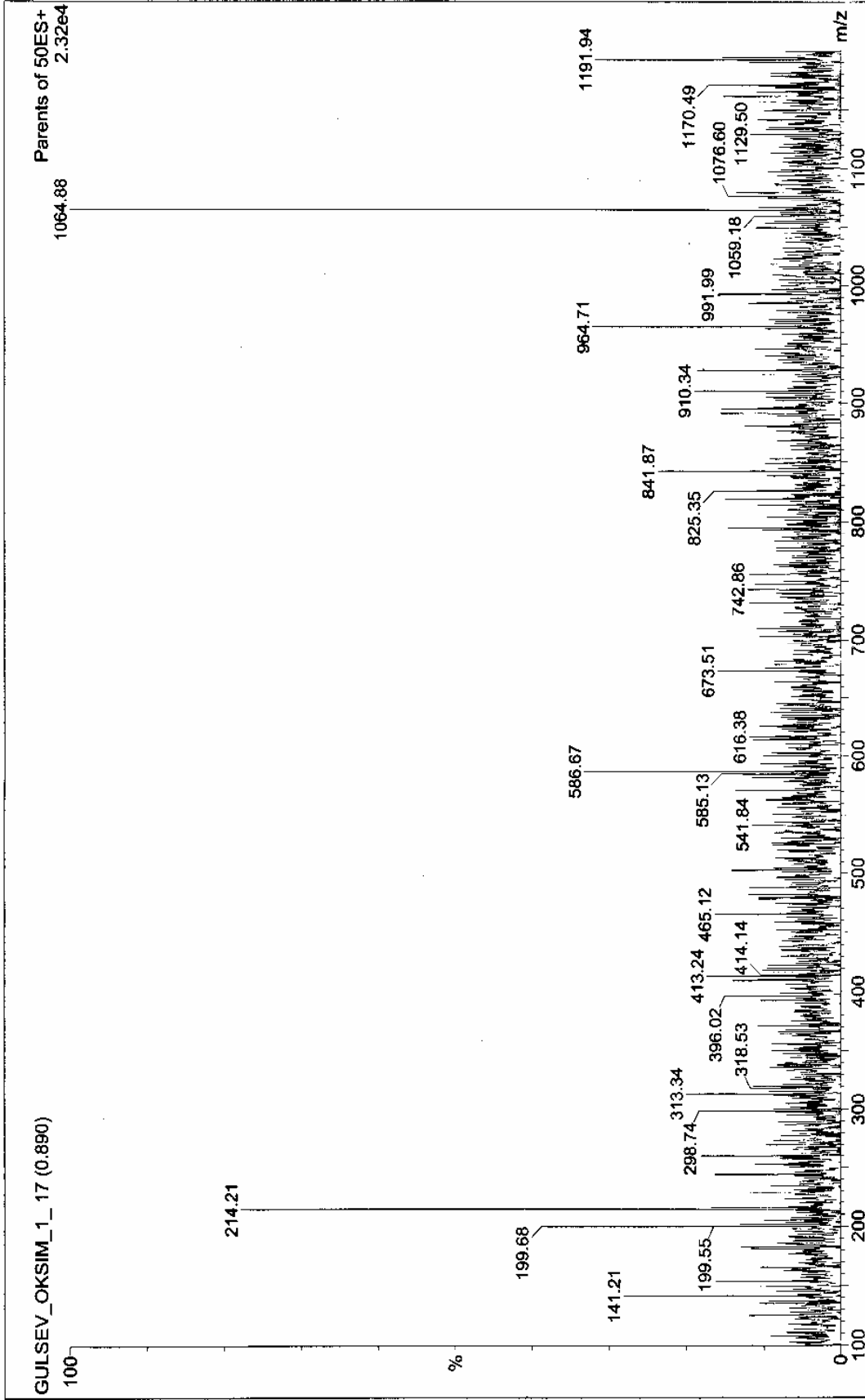


Ek Şekil 12 (3) Bileşiğinin IR spektrumu

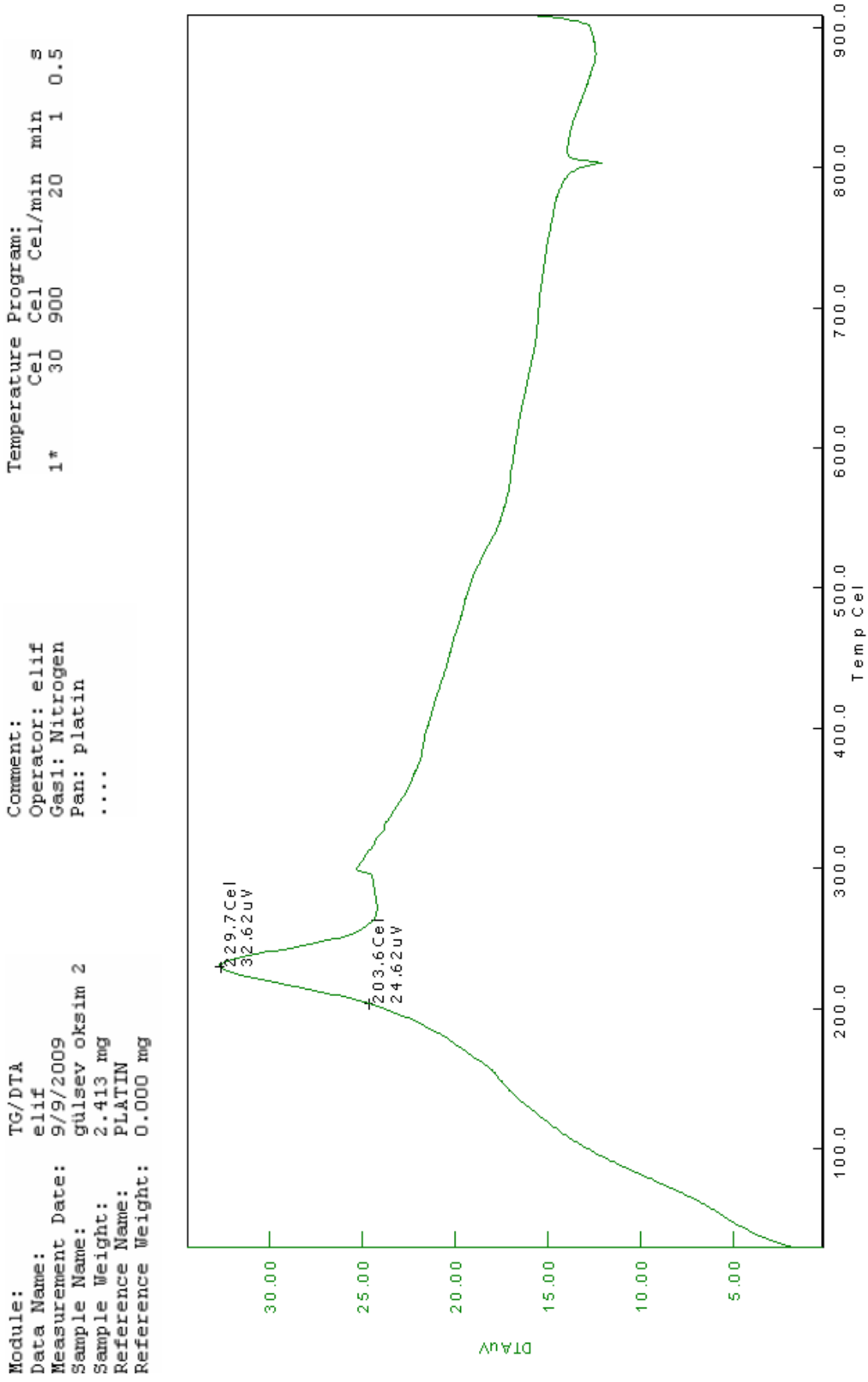

 Ek Şekil 13 (3) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Ek Şekil 14 (3) Bileşiğinin  $^1\text{H}+\text{D}_2\text{O}$ -NMR spektrumu

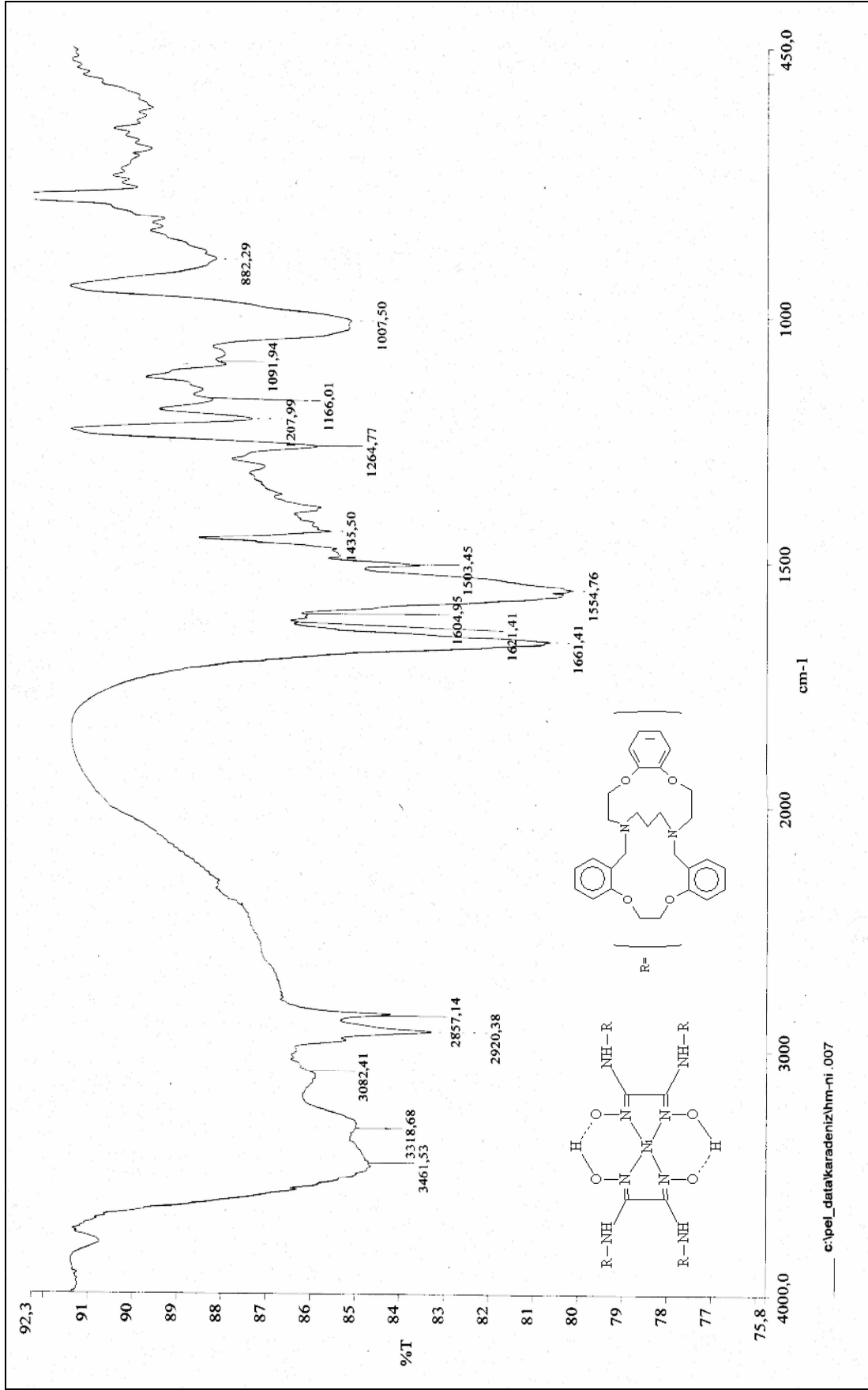

 Ek Şekil 15 (3) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



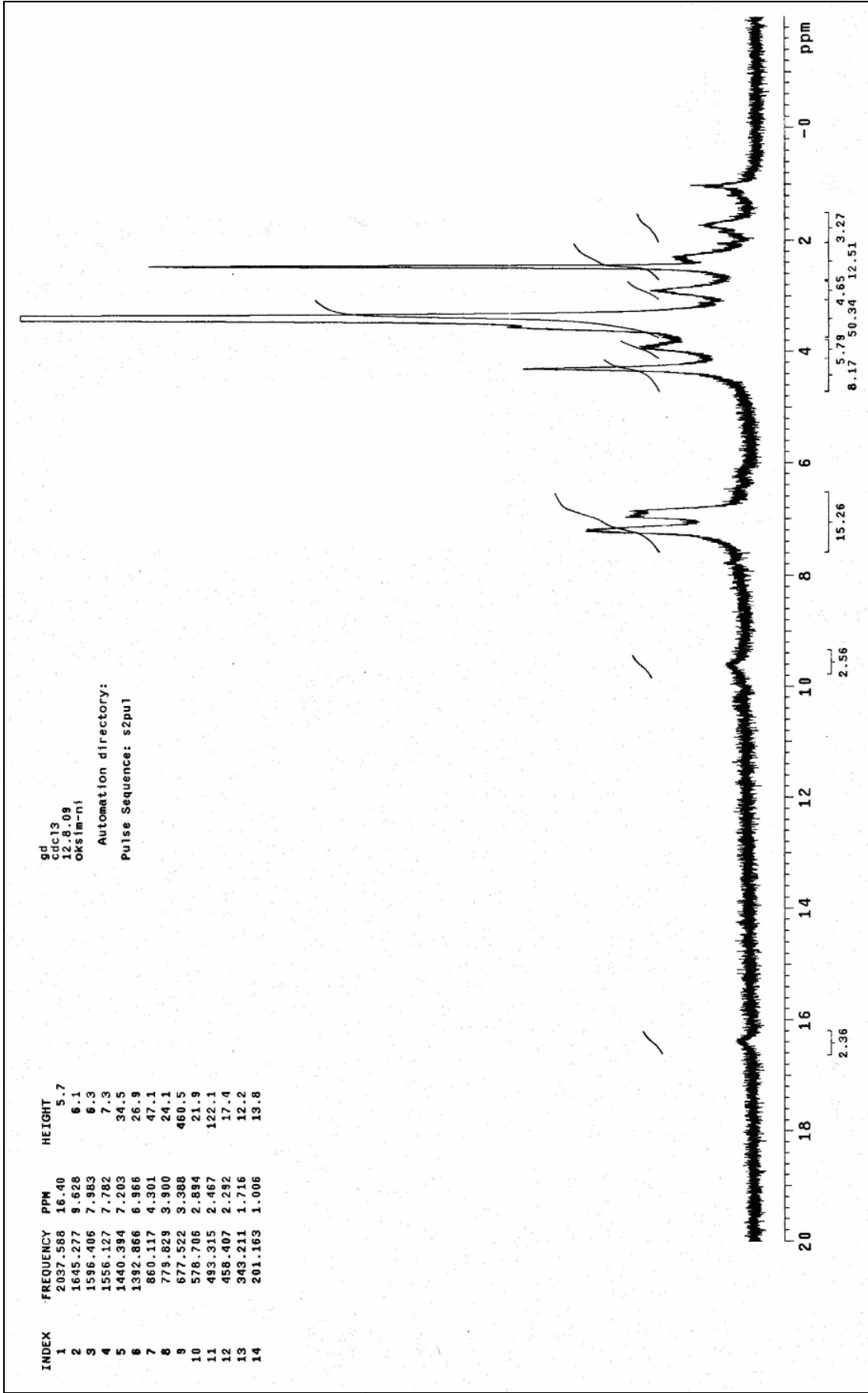
Ek Şekil 16 (3) Bileşiminin Kütle spektrumu



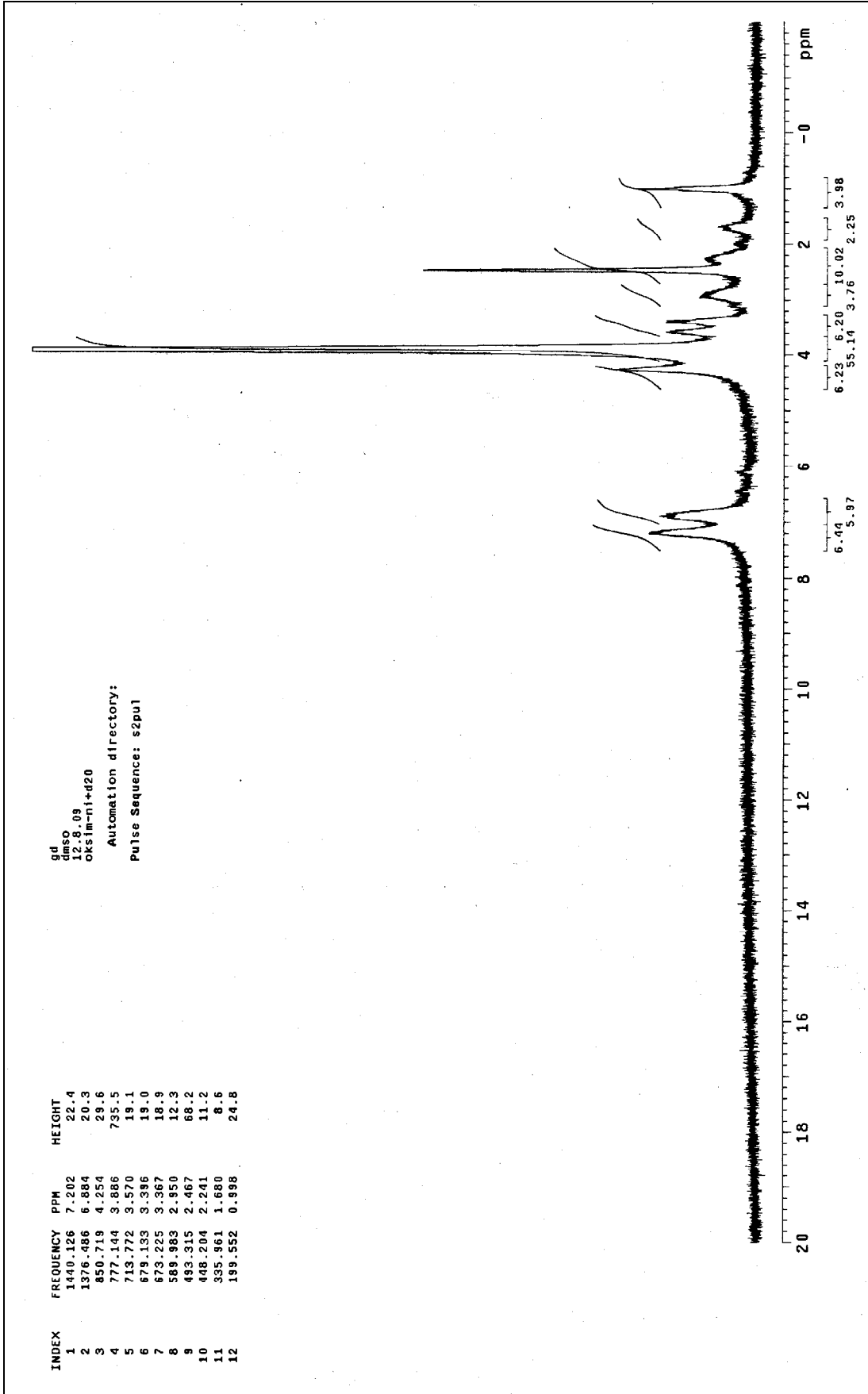
Ek Şekil 17 (3) Bileşiğinin TG/DTA spektrumu

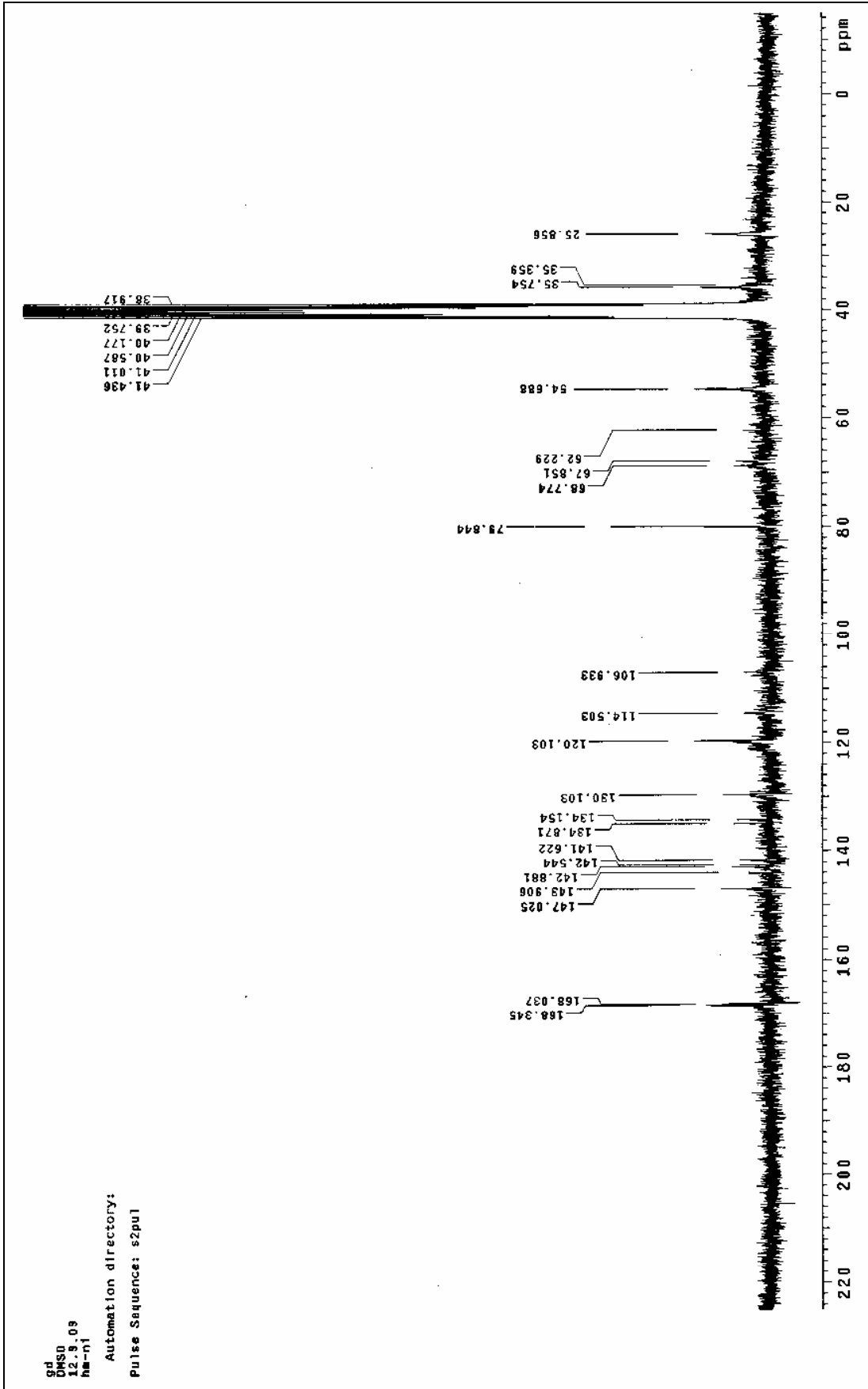


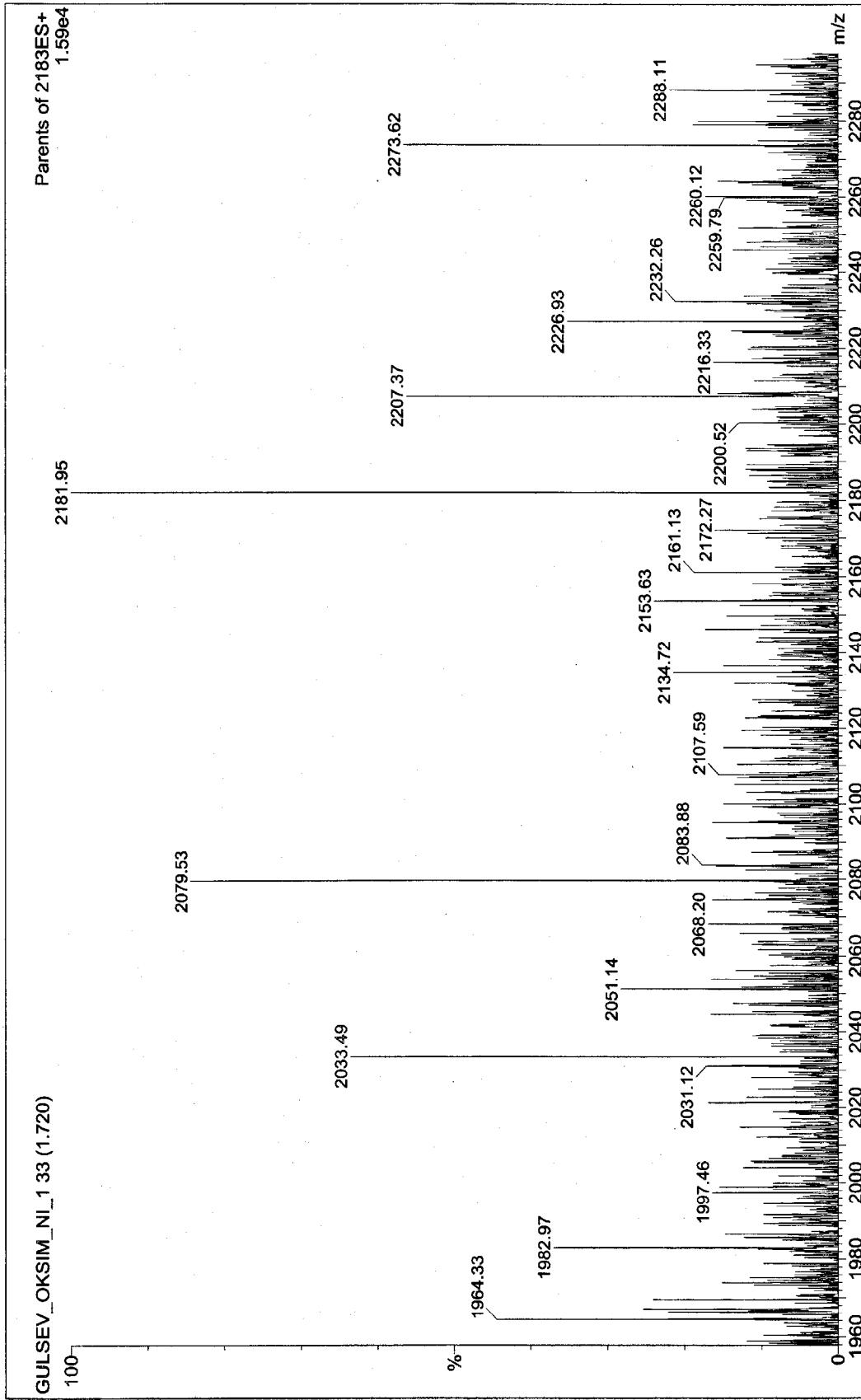
Ek Şekil 18 (4) Bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 19 (4) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 20 (4) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}+\text{D}_2\text{O}$  spektrumu


 Ek Şekil 21 (4) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

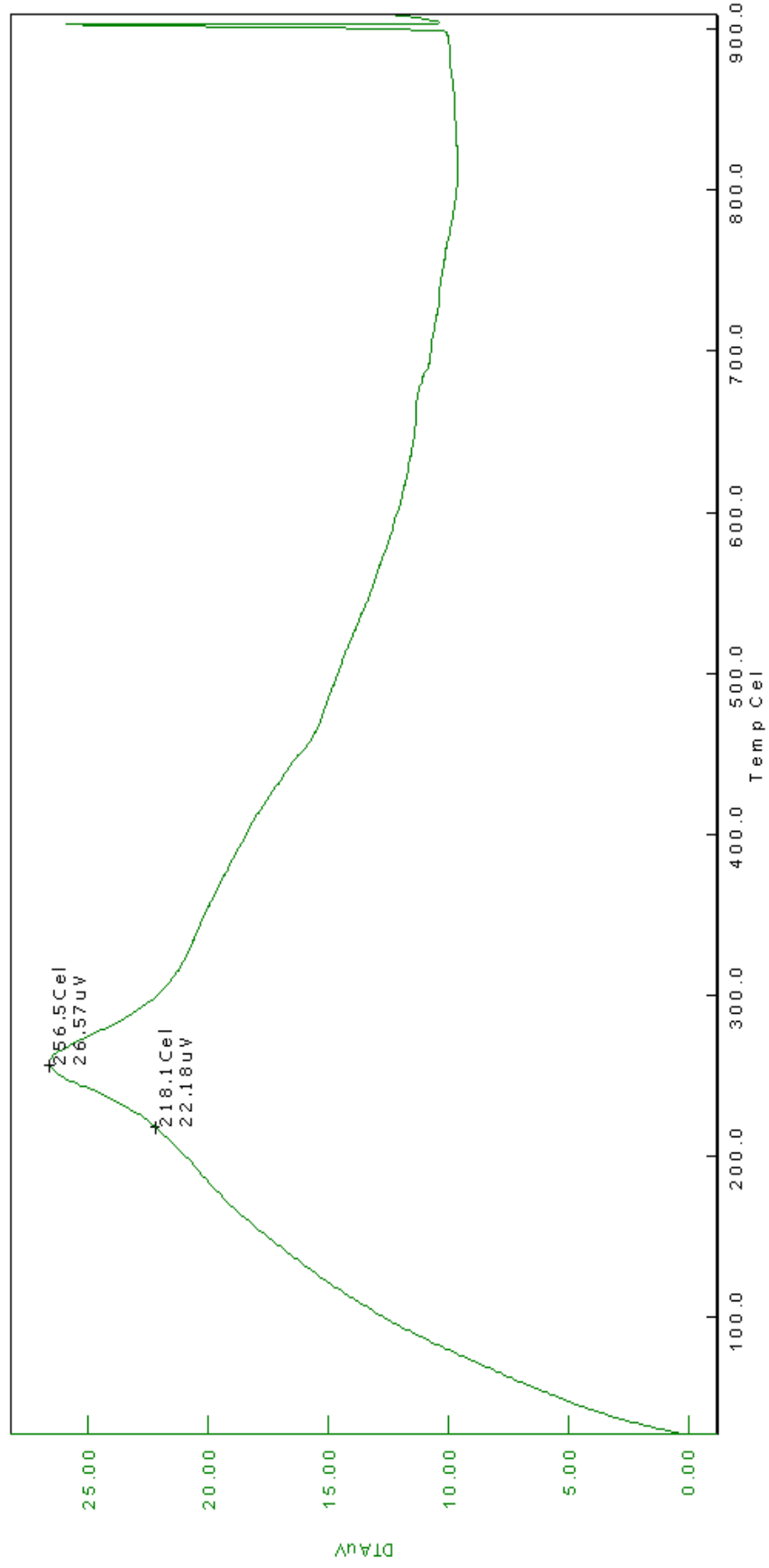


Ek Şekil 22 (4) Bileşiminin Kütle spektrumu

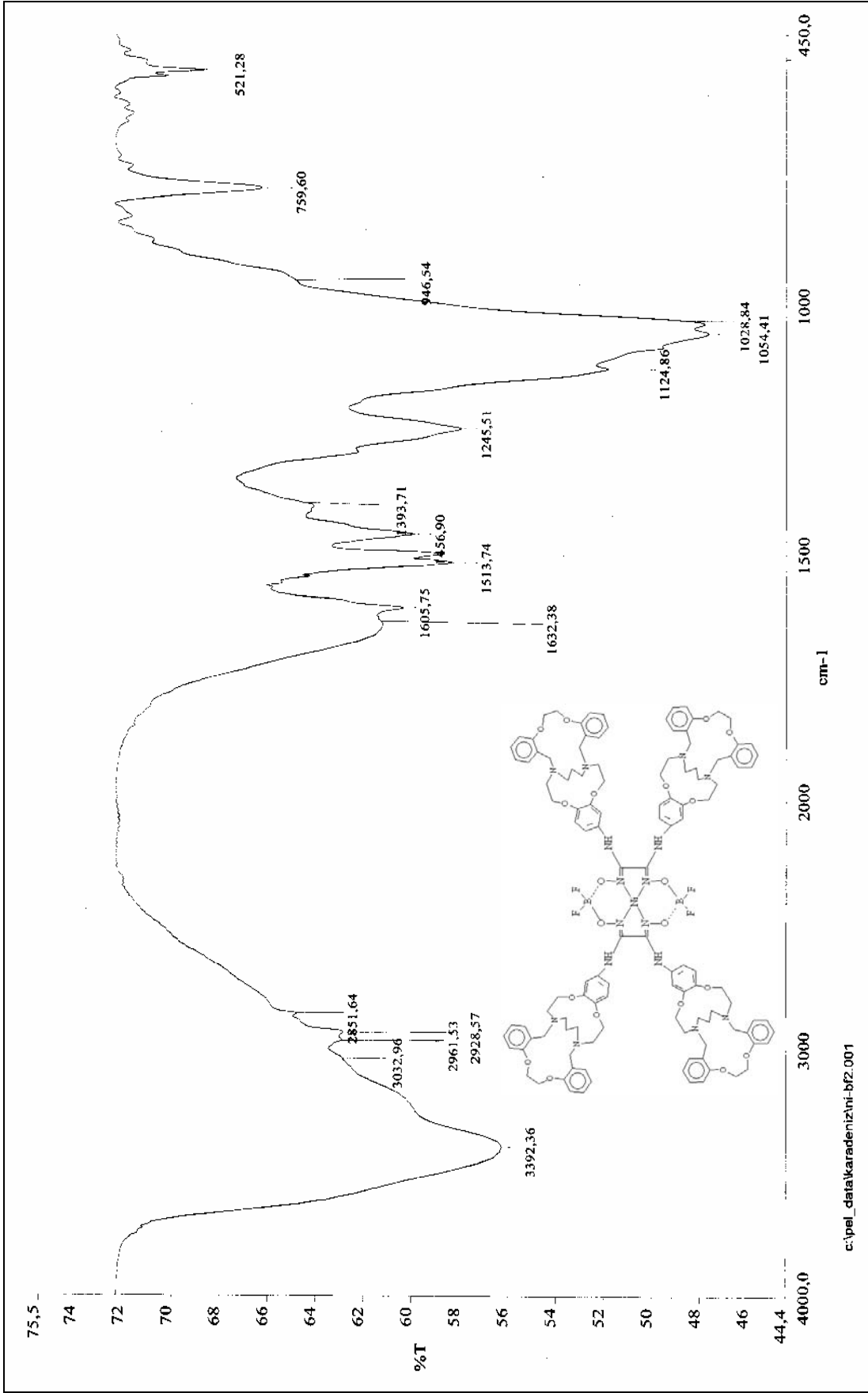
Module: TG/DTA  
 Data Name: gülsev oksim Ni 2 kompleksi  
 Measurement Date: 9/15/2009  
 Sample Name: gülsev oksim Ni 2 kompleksi  
 Sample Weight: 1.213 mg  
 Reference Name: PLATIN  
 Reference Weight: 0.000 mg

Temperature Program:  
 1\* Cel 30 900 Cel/min 20 min 1 0.5 s

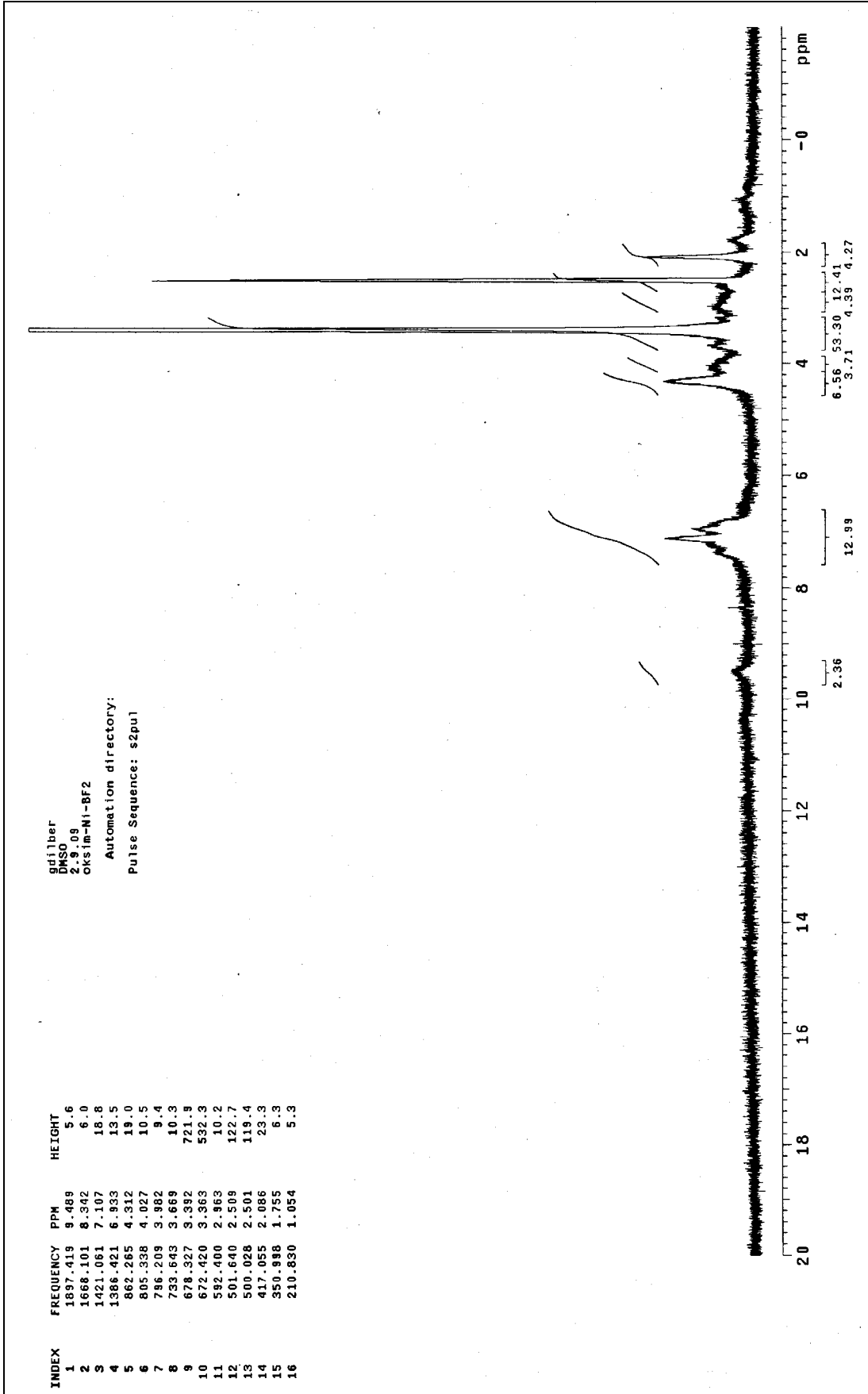
Comment:  
 Operator: elif  
 Gas1: Nitrogen  
 Pan: platin  
 ....

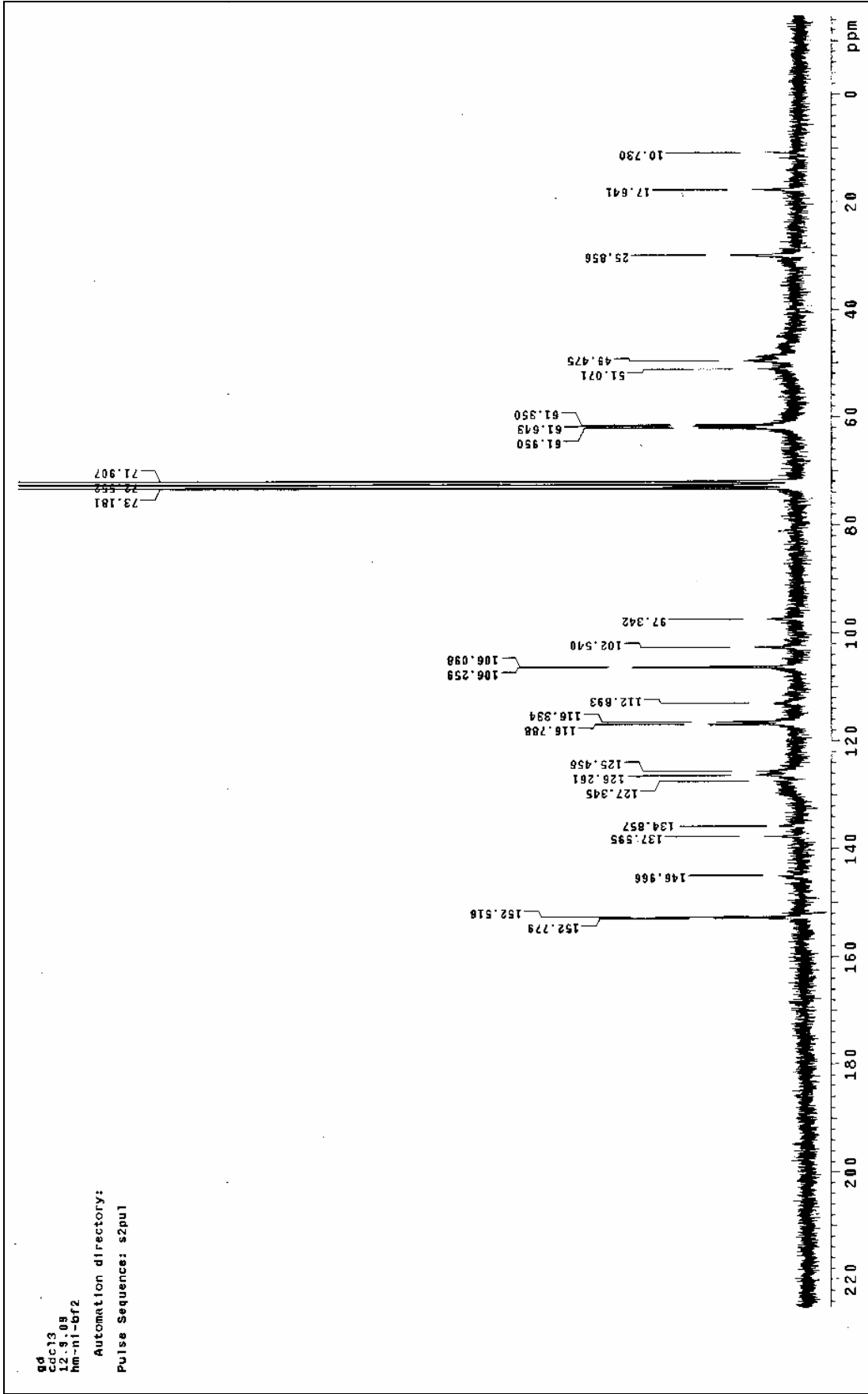


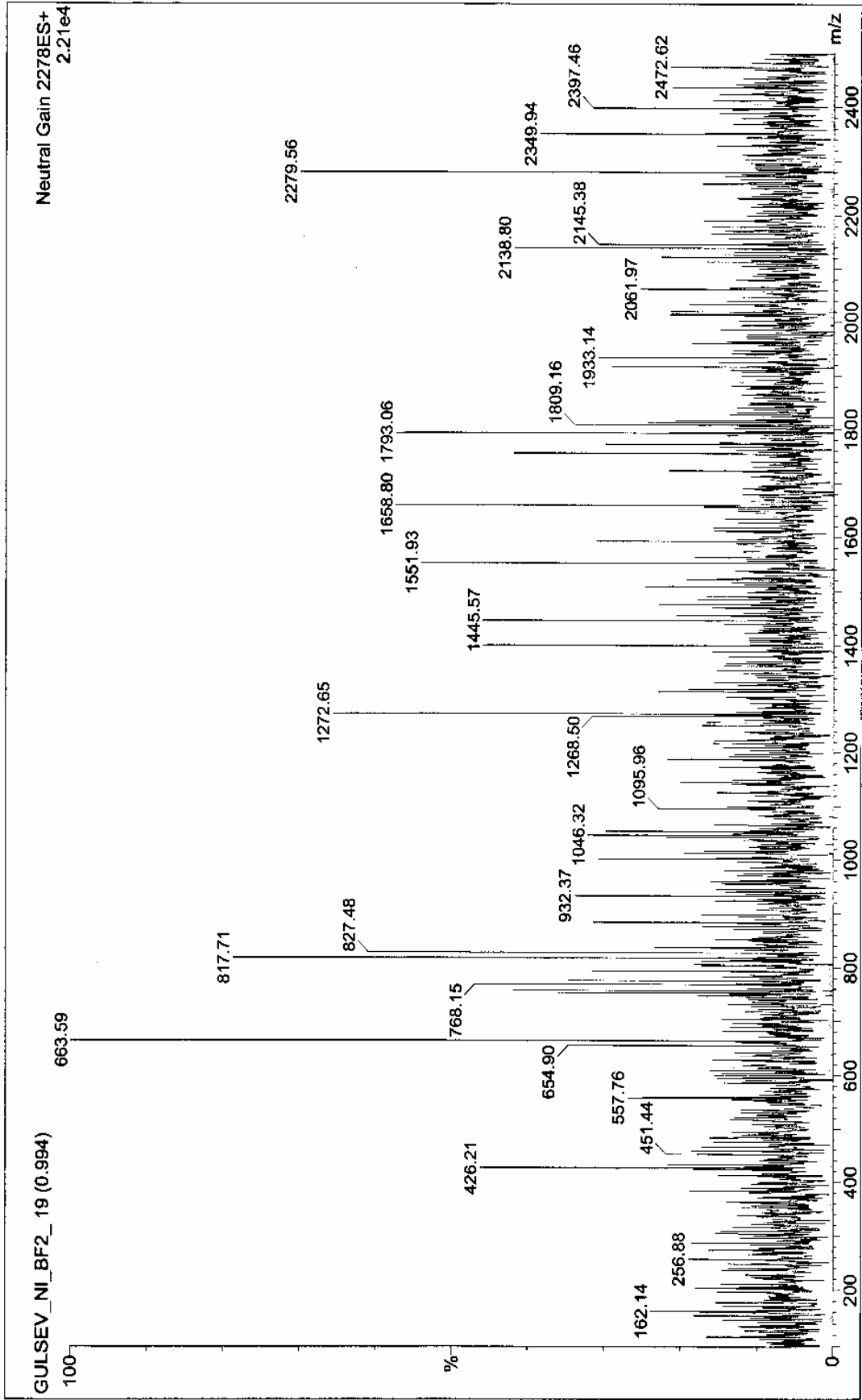
Ek Şekil 23 (4) Bileşiğinin TG/DTA spektrumu



Ek Şekil 24 (5) Bileşiğinin IR spektrumu

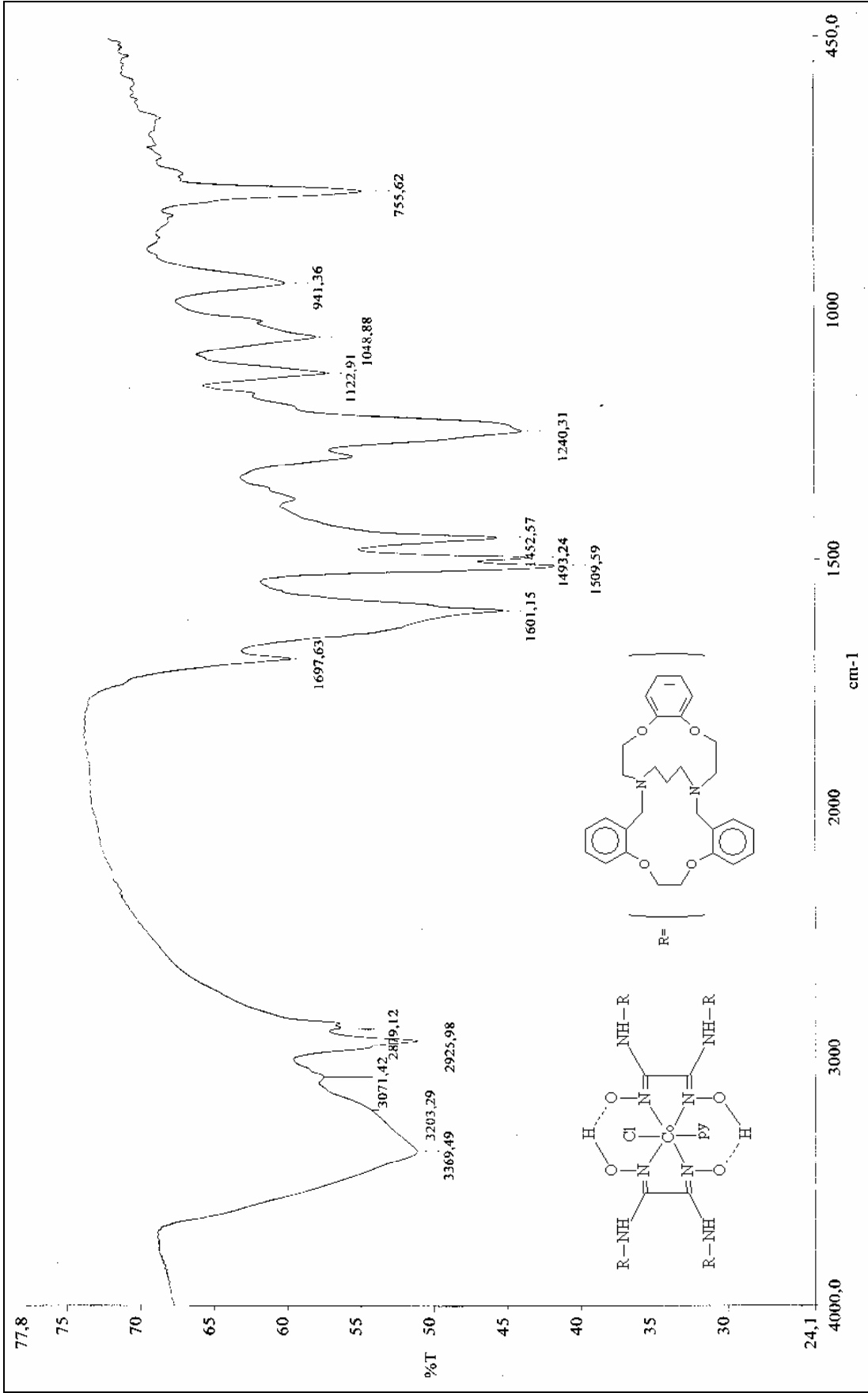
Ek Şekil 25 (5) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Ek Şekil 26 (5) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

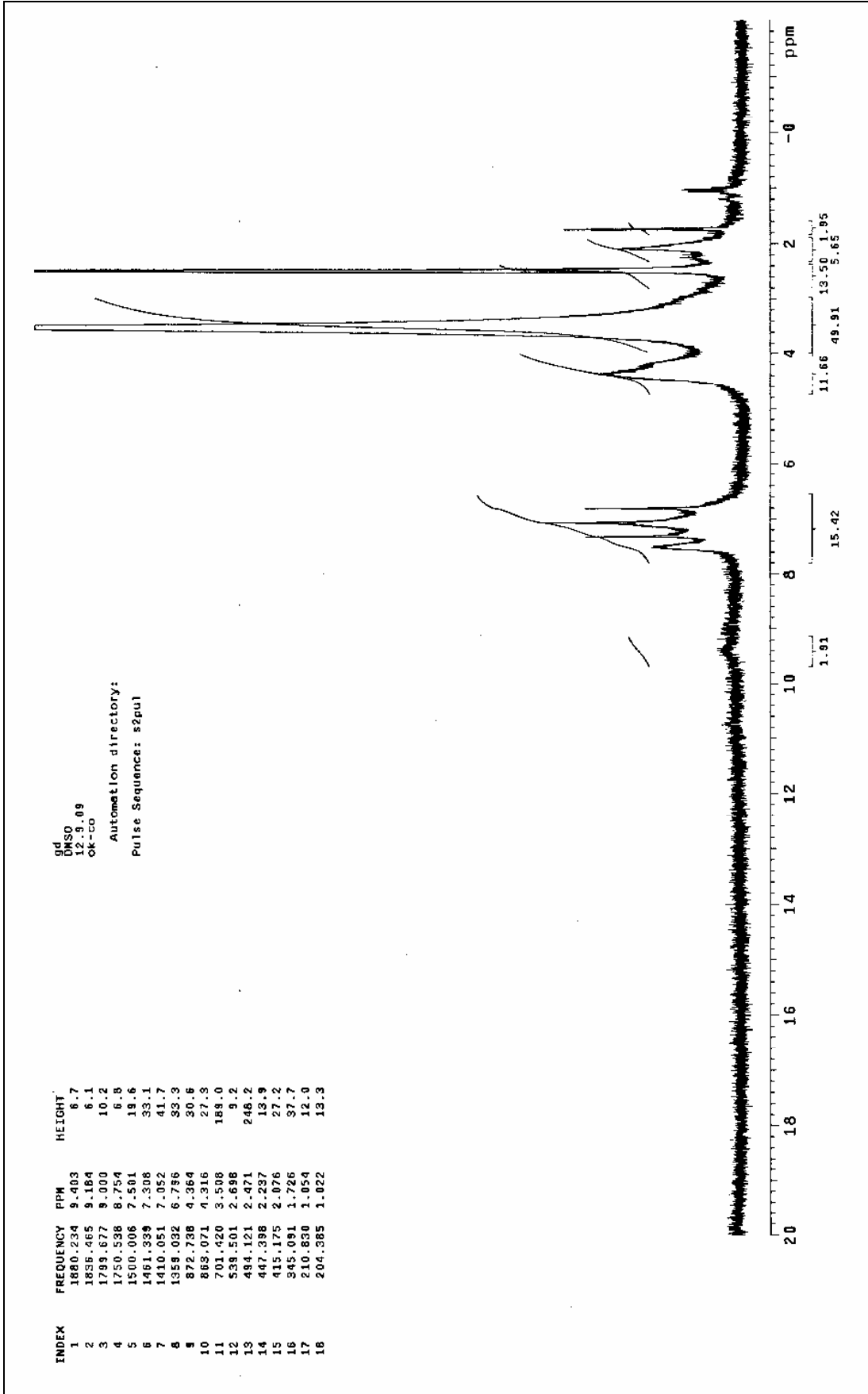


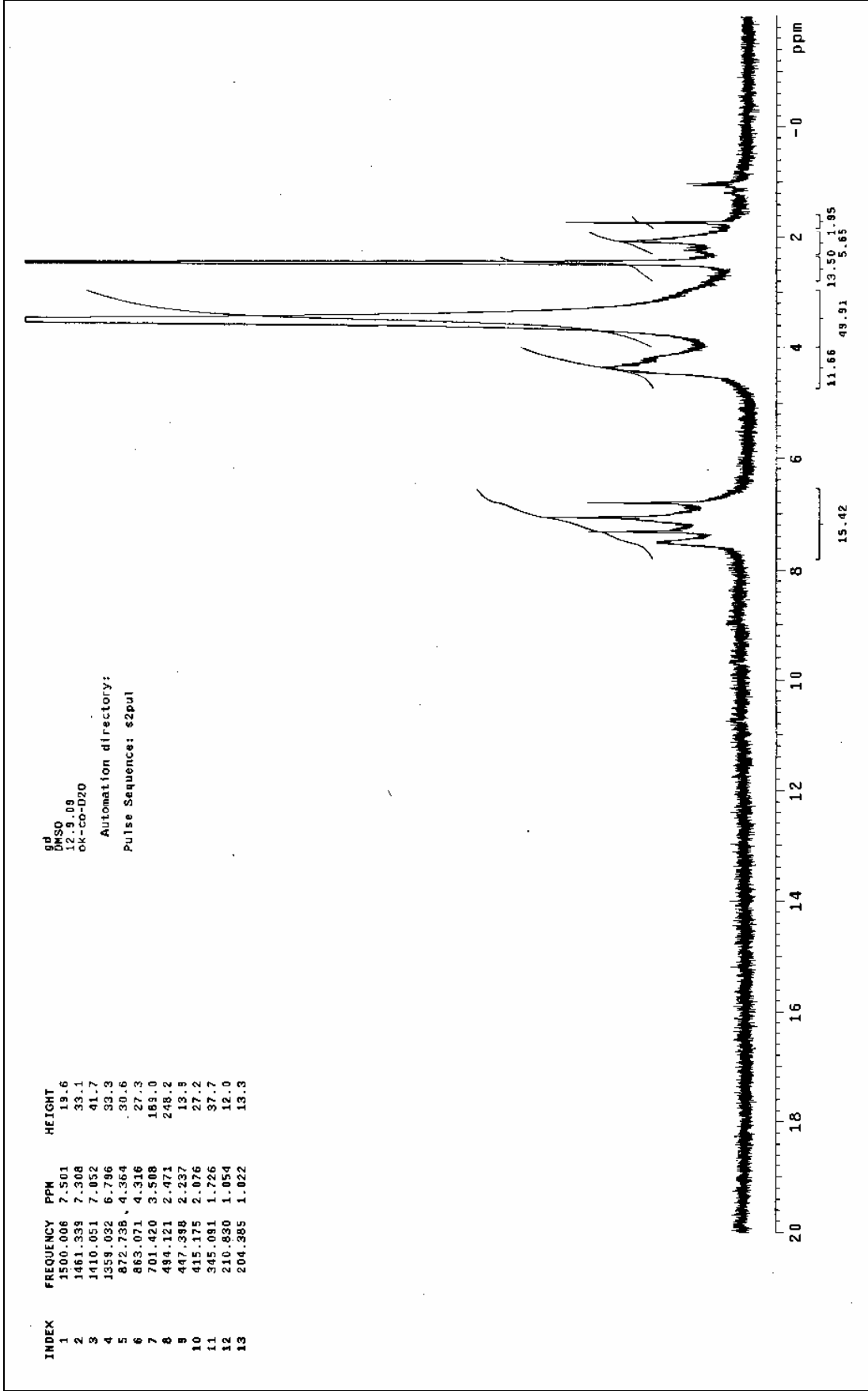
Ek Şekil 27 (5) Bileşiğinin Kütle spektrumu

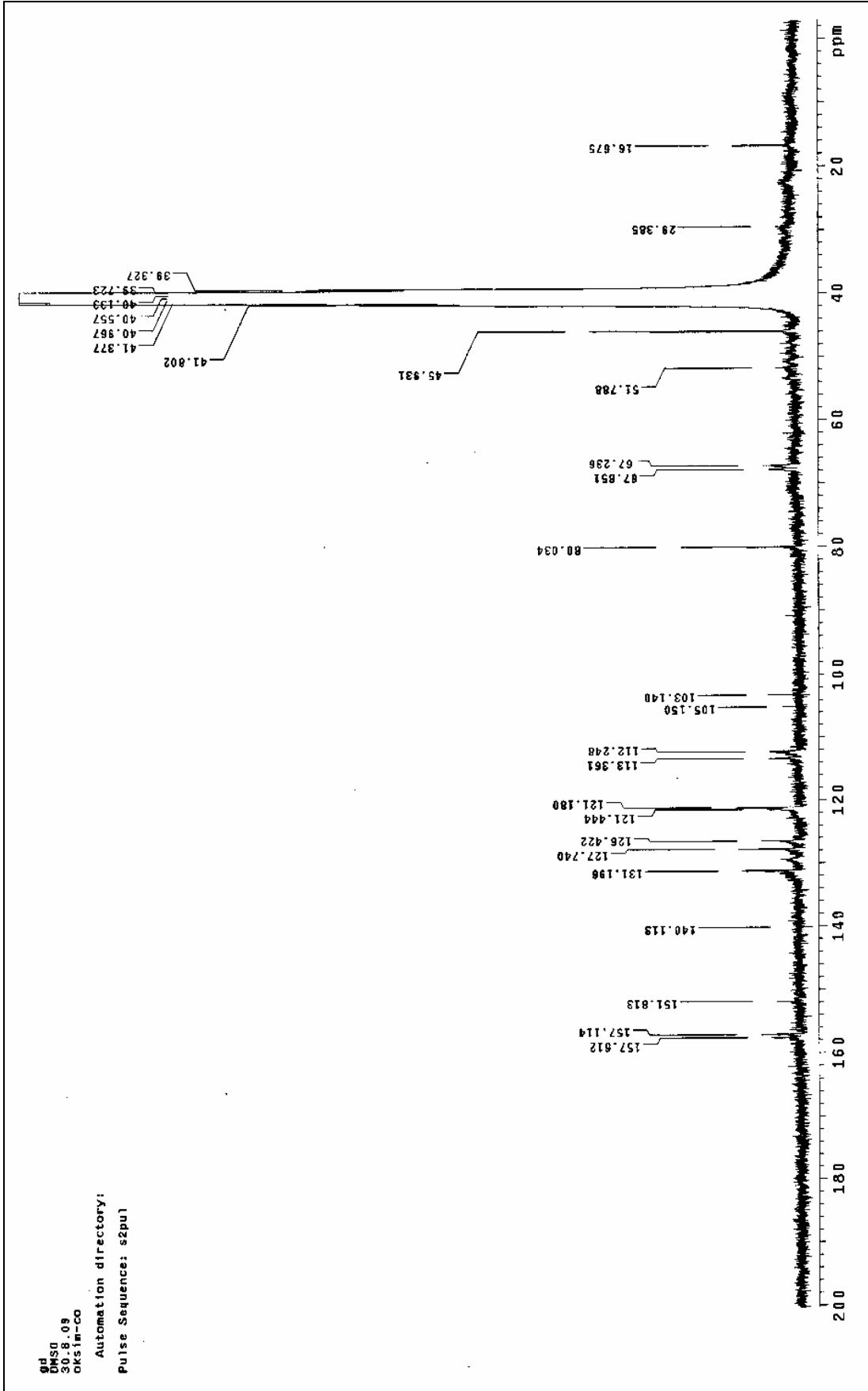


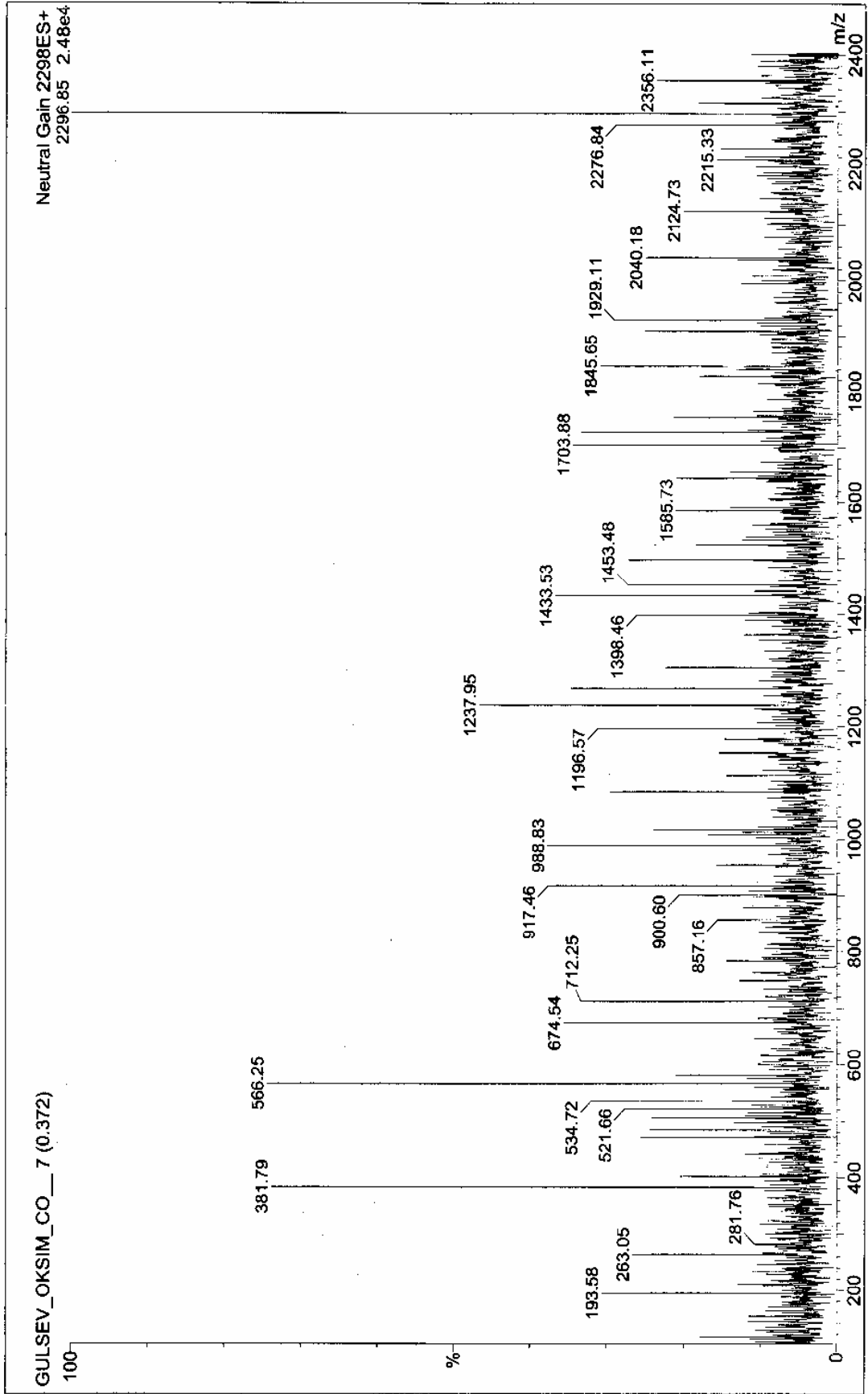


Ek Şekil 28 (6) Bileşiğinin IR spektrumu

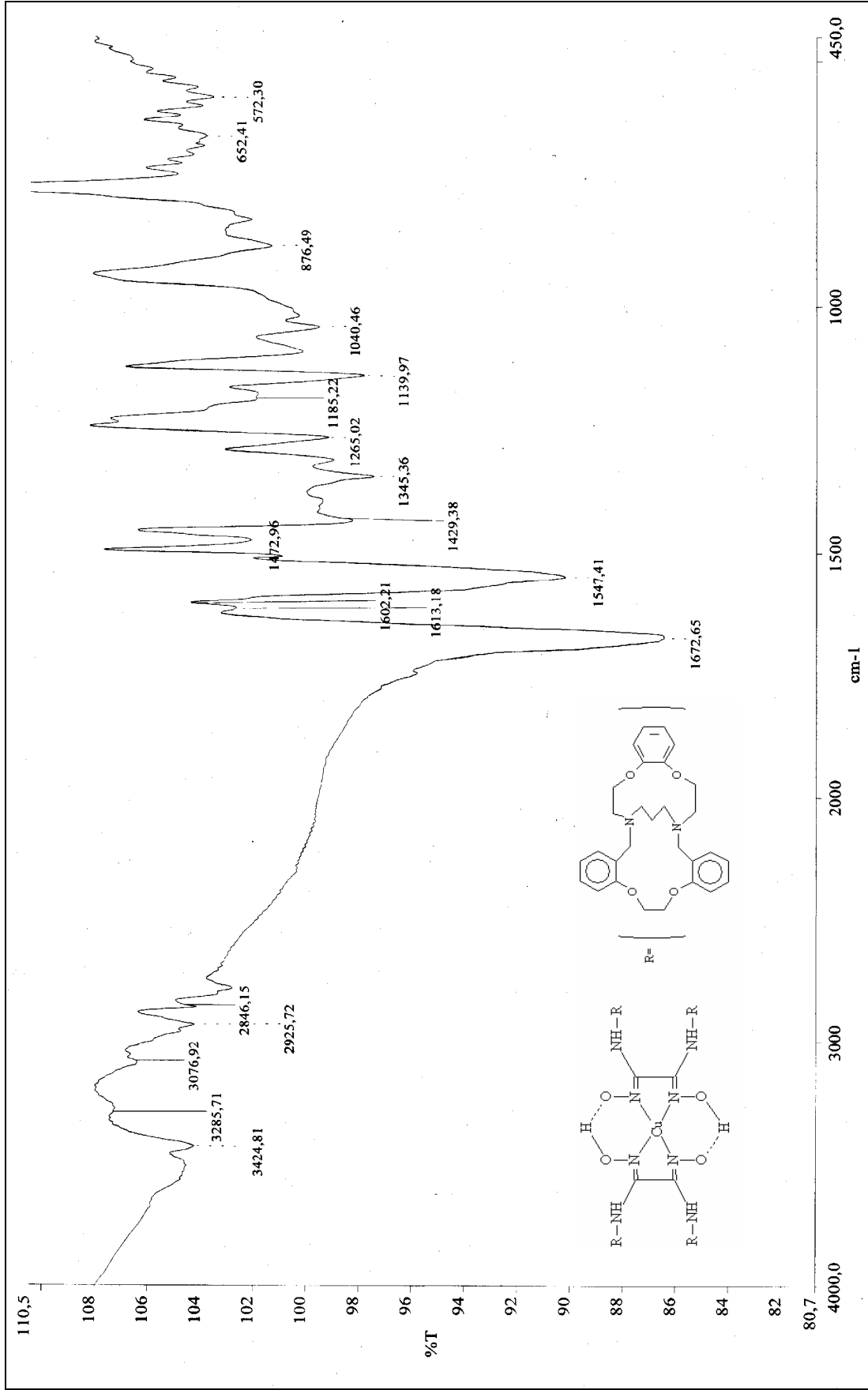
Ek Şekil 29 (6) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu


 Ek Şekil 30 (6) Bileşiğinin  $^1\text{H}+\text{D}_2\text{O}$ -NMR spektrumu

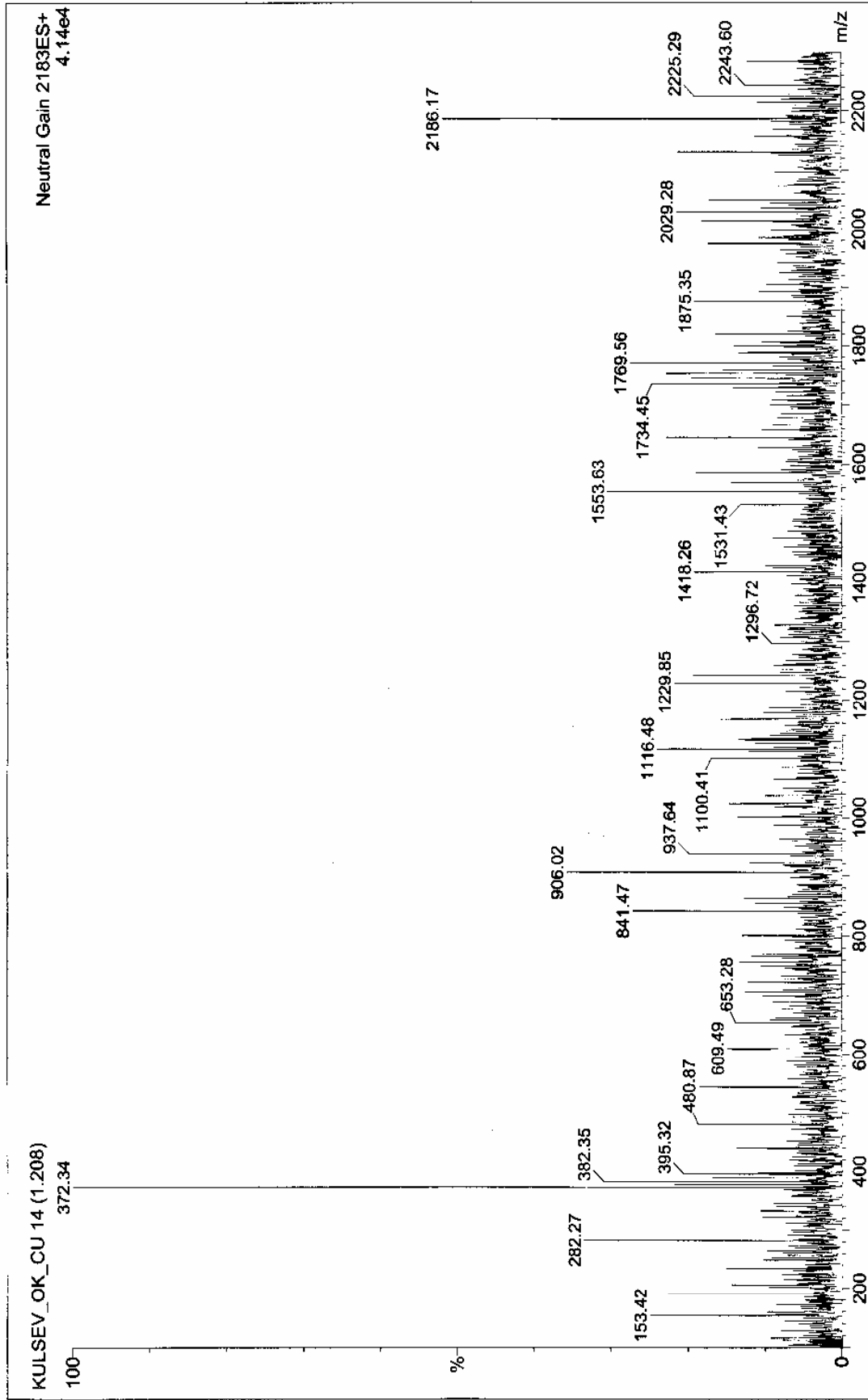

 Ek Şekil 31 (6) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Ek Şekil 32 (6) Bileşiğinin Kütle spektrumu



Ek Şekil 33 (7) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 34 (7) Bileşiminin Kütle spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Trabzon'un Arsin ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini burada tamamladı. 1994-1995 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 1998 Haziranın ayında bu bölümden "Kimyager" ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 2001 yılının haziran ayında Yüksek Lisansı bitirdi ve aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora programına başladı. 2001-2002 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bir yıl araştırma görevlisi olarak çalıştı. 2002-2005 Yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığına bağlı özel bir dershanede üç yıl Kimya öğretmenliği yaptı. 2005 yılının Eylül ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne Uzman olarak atandı. Halen bu görevini sürdürmektedir. İyi derecede İngilizce ve Fransızca bilmektedir.