



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N - FENİLAZA CROWN İÇEREN GLİOKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BUNLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa DURAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimva Anabilim Dalı

Eylül-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Mustafa DURAN

09.09.2014

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

N - FENİLAZA CROWN İÇEREN GLİOKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BUNLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa DURAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ersin GÜLER

2014, 74 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK
Doç. Dr. Ersin GÜLER
Yrd. Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN

Bu çalışmada anti-klorogliokSim ile N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 reaksiyonu sonucu anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiği elde edildi. Daha sonra bu bileşiğin Fe (III) ve Cr(III) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, manyetik süseptibilite, erime noktası, ^{1}H-NMR, FT-IR, TGA ve Job yöntemi ile karakterize edildi. Bu çalışmada elde edilen bileşikler son yıllarda kullanılmaktadır. Bu sebeple bizde aza crown ve oksim gruplarının bağlı olduğu kompleksleri elde edip, bunların yapılarını aydınlatmaya çalıştık.

Anahtar Kelimeler: Aza crown, Oksim, Ligand, Amin, Kompleks

ABSTRACT

MS THESIS

The Synthesis of Glioxim Derivatives Containing N-phenylaza crown and The Investigation of Their Metal Complexes

Mustafa DURAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLER

2014, 74 Pages

Jury

Asst. Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLER

Asst. Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN

In study, anti-N-(4-aminophenyl)aza-15-crown-5 glyoxime was obtained by the reaction of antichloroglyoxime and N-(4-aminophenyl)aza-15-crown-5. Then, the complexes of Fe(III) and Cr(III) of this compound were synthesized. The structures of these compounds were characterized by elemental analysis, magnetic susceptibility, melting point, ^{1}H-NMR, FT-IR, TGA and Job method. The obtained compounds in this study use in recent years. So, we obtained to the complexes based on aza crown and oxime groups and illuminated to their structures.

Keywords: Aza crown, Oxime, Ligand, Amine, Complex

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmamın her aşamasında bana yön veren, yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ersin GÜLER'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım ve teşekkür ederim.

Anorganik kimya alanındaki bilgi ve birikimi ile bu çalışmamın anorganik sentez yönünü geliştirmemde büyük desteğini gördüğüm, her konuda yönlendirici ve teşvik edici Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN'e sosuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince bana çalışma ortamının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen başta Sayın Arş. Gör. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU olmak üzere, Doç. Dr. Pervin DEVECİ, Arş. Gör. Dr. Bilge TANER, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına, Emrah KOCAARSLAN ve beraber çalıştığım yüksek lisans tez öğrencilerine teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her aşamasında maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Mustafa DURAN

KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **vii**

ABSTRACT ..... **viii**

ÖNSÖZ ..... **ix**

İÇİNDEKİLER ..... **x**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xiii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Crown Eterlerin Ortaya Çıkışı 3
1.2. Crown Eterlerin Adlandırılması 3
1.3. Crown Eter Sentezi 4
1.4. Crown Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 5
1.5. Crown Eterlerin Kullanım Alanları 5
1.5.1. Crown eterlerin faz transfer katalizörü olarak kullanımı 5
1.5.2. Crown eterlerin antitümör ilaçlarda kullanımı 5
1.5.3. Crown eterlerin iyon seçici elektrod olarak kullanımı 6
1.6. Oksimlerin genel özellikleri 6
1.6.1. Oksimlerin adlandırılması 6
1.6.2. Oksimlerde geometrik izomeri 7
1.6.3. Oksimlerin genel özellikleri 9
1.7. Oksimlerin Eldesi 11
1.7.1. Aldehit ve ketonların hidroksil aminle reaksiyonundan 11
1.7.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden 11
1.7.3. Nitrosolama metodu ile 11
1.7.4. Kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan 11
1.7.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla 12
1.8. Oksimlerin Reaksiyonları 12
1.8.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi 12
1.8.2. Oksimlere asitlerin etkisi 12
1.8.3. Beckmann çevrimi reaksiyonu 13
1.8.4. Oksimlerin indirgenmesi 13
1.8.5. Oksimlerin yükseltgenmesi 14
1.9. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri 14
1.10. Monooksimler 16
1.10.1. Karbonil oksimler 16
1.10.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) 16
1.10.3. İmin oksimler 17
1.10.4. Pridin oksimler 17
1.10.5. Hidroksi oksimler 18
1.10.6. Dioksimler 18
1.10.7. Halkalı dioksimler 19
1.10.8. Halkalı olmayan dioksimler 19
1.11. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri 20
1.11.1. UV-VIS özellikleri 20
1.11.2. Infrared (IR) özellikleri 21

1.11.3. ^{1}H-NMR özellikleri 21
1.11.4. ^{13}C-NMR özellikleri 22

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI, ... 23

2.1. Çalışmanın Amacı 23
2.2. Literatür Özetleri 23

3. MATERYAL VE YÖNTEM 31

3.1. Materyal 31
3.1.1. Kullanılan cihazlar 31
3.1.1.1. Rotary evaparatör 31
3.1.1.2. Manyetik karıştırıcılar 31
3.1.1.3. Ultrasonik banyo 31
3.1.1.4. Vakum pompaları 32
3.1.1.5. İnfrared spektroskopisi 32
3.1.1.6. NMR spektrometresi 32
3.1.1.7. Manyetik Süseptibilite 32
3.1.1.8. Termo Gravimetrik Analiz Cihazı 32
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler 32

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 34

4.1. Sentez çalışmaları 34
4.1.1. Trietilenglikol ditosilat sentezi (3) 34
4.1.2. Tetraetilenglikol ditosilat (5) 35
4.1.3. N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi (7) 35
4.1.4. N-fenilaza-15-crown-5 (8) 36
4.1.5. N-(4-nitrozofenil)aza-15-crown-5 (9) 37
4.1.6. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (10) 37
4.1.7. N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi (11) 38
4.1.8. N-fenilaza-18-crown-6 (12) 39
4.1.9. N-(4-nitrozofenil)aza-18-crown-6 (13) 39
4.1.10. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (14) 40
4.1.11. amphi-klorogliokSim 40
4.1.12. *anti*-klorogliokSim (15) 41
4.1.13. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (16) 41
4.1.14. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Fe(III) kompleksi (17) 42
4.1.15. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cr(III) kompleksi (18) 42

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 44

5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları 44
5.2. ^{1}H NMR spektrumu ile ilgili yorumlar 46
5.3. Spektroskopik çalışmalar 47
5.4. Manyetiklik sonuçları 49
5.5. TGA Grafikleri 49
5.6. Öneriler 50

KAYNAKLAR 51

EKLER 59

ÖZGEÇMİŞ 74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Simge kullanılan bileşiklerin IUPAC isimleri tespit edilemediği için materyal metot kısmında sadece simgelerle belirtilmiştir.

Kısaltmalar

Ts: Tosilat
EtOAc: Etilasetat
DCM: Diklorometan
DMSO: Dimetilsülfoksit
NMR: Nükleer Manyetik Rezonans
THF: Tetrahidrofuran
MeOH: Metanol
IR: İnfrared spektroskopisi
pH: Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
TGA: Termo Gravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Crown eterleri sentezleme ve uygulamaya yönelik çalışmalar ilk kez Pedersen tarafından yapılmıştır (Pedersen, 1967). Pedersen yapmış olduğu bu çalışmalarla 1987 yılında Nobel ödülü almıştır. Halkalı eterler, etilen veya propilen köprüleri ile en az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu olmak üzere yirmiye kadar heteroatom içerebilen halkalı bileşiklerdir. Bu bileşikler, genel yapıları bir taça benzediği için crown (taç) eterler olarak adlandırılmıştır.

Crown eterlerin en önemli özelliği yüksek seçiciliğe sahip olmalarıdır. Katyonları ve yüksüz molekülleri kendine özgü ve seçimli bir biçimde bağlama yeteneğine sahiptirler (Christensen vd. 1977, Gokel 1991). Bu bileşiklerin seçimli olarak katyon bağlama özellikleri doğa ve canlılar açısından son derece önemlidir. Örneğin, kurşun, radyoaktif stronsyum ve toksik kadmiyum gibi iyonlar bu bileşikler ile ortamdan seçilip uzaklaştırılabilir (Bond vd. 1998, Avecilla vd. 2003).

Crown eter halkasında bulunan oksijen atomları alkali ve toprak alkali katyonları ile iyon-dipol etkileşimi yoluyla kararlı ve seçimli kompleksler oluştururlar (Pedersen 1967, Chiou vd. 1998). Amonyum katyonu ile verdiği komplekslerin oluşumu ise hidrojen bağına dayanır. Halkadaki oksijen atomlarının sayısı 7 ya da daha fazla olduğunda halka düzlemsel konfigürasyonda bulunamaz, ancak oksijen sayısı 7'den az olduğu zaman halkadaki oksijen atomları düzlemsel ve simetrik olarak dağılır. (Pedersen, 1967).

Daha yüksek iyon seçiciliğine sahip crown eterleri oluşturmak için fonksiyonel bir ya da daha fazla yan kol içeren yeni tip crown eterler (lariat eterler) sentezlenmiştir. Bu crown eterler, crown eter halkasını ve yan kollardaki ek donör atomları kullanarak crown eterlere göre daha fazla iyon seçiciliğine sahip olurlar (Hanes vd.2010).

Crown eterler endüstride, farmakolojide, kimya ve biyolojide çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bileşikler hidrofobik bir boşluk yoluyla hidrofilik bir çevre oluştururlar. Kompleksleşme yeteneğinden dolayı crown eterler sadece metal tuzlarının organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaz aynı zamanda anyonik polimerizasyon, indirgeme, yükseltgeme ve organik fazdaki diğer reaksiyonların katalizlenmesini sağlar. Polimerizasyon reaksiyonlarında faz-transfer katalizörü olarak önemli rol oynar (Jane vd, 1994). Crown eter kompleksleri aynı zamanda iyon kromotografisinde, iyon seçici elektrodlarda, çözücü ekstraksiyon birimleri olarak kullanılırlar. (Şahin, 2011)

Dünyamızda doğal olarak sentezlenen ve biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pek çok koordinasyon bileşikleri mevcuttur ve çoğunun mekanizmaları dahi, tam olarak aydınlatılamamıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin, biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanılması, bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe daha da arttırmaktadır (Chakravorty, 1974).

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan, kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu; demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil piğmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir magnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek olayları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar (Serin, 1980).

Birer koordinasyon bileşiği olan vic-Dioksim kompleksleri; koordinasyon bileşikleri içinde ayrı bir öneme sahiptir. 1905 yılında L. Tschugaeff, dimetilglioksimin Ni(II) iyonları ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksim kompleksleri konusundaki çalışmaları başlatmıştır (Smith, 1966).

Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B_{12} vitamini ve B_{12} koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak kobalt atomu, kompleks yapıcı bileşik olarakta dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-Dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur (Schrauzer ve Windgassen, 1987, Tan ve Bekaroğlu, 1983). Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi nedeniyle başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen bir çok heterosiklik bileşiğin elde edilmesi mümkün kılınmıştır (Peng ve ark, 1978, Goedken ve Peng, 1973, Candlin ve ark, 1968).

Günümüzde bazı vic-Dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarınında sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Oksim bileşiklerinin metalleri bağlama özelliğinden dolayı, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılabilirliği, bu bileşiklerin çevresel materyallerde

kirlilik oluşturan metallerin uzaklaştırılmasında ve tayininde de geniş ölçüde kullanılmasını sağlamıştır. Bir çok hidroksioksim (Akiba ve Freisher 1982**,** Calligaro ve ark. 1983, Keeney ve Asare 1984) ve dioksim bileşiği (Kuse ve ark. 1974, Radi ve Qamhieh 1988) bu amaçlarla kullanılmıştır.

1.1. Crown Eterlerin Ortaya Çıkışı

Sodyum, potasyum ve benzeri katyonların nötral moleküller ile kompleks meydana getirmeleri, makrohalkalı eterlerin ortaya çıkışlarına kadar fazla bilinen bir konu değildi. Ancak 1967 yılında Pedersen tarafından sentezlenen altmışa yakın yeni tür halkalı eterin kimyasal özellikleri ve bilhassa alkali ve toprak alkali katyonlara gösterdikleri karakteristik duyarlıklarından dolayı, bu yeni tür makro halkalı eterler çok kısa zamanda hızla uygulama ve araştırma alanına girmiş ve bu alanda bir çok makale yayınlanmıştır.

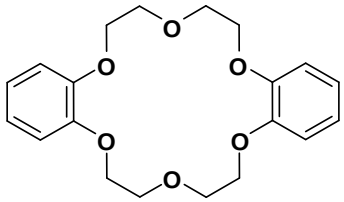
Bazı makrohalkalı eterlerin sentezlenmesinden sonraki yapılan kompleksleşme çalışmaları, farklı büyüklükteki makrohalkalı eterlerin, farklı büyüklükteki metal iyonları ile seçimli kompleks oluşturduklarını ortaya çıkarmıştır. Bu özellikleri dolayısıyla makrohalkalı eterler son zamanlarda geniş araştırmalara konu olmuştur.(Başaran, 2007)

1.2. Crown Eterlerin Adlandırılması

Pedersen, sentezini yaptığı altmışa yakın eterin adlandırılmasının kolay olmayacağını ve IUPAC isimlendirme kurallarına göre verilen isimlerin kurallar gereğince çok karmaşık ve uzun olacağı düşüncesi ile, bu sınıf bileşikler için keyfi de olsa bir adlandırma yöntemi önermiştir. Bu bileşiklerin konformasyonları göz önüne alındığında, moleküllerin "taç"a benzer şekiller meydana getirmelerinden dolayı, Pedersen bu tür bileşiklere İngilizce "taç" anlamına gelen "crown" bileşikleri adını vermiş ve böylece kimya, "crown eter" denilen yeni tür bileşiklerle tanışmıştır. Ayrıca katyonlu komplekslerinin yapılarında, kompleksleşmiş katyonun makrohalkalı eter tarafından taçlandırılmış bir durumda bulunduğu ileri sürüldüğünden, bu isimlendirme yolu özellikle tekrarlanan kullanılma hallerinde literatürde çokça kullanılır olmuştur. Crown eterler isimlendirilirken şu sıra takip edilmektedir:

1) Hidrokarbon halkasının sayısı ve türü (benzo, nafto, siklohekzil v.b. gibi) belirtilir.
2) Polieter halkasındaki atomların toplam sayısı yazılır.
3) Sınıfın adı "crown" belirtilir.
4) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı yazılır. (Başaran, 2007)

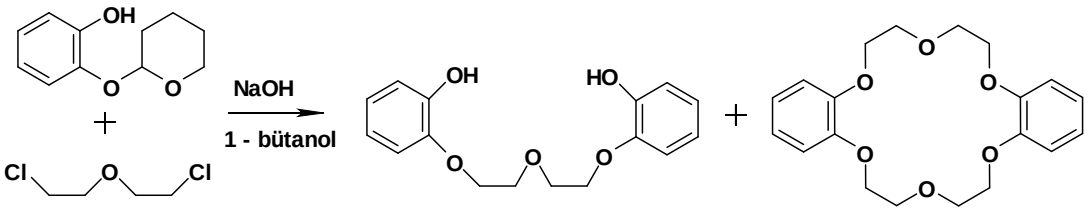
Bu isimlendirme kuralına göre, sentezlenen ilk makrohalkalı eter, "dibenzo-18-crown-6" olarak isimlendirilmiştir. (Şekil 1.1)



Şekil 1.1 : Dibenzo 18-crown-6

1.3. Crown Eter Sentezi

Crown eterlerin sentezinde seyreltik çalışma yöntemi ve template etki yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin asıl amacı polimerleşmeye gitmeksizin istenilen makrohalkayı elde edebilmektir. Seyreltik çalışma yönteminde, istenen ürünü verecek olan çıkış reaktifleri, çok seyreltik bir ortamda, çok yavaş ve mümkünse aynı hızda reaksiyon ortamına aktarılır. Seyreltik çalışma yönteminin dezavantajı son derece küçük miktarda ürün elde etmek için çok miktarda çözücünün kullanılmasıdır. Kalıp etkisi olarak da bilinen template etki yönteminde ise özellikle polimerleşmeyi engellemek ve istenilen büyüklükte halka oluşumunu sağlamak için, reaksiyon ortamına çapı halka büyüklüğüne eşit ve 'template' etki yapabilen bir metal iyonu ilave edilir. (Başaran, 2007)



Şekil 1.2 : Pedersen'in tesadüfen keşfettiği crown eter

1.4. Crown Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Crown eterler genellikle renksiz, kokusuz, viskoz sıvılar ve erime noktası oldukça düşük olan katılardır. Organik çözücülerin çoğunda çözünen, kristal yapılı bileşiklerdir. Crown eterlerin termal kararlılıkları oldukça fazladır. Dibenzo-18-crown-6 bozunmaksızın 380^{o}C'de damıtılabilir. Kükürt veya azot gibi hetero atom içeren taç eter türevleri klasik taç eterlerden daha aktiftirler. Boşluk büyüklüklerine uygun alkali ve toprak alkali metalleri ile kuvvetli kompleksler oluştururlar. (Yardımcı, 2007)

1.5. Crown Eterlerin Kullanım Alanları

1.5.1. Crown eterlerin faz transfer katalizörü olarak kullanımı

Crown eterler SN reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilirler. Birbirleriyle karışan veya karışmayan su + organik çözücü sisteminde nükleofil içeren inorganik tuz su içerisinde, crown eter ise organik çözücüdedir. Karıştırılan çözeltiler içerisinde serbest kalan nükleofil, organik çözücü içerisinde çözünür hale gelmiş olur. Böylece crown etersiz organik çözücülerde çözünmeyen birçok anorganik reaktifin reaksiyona girmesi sağlanmış olur. (Yardımcı, 2007)

1.5.2. Crown eterlerin antitümör ilaçlarda kullanımı

Bir dizi bileşiğin antimör aktivitesi, DNA bağımlı RNA sentezinin engellenmesinde, DNA molekülü ile etkileşme kapasitesinden ileri gelir. Bu tür etkili antitümör ilaçlar oluştururken en çok tartışılan konulardan biri tümör hücreleri için bir belirliliğin olmamasıdır. Bu nedenle, ilaçların DNA ile etkileşiminin dış şartlara bağlı olduğu ilaçlar sentezleme de önemlidir. Normal ve tümörlü hücrelerde ortamın iyonik kompozisyonu farklıdır. Hücreler çok yüksek Na^{+} ve K^{+} iyonu konsantrasyonuna sahiptir. Crown eterler alkali metal katyonlarıyla etkili bir kompleks oluşturma birimleridir. Katyonun çapına bağlı olarak farklı stokiyometrilerde kompleks oluşturabilirler. Oksijen donör atomlarının sayısı ve crown eter halka boşluğunun büyüklüğü alkali metal katyonunun koordinasyon sayısı ve iyonik yarıçapı ile

uyumluysa 1:1 (ligand:katyon) kompleksler oluşabilir. Katyonun çapı crown eterin halka boşluğundan büyük olduğu durumlarda bir metal katyonun iki crown eterle etkileşerek sandwich kompleksleri yapabilir. DNA'nın çifte sarmalı ile etkileşecek gruplara ek olarak katyonlara göre seçici crown grupları içeren bileşiklerin sentezi biyolojik olarak aktif yeni ilaçların oluşturulmasında gelecek vadeden bir yöntemdir. DNA' nın çift sarmalında araya girebilen farklı grupların crown eter türevleri sentezlenmiştir. Örneğin; phenazine, methidium ve psoralene. St. Petersburg teknoloji enstitüsünde Na+ ve K+ ile kompleks oluşturmaya istekli crown eter birimleri içeren (benzo-15-crown-5, benzo-18-crown-6) phenoxazones, xanthones ve carbazolesin serisi sentezlendi. Elde edilen ürünler antitümör aktivitesine sahiptir, aktiviteleri, bağlayıcı uzunluğuna ve crown eter grubunun halka boşluğunun büyüklüğüne bağlıdır (Bogdanov vd, 2009)

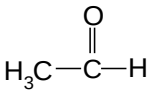
1.5.3. Crown eterlerin iyon seçici elektrod olarak kullanımı

Crown eterlerin kullanım alanlarından biri de iyon seçici membran elektrodlarda iyon taşıyıcı olarak kullanılmasıdır**.** İyon seçici elektrodların en yaygın türleri katı membran ya da gaz elektrodları ve sıvı membran eletrodlarıdır. Sıvı membran elektrod iç referans çözeltiden, örneği sıvı bir fazda ayırmak için kullanılır. Sıvı faz genellikle su ile karışmayan, dielektrik sabiti düşük ve molekül kütlesi yüksek olan organik bir fazdır. Ancak, sıvı-sıvı temas noktası yeteri kadar iyon seçici değildir. Bu da çok sayıda probleme yol açar. Daha az zahmetli elektrodlar elde etmek için PVC, polistiren ve silikon kauçuk membran olarak kullanılır. (Şahin, 2011)

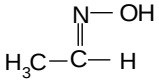
1.6. Oksimlerin genel özellikleri

1.6.1. Oksimlerin adlandırılması

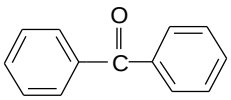
Oksimler; basitçe aldehitlerin ve ketonların hidroksilaminle oluşturdukları bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirmedir. Aldehitlerden ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehitlerin ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenir: asetaldoksim, benzofenonoksim, v.b. gibi. Bugün ana grup keton veya aldehit olmak kaydıyla oksimler, "hidroksiimino" eki ile de adlandırılmaktadırlar (Chakravorty 1974, Deveci, 2011).



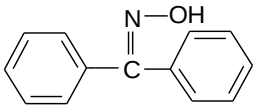
Asetaldehit



Asetaldoksim (Hidroksiiminoasetaldehit)



Benzofenon



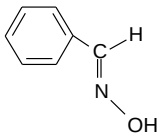
Benzofenonoksim(Hidroksiiminobenzofenon)

Şekil 1.3: Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

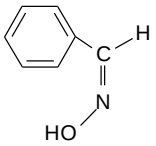
1.6.2. Oksimlerde geometrik izomeri

Oksimlerde (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R ve R'(R ve R';alkil, aril,v.b.) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür ve genellikle, syn-, amphi- ve anti- ön ekleriyle gösterilir (Smith 1966).

Asimetrik aldehit veya ketonlardan meydana gelen oksimlerin ayırt edilmesi gerekir (Moller 1966). Aldoksimler de hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta olması durumunda syn- öneki kullanılır, anti- öneki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır.



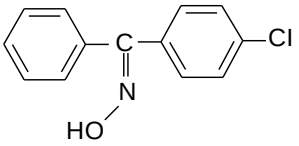
syn-benzaldoksim

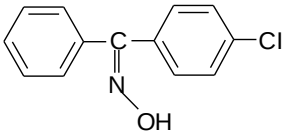


anti-benzaldoksim

Şekil 1.4. Basit aldoksimlerin geometrik izomerleri

Asimetrik ketonlar ile ketoksim grupları bulunan oksimlerde, bu ekler referans olarak alınan sübstitüentin yerine göre seçilir.



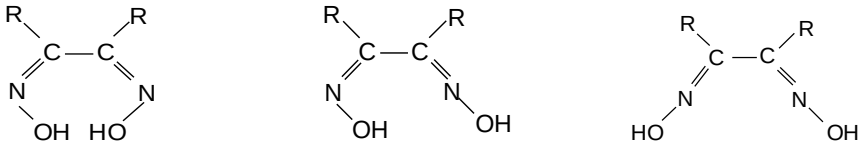


syn-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
anti-p-klorofenilfenil ketoksim

anti-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
syn-p-klorofenilfenil ketoksim

Şekil 1.5. Ketoksimlerde geometrik izomeri

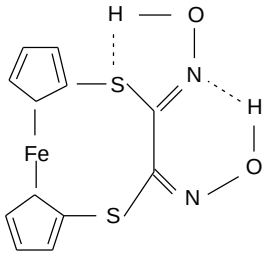
vic-Dioksimlerde ise bu ekler –OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır (Nesmeyanov 1974).



syn-

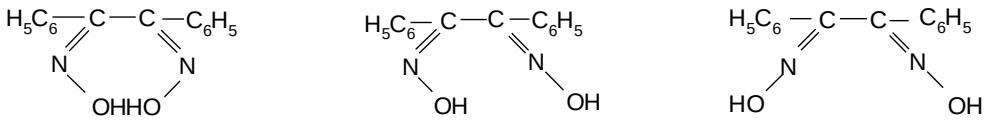
Şekil 1.6. vic-Dioksimlerde geometrik izomeri

Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak çoğunlukla az olduğundan, bu formları (syn-, anti-, ve amphi-,) ayrı ayrı izole etmek güç, ancak, bazılarını ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bu güne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic-Dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız anti- ve amphi- formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-Dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan anti- formu izole edilebilmiştir (Bekaroğlu, 1990). Diğer taraftan ditioferrosenopen grubu ihtiva eden vic-Dioksimlerde, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle altılı bir halkanın oluşması, amphi- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken eser miktarda anti- formuna rastlanmıştır (Ertaş ve ark, 1987). Nitekim bu bileşiğin anti-formunun ^{1}H-NMR spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanında D_2O ile kaybolan 13.28 ppm'deki (-OH) protonu, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve ark. 1987, Papafil ve ark. 1956, Gök ve Bekaroğlu1981).



Şekil 1.7. 1,4 Ditio-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1')ferrosenopen'in amphi- formu

Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti- formu, amphi- formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha kararlıdır. Aynı zamanda anti- formlarının erime noktası, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve ark. 1987, Gök ve Bekaroğlu, 1981).



syn-benzildioksim
e.n: 206 °C

amphi-benzildioksim
e.n: 166 °C

anti-benzildioksim
e.n: 238 °C

Şekil 1.8. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları

1.6.3. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler; genellikle renksiz, orta derecelerde eriyen maddeler olup, suda az çözünürler. Oksimler taşıdıkları azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (-OH) grubundan dolayı da zayıf asidik karakterde olan amfoter maddelerdir (Chakravorty, 1974).

Amid oksimlerde, -R gruplarından birinin yerini –NH aldığından molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen,bu oksimlerde amfoterdir.(Gök ve Bekaroğlu, 1981).

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'te çözünür ve CO_2 ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'ları 10.00-12.00 değerleri arasındadır (Hüseyinzade ve İrez, 1990).

Tablo 1.1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

Oksim	**pKa**
Asetonoksim	12.42
3-pentanonoksim	12.60
Asetaldehitoksim	12.30

Bunun yanında, oksimler yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, konsantre mineral asitlerde çözünürler, fakat su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir.

Diklorogliokslmler dışında diğer dioksim bileşiklerinin organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir. Benzaldehit oksim ve bir çok sübstitüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, syn-izomerlerinin anti-izomerlerden daha asidik oldukları syn-ve anti- benzaldehit oksimlerin pKa değerlerinin sırası ile 10.68 ve 11.33 olduğu belirlenmiştir (Bordwell ve Ji, 1992).

vic-Dioksim bileşiklerinde -NOH gupları komşu karbonlara bağlı durumdadırlar. Yapıda bulunan α-keto gupları asit gücünü arttırdığı için, vic-Dioksim kompleksleri, monooksim komplekslerine göre daha asidiktir. Bunların pK_a'ları 7.00-10.00 arasında değişir. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin fark edilebilir derecede asidik olduğu bilinmektedir. Bazı vic-Dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Bazı vic-Dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

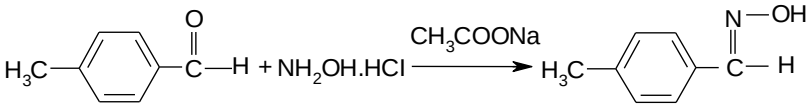
Oksim	**pKa**
Dihidroksiglioksim	6.81+0.02 8.66+0.05
Difenilglioksim	8.50+0.05
Glioksim	8.88+0.05
Difurilglioksim	9.51+0.02
Dimetilglioksim	10.14+0.03

1.7. Oksimlerin Eldesi

Oksimlerin bir çok elde edilme yolları vardır. Önemli olan bazı metodlar şunlardır;

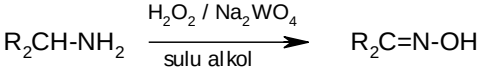
1.7.1. Aldehit ve ketonların hidroksil aminle reaksiyonundan

Oksimler; aldehit ve ketonların, hidroksilamin ile alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarındaki reaksiyonlarından elde edilmektedir (Erdik ve ark. 1987).



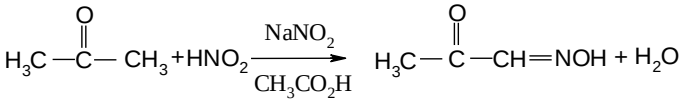
1.7.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Primer aminler, sodyum tungstad varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verir (Kahr ve Berther, 1960).



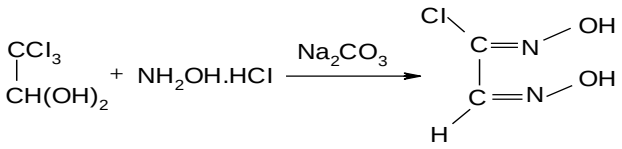
1.7.3. Nitrosolama metodu ile

Aktif metilen grubuna ihtiyaç duyar ve α-ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur (Gök, 1981).



1.7.4. Kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan

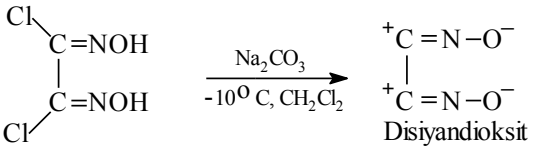
Bu metodla vic-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksimler elde edilir (Britzinger ve Titzmann 1952).



Kloral hidrat klorоglioksim

1.7.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yoldur. Disiyan-di-N-oksit; diklorоglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 ^{o}C' nin altında Na_2CO_3 çözeltisi ilavesiyle elde edilir. Aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit katılması ile sübstitüe amidoksimler elde edilmiştir (Grundman ve ark. 1965).

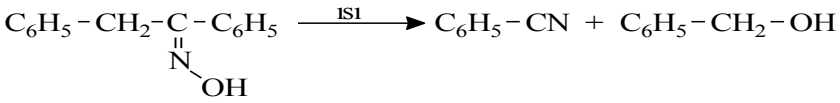


Disiyandioksit

1.8. Oksimlerin Reaksiyonları

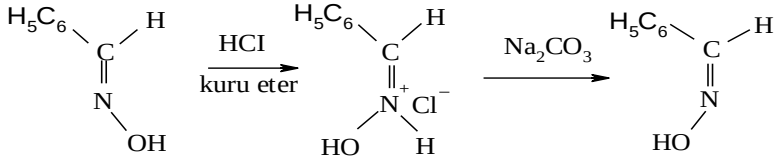
1.8.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi

Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Ancak, uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozunmalar sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelebilir. Kuvvetli ısıtmada bozunmalara sebep olur. Benzofenonoksim ısı tesiriyle bozunduğunda; azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith, 1966). Alfa hidrojenler varlığında bozunma alkol ve nitrile ayrılma şeklinde olur.



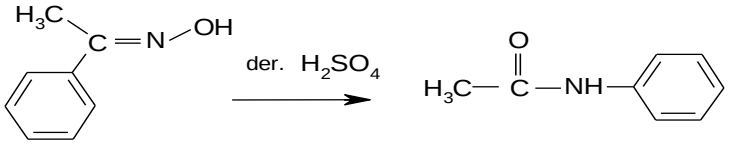
1.8.2. Oksimlere asitlerin etkisi

Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve farklı geometrik izomerizasyon tuz oluşumunu takip eder. syn- izomerleri HCI ile reaksiyona girerek anti- izomerlerini oluşturur.



1.8.3. Beckmann çevrimi reaksiyonu

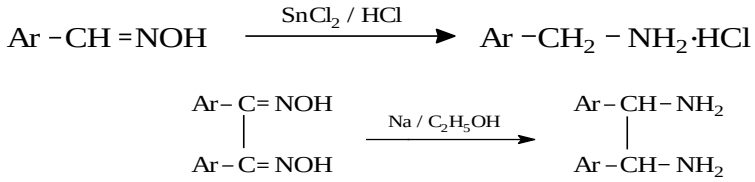
Oksimlerin, katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amidler meydana gelir. Örneğin, asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (Tüzün, 1999).



1.8.4. Oksimlerin indirgenmesi

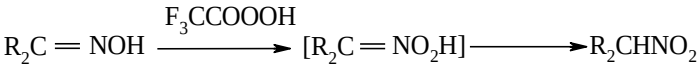
Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek primer aminlere kadar indirgenebilirler. Eğer reaksiyon hızlı değilse, reaksiyon esnasında primer aminle imin arasında bir denge oluşarak sekonder amin oluşabilmektedir. Kalay klorür ve kuru HCI oksimleri yan reaksiyonlar oluşmaksızın imin hidroklorürlere kadar indirger. Raney Nikel'le indirgeme primer aminlere kadar olur. Çinko ile formik ve asetik asitler, nikel-alüminyum alaşımları, alkali ve eterli ortamdaki alüminyum amalgamı gibi reaktiflerle oksimler primer aminlere indirgenirler. Sodyum alkolat α-dioksimleri diaminlere kolayca indirger. Bazı hallerde katalitik hidrojenleme ile oksimler hidroksil aminlere indirgenebilirler. Fakat oksimleri hidroksil aminlere indirgemek için kullanılan genel yol bunların diboranlarla olan reaksiyonlarıdır. vic-Dioksimler de kolayca diaminlere

indirgenebilir. Ketoksimler ise rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde ketiminlere indirgenirler.



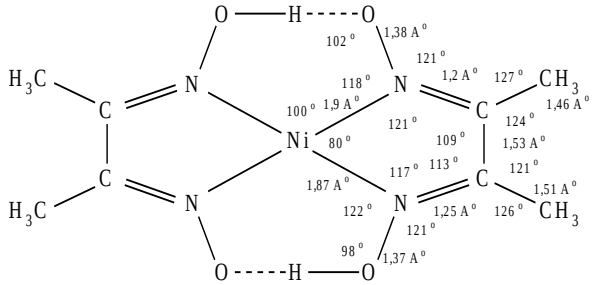
1.8.5. Oksimlerin yükseltgenmesi

Oksimler kolayca oksitlenebilen maddeler değildirler. Fehling ve tollens reaktiflerini hidroliz edilmedikçe indirgemezler. Peroksitrifloro asetik asit ile ketoksimler nitroalkanlara çevrilirler.



1.9. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri

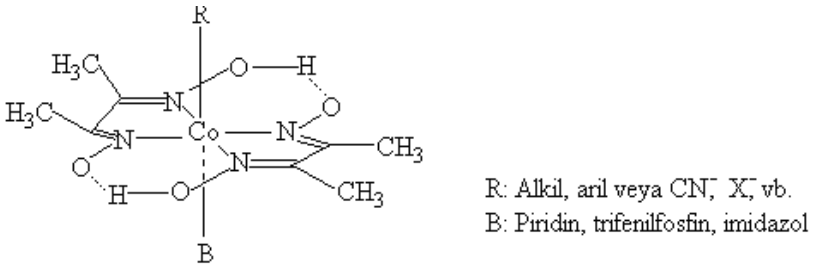
Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve vic-Dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. İlk defa 1905'de Tschugaeff tarafından Nikeldimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür.



Şekil 1.9. Nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Yine Tschugaeff tarafından 1907' de dimetilglioksimin Co(III) ile verdiği kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal bazı mekanizmaların aydınlatılması için bir

yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir. Burada X; bir asit anyonu (Cl^-,Br^-,CN^- vb), B; bir organik veya organometalik bazı (pridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık bir formül verilmemesine rağmen yapının oktahedral olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 1.10. Kobalt dimetilglioksim kompleksinin yapısı

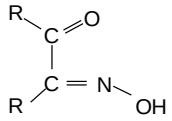
Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun aynen B_{12} (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır. Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından Bis (dimetilglioksimato) Kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.18'de görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yapmak suretiyle sağlam bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapı komplekse öyle bir karalılık kazandırır ki kompleks bozunmadan kobaltı (1^+)değerliğine kadar indirgemek mümkündür. Böyle indirgenmiş kobalt taşıyan komplekse vitamin B_{12} literatürüne uygun olarak kobaloksim denilmektedir. Azot atmosferinde $NaBH_4$ indirgemesiyle oluşan bu kompleks indirgenmiş B_{12}'ye benzer reaksiyonlar vermektedir.

α-Dioksimlerin Nikel(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Nikel(II) 'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur. α-dioksimler Nikel(II) ile farklı konfigürasyonda , farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedir. Genellikle α-dioksimlerin anti-formlarıyla kiremit kırmızımsı-turuncu, amphi-formlarıyla yeşilimsi sarımsı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genellikle hakimse de bunun istisnalarıda vardır.

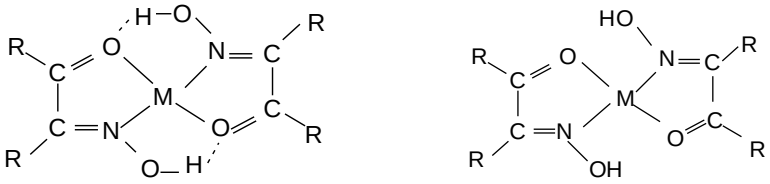
1.10. Monooksimler

1.10.1. Karbonil oksimler

Komşu karbonlar üzerinde oksim karbonili bulunduran bu tür bileşiklerin açık yapısı Şekil 1.19.' da görülmektedir (Chakravorty 1974). Karbonil oksimler, geçiş metallerinden Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile $(LH)_2M$ şeklinde kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin yapıları, genellikle kare düzlem veya tetrahedraldir.



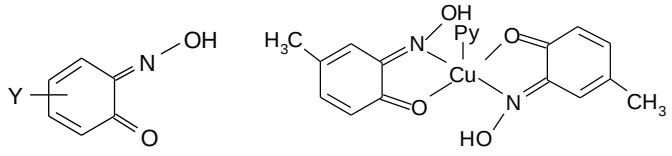
Şekil 1.11. Karbonil oksimler



Şekil 1.12. Karbonil oksimlerin tedrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

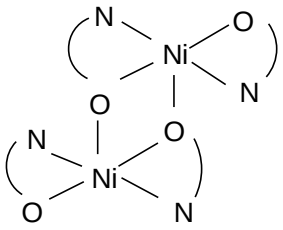
1.10.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

Halkalı yapıda olan bu bileşikler, Cu(II) ile tedrahedral yapıda kompleksler oluşturur. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan komplekslerin kare düzlem yapıda oldukları X-ışınları analizi ile belirlenmiştir (Chakravorty 1974).



Şekil 1.13. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H, CH_3……)

Ni (II) durumunda ise kompleksin yapısının dimerik olduğu anlaşılmıştır (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.14. Nitrozofenol (Guinonmonooksim) Ni(II) kompleksi

1.10.3. İmin oksimler

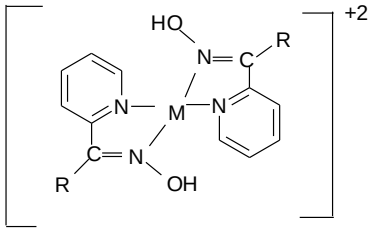
İmin oksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki -Y grubuna göre değişiklik gösterir. Y: CH_3- olması durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve iki dişli ligand olarak davranır (Chakravorty, 1974)



Şekil 1.15. İmin oksim ve metal kompleksi

1.10.4. Pridin oksimler

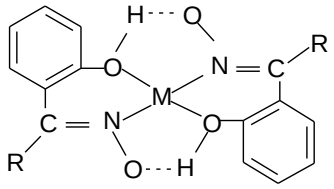
Bu tür ligandlar da bağlanma, halkadaki ve oksim gubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.16. Pridin oksimlerin metal kompleksi

1.10.5. Hidroksi oksimler

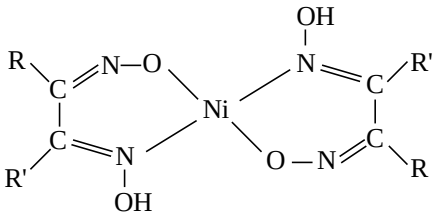
İki dişli ligand olarak davranan bu tür ligandlar, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty, 1974).



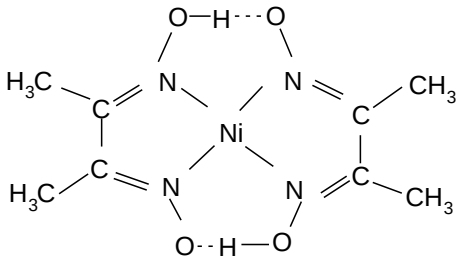
Şekil 1.17. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

1.10.6. Dioksimler

Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin anti- ve amphi- durumunda olmasına bağlı olarak, farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların anti-formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır. amphi-dioksimler ise, Ni(II)'e N ve O atomları üzerinden bağlanırlar ve sarı yeşil renkte kompleksler verirler (Serin ve Bekaroğlu 1983, Gök 1981).



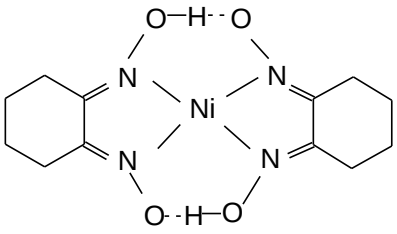
Şekil 1.18. amphi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 1.19. anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

1.10.7. Halkalı dioksimler

Nioksim olarakta bilinen siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi, kırmızı renkli olup, diyamağnetik özellik gösteren kare düzlem yapıdadır. Metal ligand oranı 1:2 olan komplekste, Nikel(II) iyonu azot atomları üzerinden koordine olur (Meyer ve ark. 1969).

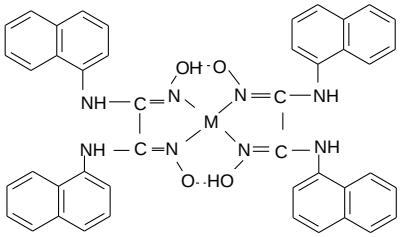


Şekil 1.20. Siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi

1.10.8. Halkalı olmayan dioksimler

Bu bileşikler; kloro ve diklorogliokSimin; -NH_2, -SH ve -OH gibi grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilirler.

1-Naftilaminin etil alkol içinde anti-klorogliokSim ile etkileştirilmesiyle N-(1-naftil)aminogliokSim, anti-diklorogliokSim ile etkileştirilmesiyle ise simetrik yapıda N,N'-bis(1-naftil)diaminogliokSim elde edilmiştir (İrez ve Bekaroğlu, 1983). Komplekslerin her iki türünde de metal ligand bağlanmaları azot atomları üzerinden olup, iki hidrojen bağı teşekkülü ile birlikte kare düzlem yapı oluşmaktadır.



Şekil 1.21. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi

1.11. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir

1.11.1. UV-VIS özellikleri

Oksimlerin UV-VIS spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorbsiyon bandı C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorbsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir.

Benzen-1,2-bis(aminoglioksim) için etil alkolde 280, 255 ve 245 nm'lerde absorpsiyon bandları gözlenmesine karşılık, dimetil formamid (DMF) içinde Cu(II) kompleksi 360, 288 ve 269 nm'lerde ve Ni(II) kompleksi ise DMF'de 448, 343, 380 ve 268 nm'lerde absorpsiyon pikleri vermektedir (Koçak ve Bekaroğlu 1984).

UV-VIS spektrumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ip uçları veren d-d geçişlerinin absorbsiyon şiddetlerinin düşük, oksimlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayırd edilmeleri oldukça güçleşmektedir.

1.11.2. Infrared (IR) özellikleri

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, C=N gerilim titreşimine ait bandların 1600-1665 cm^{-1} aralığında, N-O titreşim bandlarının 940-885 cm^{-1} aralığında ve O-H titreşim bandlarının 3500-3200 cm^{-1} aralığında olduğu gözlenmiştir. Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinden olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde azda olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları, çok az bir kayma ile, 1610-1670 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. (Keeney ve Asare 1984).

Bilindiği gibi dioksimler eğer amphi- yapısında ise, oksim gruplarına ait protonlardan biri, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki O-H gruplarının çevreleri farklanmış olur. Siklohegzandiondioksim ve oluşturduğu kompleksin IR spektrumları karşılaştırıldığında ligand için 3380 cm^{-1} de gözlenen O-H titreşim bandı kompleks için 1775 cm^{-1} de, ligand için 1640 cm^{-1} de gözlenen C=N titreşim bandı kompleks için 1575 cm^{-1} de ve yine ligand için 960 cm^{-1} de gözlenen N-O bandı kompleks için 1066 cm^{-1} de gözlenmektedir. Komplekslerde 1175 cm^{-1} de gözlenen absorbsiyon, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir (Meyer ve ark 1969).

Sentez kimyasında, sentezlenen bileşiklerin oluşup oluşmadıklarının belirlenmesinde IR spektroskopisinden büyük yararlar sağlanır. N,N'-Difeniletilendiamin'in anti-dikloroglioksim ile etkileştirilmesi sonucu elde elden 1,6-difenil-2,3-bishidroksimino-piperazin'in IR spektrumunda 3250 cm^{-1} de O-H, 1640 cm^{-1} de C=N ve 980 cm^{-1} de N-0 bandlarının gözlenmesi ve N,N'-Difeniletilendiamin'in 3230 cm^{-1} civarındaki amin piklerinin kaybolması, sentezin gerçekleştiğini göstermektedir. (Deveci, 2011)

1.11.3. ^{1}H-NMR özellikleri

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait ^{1}H–NMR pikleri yaklaşık 9.00-13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak anti-, syn- ve amphi- geometrik izomer durumlarına göre ^{1}H–NMR piklerinde farklılık gözlenir. anti- izomerler için 10.00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, amphi- izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve syn- izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine

yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve ^{1}H–NMR pikleri kaybolur (Karataş ve ark 1991).

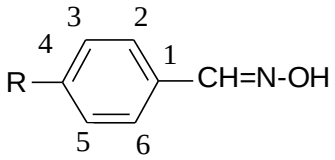
1,4-Difenil-2,3-bis(hidroksimino)piperazin'in anti-formunun, ^{1}H–NMR spektrumunda, O-H protonları için 11.40 ppm'de tek pik gözlenirken, amphi-formun spektrumunda ise 13.00 ve 12.20 ppm'de iki pik gözlenir (Gök 1981).

1,2-Asenaftilendioksim'in ^{1}H–NMR spektrumunda, oksim protonlarına karşılık 10.20 ppm'de tek pik gözlenmesi yapının anti-formunda olduğunu göstermektedir (Tan ve Bekaroğlu, 1983).

1.11.4. ^{13}C-NMR özellikleri

C=N-OH grubu karbonuna ait ^{13}C-NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm arasında (Silverstein 1981), aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertaş ve ark. 1987).

Gordon ve arkadaşları (1984) tarafından sentezlenen bazı anti-oksim ve oksim eterleri için ^{13}C-NMR değerleri Tablo 1.3' te verilmiştir. Bu bileşiklerde C=N-OH için ^{13}C-NMR piklerinin 140-150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Tablo 1.3. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C-NMR değerleri (ppm) (Gordon 1984).

R	**R**	**C=NOH**	**C-1**	**C-2-6**	**C-3-5**	**C-4**
H	…..	145.54	130.71	128.00	129.25	130.33
CI	…..	144.24	131.67	129.19	129.11	143.92
OMe	54.93	145.28	123.77	132.36	113.38	160.13
CO_2Me	51.89	144.52	134.42	129.23	130.16	134.42

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI,

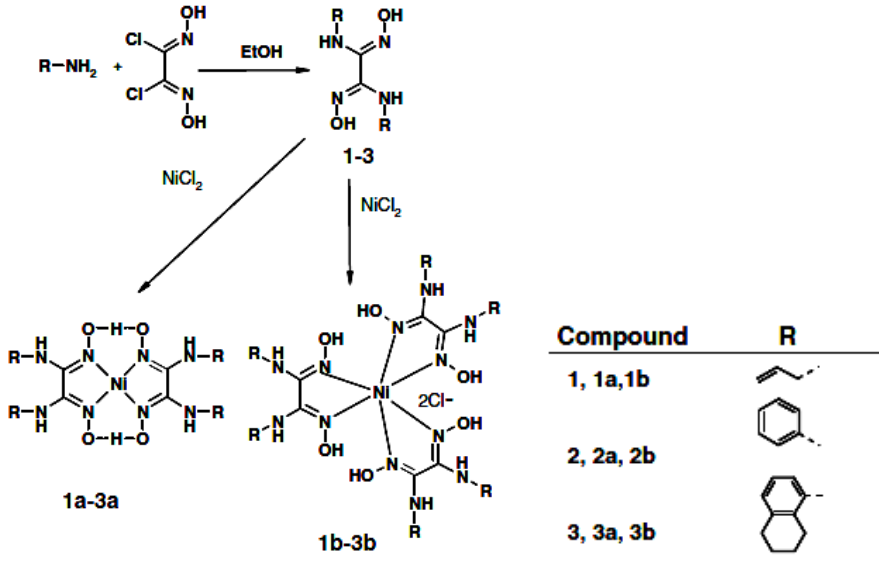
2.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada anti-klorоglioksim ile N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 reaksiyonu sonucu anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin Fe(III) ve Cr(III) metalleri ile kompleksleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, manyetik süseptibilite, erime noktası, ^{1}H-NMR, FT-IR, TGA ve Job yöntemi ile karakterize edildi. Bu çalışmada elde dilen bileşikler son yıllarda kullanılmaktadır. Bu sebeple bizde aza crown ve oksim gruplarının bağlı olduğu kompleksleri elde edip, bunların yapılarını aydınlatmaya çalıştık.

2.2. Literatür Özetleri

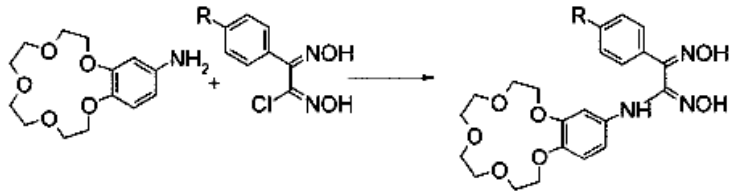
Oksimler üzerine yapılan çalışmaların 1895'lı yıllarda Alfred Werner tarafından yapılan doktora çalışması ile başladığı bilinmektedir. Benzaldoksimlerle başlayan bu çalışmaları, Rus kimyacı Tuscghuaeft'in sentezlediği bis(dimetilglioksimato) nikel(II) bileşiği izlemiş ve bu çalışma o güne kadar yapılan en ciddi çalışma olarak dikkati çekmiştir. Sonraki yıllarda kompleks oluşumunda kullanılan metal ve glioksim türevlerinin sayısı hızla artmıştır.

Yüksel ve çalışma grubu (2008) yaptıkları çalışmada (E,E)-diklorglioksim ile ilgili aminlerin reaksiyonu sonucu "N,N'-bis[anilino]glioksim ve N,N'-bis[1,2,3,4-tetrahidro-5-naftalenamino] glioksim" ligandlarını sentezleyerek bu ligandların pH=5 civarında $NiCl_2$ ile kırmızımsı (E,E-dioksimato)Nikel(II) kompleksi (1a-3a) oluşturduğunu fakat pH=2 civarında yeşilimsi renkte (E,E-dioksimato)Nikel(II)diklorür kompleksi (1b-3b) oluşturduğunu X-ışınları yöntemini kullanarak ispat etmişlerdir.



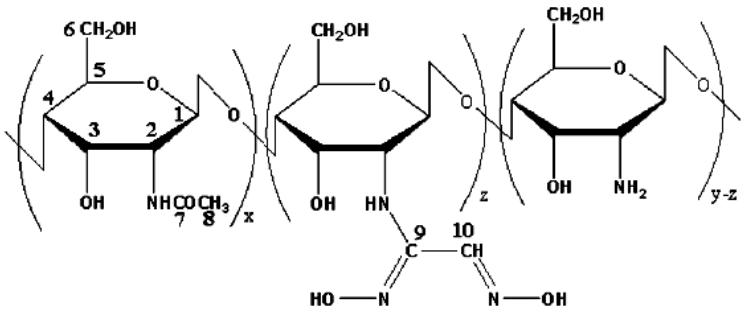
Şekil 2.1. Yüksel ve çalışma grubu (2008) tarafından sentezlenen ligand ve kompleksler

Karapınar ve Özcan (2003) yaptıkları çalışmada; p-klorofenilklorogloksim ve p-tolilklorogloksim bileşiklerinin 4-aminobenzo(15-crown-5) ile reaksiyonu sonucu iki adet yeni *vic*-dioksim ligandı sentezleyerek Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını IR, elementel analiz, ^{1}H NMR tekniklerini kullanarak aydınlatmışlardır.



Şekil 2.2. Karapınar ve Özcan (2003) tarafından sentezlenen ligandlar, R=CH_3, Cl

Demetgül ve Serin (2008) yaptıkları çalışmada *vic*-dioksim ihtiva eden yeni bir çitosan türevi sentezleyerek, elde ettikleri bileşiğin yapısını (v-DOCS) elementel analiz, IR, ^{13}C, CP-MAS, NMR spektroskopisi teknikleri ile desteklemişlerdir. v-DOCS bileşiğinin, çitosanın aksine asidik çözeltilerde çözünmediğini gözlemişlerdir. Bu bileşiğin Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını IR, AAS teknikleriyle aydınlatarak termal özelliklerini de incelemişlerdir.

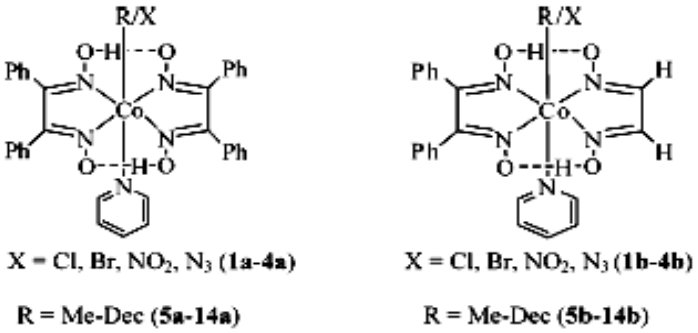


Şekil 2.3. Demetgül ve Serin (2008) tarafından sentezlenen ligand

Oksimler ve metal komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar kısıtlı olmakla beraber giderek artmaya başlamıştır.

Bakır (1999) yaptığı çalışmada $Re(CO)_5Cl$ bileşiği ile di-2-pridil keton oksim (dpk.oxime) reaksiyonu sonucu *fac*-$Re(CO)_3$ (dpk.oxime)Cl bileşiğini sentezleyerek elektrokimyasal özelliklerini susuz ortamda voltametrik teknikler kullanarak incelemiştir. Çalışma elektrodu olarak GC, karşıt elektrod olarak Pt, tel ve referans elektrod olarak da doygun kalomel elektrod kullanmıştır. Farklı çözücülerde yapılan deneyler kıyaslandığında metaldeki indirgenmenin çözücüye bağlı olmadığı fakat oksim yapısında gözlenen ligand merkezli indirgenmenin çözücü değişimlerine karşı oldukça hassas olduğunu gözlemiştir. Ayrıca DMSO, DMF gibi polaritesi yüksek olan çözücülerin oksim yapısındaki hidroksil grubunun polarizasyonuna neden olarak, liganddaki negatif yük yoğunluğunu arttırdığını ve oksim yapısındaki –C=N– bağının daha negatif bölgede indirgenmesine neden olduğunu fakat polar ve zayıf hidrojen bağı yapan CH_3CN gibi yada polar ve hiç hidrojen bağı yapmayan CH_2Cl_2 gibi çözücülerde oksim grubundaki hidroksil grubunun polarizasyonunun önemli olmadığı sonuçlarına da varmıştır.

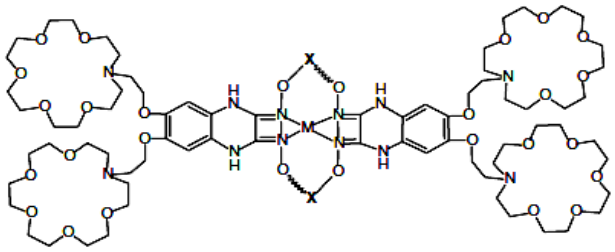
Gupta ve ark., (2006) glioksim ve difenilglioksim ligandları ortamına kobalt klorür hekzahidrat eklenmesi sonucunda aynı yapıda iki çeşit oksim türevini bulunduran kobalt kompleksleri sentezleyerek yapılarını X-Ray yöntemi ile aydınlatmışlardır. Literatürde ilk olması bakımından bu çalışma oldukça önemlidir. Sentezlenen komplekslerin yapısı Şekil 2.5'de verilmiştir. Sentezledikleri kobalt komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerini incelemişler ve indirgenme potansiyellerinin aksiyal ve ekvatoryal ligandlara bağlı olduğunu görmüşlerdir.



Şekil 2.5. Gupta ve ark., (2006) tarafından sentezlenen kompleksler

Makrosiklik eterler üzerine çok fazla çalışma bulunmaktadır. Faz reaksiyonlarına imkan vermeleri, moleküler kaviteye uygun iyon çaplı katyon bağlayarak iyonik hale gelmeleri, seçimli iyon bağlayabilmeleri gibi bir çok özellikleri koordinasyon bileşikleri kimyasında önemli hale gelmelerini sağlamıştır (Bilgin ve ark., 2006; Kantekin ve ark., 2002; Karapınar, 2005).

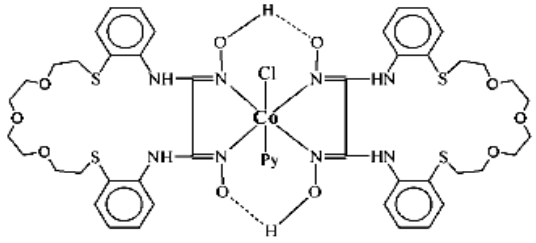
Bıyıklıoğlu ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada azacrown birimi içeren yeni bir *vic*-dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandın mononükleer Ni^{II} ve Cu^{II} komplekslerini 1:2 oranında sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını elementel analiz, mağnetik süssebtibilite ölçümleri, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR ve kütle analizleriyle desteklemişlerdir.



Şekil 2.6. Bıyıklıoğlu ve ark., (2007) tarafından sentezlenen kompleks yapısı

Kantekin ve ark., (2001) yaptıkları çalışmada trioksaditiyaaza grubu içeren yeni bir (E,E) dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandın mononükleer Ni(II) ve Co(III) komplekslerini 1:2 oranında izole etmişlerdir. Hidrojen bağı içeren bu kompleksleri Bor triflorür eter ile muamele ederek BF_2^+ köprülü hale getirmişlerdir. Yeni elde ettikleri komplekslerin Pd(II) ve Ni(II) ile reaksiyonu sonucunda hetereonükleer

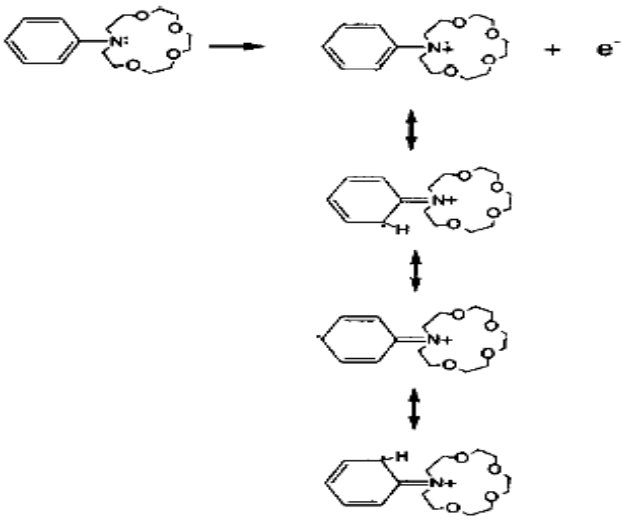
komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını elementel analiz, ^{1}H NMR, ^{13} C NMR, IR, kütle analizleri, mağnetik ölçümler yaparak doğrulamışlardır.



Şekil 2.7. Kantekin ve ark., (2001) tarafından sentezlenen kompleks yapısı

Crown eter bileşiklerinin elektrokimyasal modifikasyonuna ilişkin oldukça sınırlı literatür vardır.

Mortimer ve Weightman (1996) yaptıkları çalışmada N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğinin elektrokimyasal yükseltgenmesini CV tekniği ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğinin elektrokimyasal olarak N,N-dimetilanilin molekülüne benzer özellikler gösterdiği ve yükseltgenme mekanizmasının EC_2EE olduğu görülmüştür. Molekülün yükseltgenme mekanizması olarak da aşağıdaki şemayı önermişlerdir. Molekülün 0-1,2 V aralığında 50 mV/sn de alınan CV voltamoğramında Epa:0,84 V'da tersinmez bir pik gözlenmiştir. Bu potansiyeldeki pike neden olarak da aşağıdaki şemada verilen reaksiyonlar gösterilmiştir.



Şekil 2.9. N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğinin elektrokimyasal olarak yükseltgenme şeması

Çalışmada ayrıca molekülün elektrokimyasal oksidasyonuna metal katyonların etkisi de incelenmiştir. Na^{+} ve Mg^{+2} katyonlarının çözeltilere ilavesi N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğine ait piklerde pozitif kaymalara neden olmuştur. Mg^{+2} katyonun neden olduğu kayma değeri Na^{+} iyonuna göre daha fazladır.

Gökmeşe ve ark., (2005) alkali ve toprak alkali metallerle kolaylıkla kompleks oluşturabilen crown eter molekülünün elektrokimyasal davranışını tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) destek elektrolit ortamında GC çalışma elektrodu kullanılarak dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleriyle incelemişlerdir. Voltamogramlarda, 4 elektron transferinin söz konusu olduğu adsorpsiyon etkili tek indirgenme piki gözlenmiştir. Elektrot reaksiyonunda transfer olan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı ultramikroelektrot kullanılarak, Baranski metoduyla, kronoamperometri ve CV çalışmalarının birlikte değerlendirilmesiyle hesaplanmıştır.

Güler yaptığı çalışmada, anti-1-asetil-1-cyclohexenylchloroglyoxime (C (8) H (11) ClN (2) O (2)), anti-1-asetil-1-cyclohexenylchloroglyoxime bir klorlama sentez edilmiştir. -10 ° C ve -15 ° C arasında etanol veya aril-C arylalkylamines ile reaksiyon (8) H (11) ClN (2) O (2) bir sonucu olarak, simetrik olmayan vic-dioximes elde edilmiş ve elde edilen ürünler olarak adlandırılmıştır. anilino-1-asetil-1-cyclohexeneglyoxime (C (14) H (17) N (3) O (2)), bezylamino-1-asetil-1-cyclohexeneglyoxime (C (15) H (19) N (3) O (2)), p-toluidino-1-asetil-1-cylcohexeneglyoxime (C (15) H (19), N (3) O (2)) kullanılarak belirlenmiş. Onların geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş. Genellikle bilindiği gibi elde edilen Ni (II) ve Cu (II) kompleksleri formunda kare düzlemsel olarak bulunmuştur. ^{1}H NMR, iletkenlik ölçümleri, manyetik özellikler, FT-IR spektrumları ve ligandların ve komplekslerin yapıları elementel analiz verileri verilmiştir. Buna ek olarak, ligandlar ve komplekslerin termal karakterizasyonu incelenmiştir (Güler, 2009).

Radikalik reaksiyonlar sonucu iletken yüzeylere organik film tabakasının kaplanması giderek önem kazanan bir araştırma alanıdır. Film kaplanmasında aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi (Allongue ve ark., 1997; Downard 2000) çok yaygın bir metod olmasına karşın primer aminlerin elektrokimyasal oksidasyonu sonucu iletken yüzeylerin kaplanması ile ilgili çalışmalar da giderek artmaktadır (Adenier ve ark., 2004; Cruickshank ve ark., 2007).

Güler yaptığı çalışmada, üç yeni vic-dioximes, [l (1) H (2)], N-(5-kloro-2-metoksifenil) amino-1-asetil-1-yclohexenylglyoxime, [l (2) H (2)], N-(3-kloro-4-metoksifenil) amino-1-asetil-1-cyclohexenylgly-oksim ve [l (3) H (2)], N-(3-kloro-2-metoksifenil) amino-1-asetil-1-cyclohexenylglyoxime 1-asetil-1-cyclohexeneglyoxime ve karşılık gelen ikame edilmiş aromatik aminlerden sentezlenmiştir. Bu ligandların metal kompleksleri de Ni (II), Cu (II) ve Co (II) tuzları ile sentezlenmiştir. Bu yeni bileşikler (ligandlar ve kompleksleri) yapıları ve FT-IR, manyetik duyarlılık ölçümleri, molar iletkenlik ölçümleri, kütle spektrofotometre ölçümleri, termal yöntemler (TGA), ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektral verileri ile elementel analizleri. karakterize edilmiş. (Güler,2009).

Adenier ve ark. (2004) alifatik aminlerin (primer, sekonder, tersiyer) CV tekniği ile oksidasyonlarını inceleyerek, oksidasyon mekanizmaları önerip, katyon radikallerinin (sekonder ve tersiyer aminler için) yarılanma ömrünü belirlemişlerdir. Elde edilen yüzeylerin karakterizasyonu CV, XPS, RAIRS gibi yöntemlerle desteklemişlerdir. Çalışmada alifatik aminlerin aromatik aminlere nazaran daha zor okside olduğu, aromatik aminlerdeki gibi delokalizasyon olmadığı için daha kararsız ara ürünler oluşturduğu gözlenmiştir. Primer aminlerin oluşturduğu radikal katyonların diğer amin türlerine nazaran daha kararsız olduğu ve ömürlerinin 0,2 ms den daha kısa olduğu fakat elektrod kaplanması durumunda primer aminlerle kaplama reaksiyonlarının daha etkili olduğu gözlenmiştir.

Cruickshank ve arkadaşları (2007) alifatik primer aminleri PPF kaplı ve yalın GC yüzeylerine bağlayarak redoks probların bu yüzeylerdeki davranışlarını incelemişlerdir. Filmlerin kalınlığının tespiti ve yüzey pürüzlülüğü için AFM'den, yüzey kompozisyonunun belirlenmesinde ise XPS'den yararlanılmıştır. Modifiye yüzeylerin, fosfat tamponuna ve asetonitril ortamına daldırılmadan önce ve sonra CV voltamoğramlarını almışlardır. Bu deneyler sonucunda yüzeylerin elektron bloklama etkilerinde büyük değişiklik olduğu görülmüştür. Yapılan denemeler sonucunda modifiye yüzeyleri çözelti ortamında bekletmenin elektrokimyasal özelliklerini değiştirdiğini ancak yüzeyin yapısını, pürüzlülüğünü ve bileşimini değiştirmediği gözlenmiştir.

Güler yaptığı çalışmada, üç yeni vic-dioximes, [L1H2], N-(4-etilfenil) amino-1-asetil-1-cyclohexenylglyoxime, [L2H2], N-(4-bütilfenil) amino-1-asetil-1-cyclohexenylglyoxime ve [L3H2], N-(4-metoksifenil) amino-1-asetil-1-cyclohexenylglyoxime 1-asetil-1-cyclohexeneglyoxime ve karşılık gelen ikame edilmiş.

aromatik aminlerden sentezlenmiş. Bu ligandların metal kompleksleri Ni (II), Cu (II) ve Co (II) tuzları ile sentezlenmiştir. Bu yeni bileşikler (ligandlar ve kompleksleri) FT-IR, manyetik duyarlılık ölçümleri, molar iletkenlik ölçümleri, kütle spektrometresi ölçümleri, termal yöntemler (örneğin termal gravimetrik analiz), ^{1}H NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) ve ^{13}C NMR ve elemental analizleri ile karakterize edilmiş (Güler, 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan cihazlar

Bileşiklerin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve yapısal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları aşağıda belirtilmiştir. Cihazlar Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvarları ve Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı 3'ten temin edilmiştir. Yapılan analizlerin nerede ve hangi amaçla gerçekleştirildiği aşağıdaki bölümlerde belirtilmiştir.

3.1.1.1. Rotary evaparatör

Ham ürünün veya saf ürün kazanımı esnasında ve özellikle kolon kromotoğrafisi çalışmalarında çözücünün tekrar kullanımı ve kazanımı için Heidolph marka rotary evaporatör kullanılmıştır.

3.1.1.2. Manyetik karıştırıcılar

Ara ve son ürünlerin sentezinde kullanılmak üzere Velp marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar kullanılmıştır.

3.1.1.3. Ultrasonik banyo

Ligand ve metal iyon çözelti karışımlarının hazırlanmasında Kudos 53 kHz marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

3.1.1.4. Vakum pompaları

Çözeltilerdeki çözücülerin ve özellikle de pirol gibi kaynama noktası yüksek çözücülerin uzaklaştırılması için iki farklı vakum pompası kullanılmıştır.

3.1.1.5. İnfrared spektroskopisi

FT-IR spektrumları Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer 100 FT-IR (universal/ATR Sampling Accessary) spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir.

3.1.1.6. NMR spektrometresi

^{1}H-NMR, spektrumları Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü bünyesinde bulunan Varian 400 MHz marka bir NMR spektrometre cihazı kullanılarak kaydedilmiştir.

3.1.1.7. Manyetik Süseptibilite

Manyetik Süseptibilite Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü bünyesinde bulunan cihaz kullanılarak kaydedilmiştir.

3.1.1.8. Termo Gravimetrik Analiz Cihazı

Setaram SETSYS Evollution TGA/DTG DSC cihazı Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde kaydedildi.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

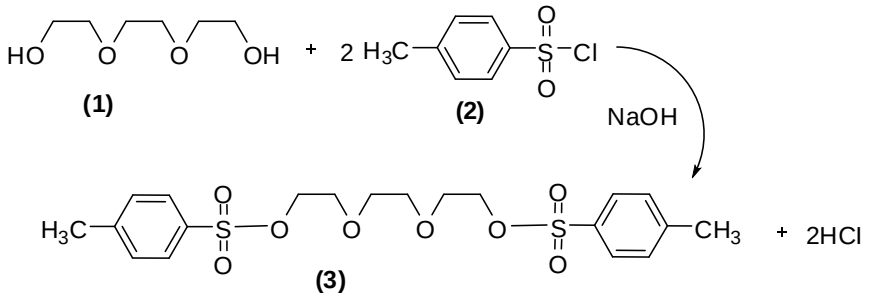
Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; hidroksilaminhidroklorür, sodyum karbonat, sodyum hidrür, kloral hidrat, sodyum hidroksit, derişik sülfürik asit, potasyum hidroksit, etanol, dietil eter, kloroform, 2-propanol, n-heptan, N,N –Dimetil formamid,

dimetilsülfoksit, hidroklorikasit, $FeCl_3.6H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ maddeleri Merck firmasından temin edilmiş olup yeniden saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentez çalışmaları

4.1.1. Trietilenglikol ditosilat sentezi (3)

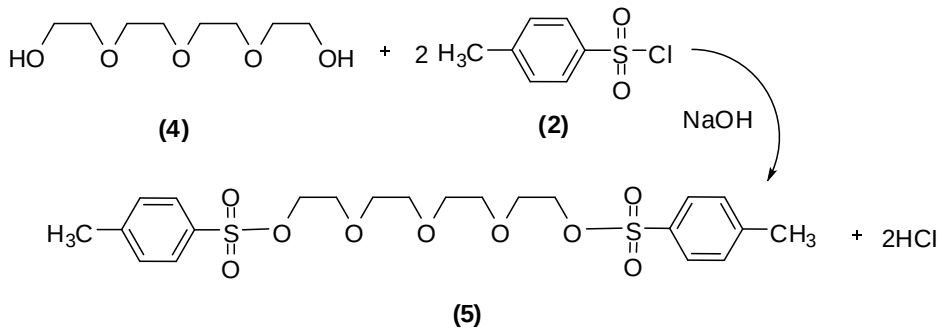


Trietilenglikol ditosilat; literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (Cragg, 2005). 1 mol (40 g) sodyum hidroksit 200 mL suda çözülerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve termometre ile birlikte 2 litrelik iki boyunlu bir balona koyuldu. Bu çözeltiye 0,35 mol (56,5 g, 50 mL) trietilenglikolün 200 mL THF deki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. İlave bittikten sonra balon tuz-buz banyosuna koyularak çözelti 0 ^{o}C ye kadar soğutuldu. Bu çözeltiye 0,76 mol (145 g) p-toluen sülfonilklorürün 200 mL THF deki çözeltisi karıştırılarak damla damla 3 saatte ilave edildi. (Bu aşamada sıcaklığın 5 ^{o}C nin üzerine çıkmamasına özen gösterildi.). p-toluen sülfonilklorür ilavesi bittikten sonra çözelti 5 ^{o}C nin altındaki sıcaklıkta 1 saat daha karıştırıldı. Daha sonra karışım buz ve su karışımı (250 g/250 mL) üzerine döküldü buzun hepsi eriyince kadar karıştırılmaya devam edildi. Buzun hepsi eridikten sonra beyaz toz halindeki ürün süzüldü. Elde edile trietilenglikolditosilat ürünü direk olarak kullanılabileceği gibi, sıcak etanolden kristallendirilerek te kullanılabilir (~1g başına yaklaşık 2 mL).(Deveci, 2011).

Verim: 120 g (%72)

Erime noktası:77-79 ^{o}C

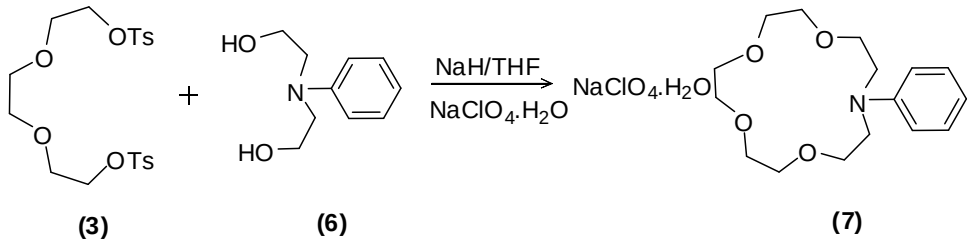
4.1.2. Tetraetilenglikol ditosilat (5)



Tetraetilen glikol ditosilat , literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (Cragg, 2005). 1 mol (40 g) sodyum hidroksit 200 mL suda çözülerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve termometre ile birlikte 2 litrelik iki boyunlu bir balona koyuldu. Bu çözeltiye 0,35 mol (56,5 g, 50 mL) tetraetilen glikolün 200 mL THF deki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. İlave bittikten sonra balon tuz-buz banyosuna koyularak çözelti 0 ^{o}C ye kadar soğutuldu. Bu çözeltiye 0,76 mol (145 g) p-toluen sülfonilklorür ün 200 mL THF deki çözeltisi karıştırılarak damla damla 3 saatte ilave edildi. (Bu aşamada sıcaklığın 50^{o}C'nin üzerine çıkmamasına özen gösterildi). p-Toluen sülfonilklorür ilavesi bittikten sonra çözelti 5 ^{o}C'nin altındaki sıcaklıkta 1 saat daha karıştırıldı. Daha sonra karışım buz ve su karışımı (250 g / 250 mL) üzerine döküldü buzun hepsi eriyince kadar karıştırılmaya devam edildi. Buzun hepsi eridikten sonra THF in büyük bir kısmı uzaklaştırılarak kalan kısım diklor metan ile (3x100 mL)ekstrakte edildi. Organik faz kalsiyum klorür ile kurutuldu, çözücü uzaklaştılıldıktan sonra viskoz sıvı halde tetraetilenglikol ditosilat elde edildi (Deveci, 2011).

Verim: 160 g (%95)

4.1.3. N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi (7)

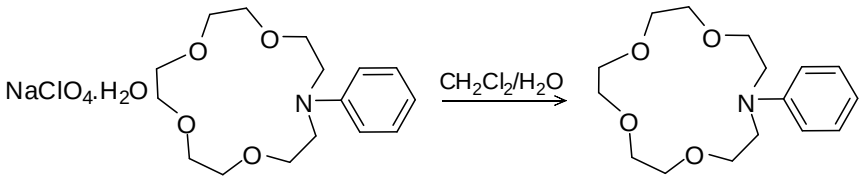


N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğinin sodyum perklorat monohidrat kompleksi; literatürler ışığında sentezlendi (Vladimirova ve ark., 2001; Lu ve ark., 2003). 2 boyunlu 1 litrelik bir balona 300 mL THF ve NaH (%60 suspansiyon) (6,40 g, $16{,}1\times10^{-2}$ mol) koyularak reflüx edildi. Bu çözeltiye N-fenildietanolaminin (14,5 g, $8{,}11\times10^{-2}$ mol) ve trietilen glikol ditosilatın (37.14 g, 8.11×10^{-2} mol) 300 mL THF 'deki çözeltisi 3 saatte ilave edildi. Reflüx işlemine 5 saat daha devam edildi. Çözelti soğukken süzüldü, katı madde THF ile yıkandı, süzüntü evoparatörde konsatre edildi. Geriye kalan koyu kırmızı yağımsı madde 10 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltiye $NaClO_4.H_2O$ 'ın (11,30 g, $8{,}11\times10^{-2}$ mol) 15 mL metanoldeki çözeltisi eklenerek 10 dakika reflüx edildi. Evoparatörde çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı etil asetattan kristallendirildi. Beyaz iğne şeklindeki kristaller, süzülerek 70 ^oC de kurutuldu (Deveci, 2011).

Verim: 14 g (%40)

Erime noktası: 156^oC

4.1.4. N-fenilaza-15-crown-5 (8)



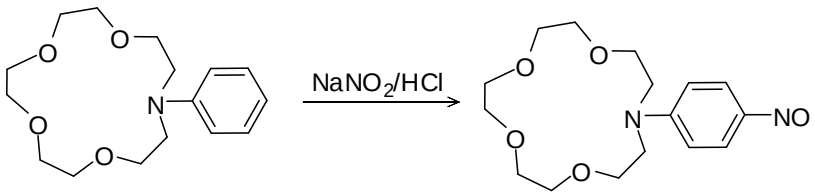
(7) **(8)**

N-fenilaza-15 crown-5; literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Vladimirova ve ark., 2001). Bir önceki basamakta elde edilen sodyum perklorat monohidrat kompleksi (1:1) diklor metan ve su karışımı ile muamele edildi. Organik faz ayrılarak kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. İstenilen ürün etil asetat/petrol eterinden kristallendirildi (Deveci, 2011).

Verim: 7 g (%73)

Erime noktası: 44-45^oC

4.1.5. N-(4-nitrozofenil)aza-15-crown-5 (9)



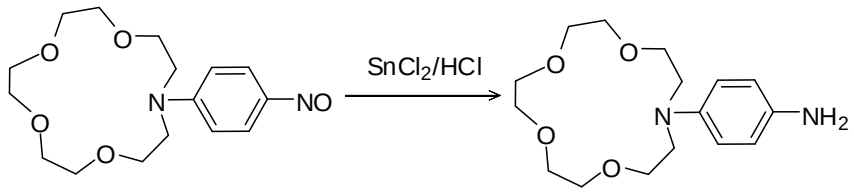
(8) **(9)**

N-(4-nitrozofenil)aza-15-crown-5 bileşiği literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Lu ve ark., 2003). N-fenilaza-15-crown-5 (2,95 g, 10,1 mmol) 5 mL ılık HCl (%37) de çözüldü, üzerine 8 g buz eklenerek 5 ^{o}C'nin altındaki sıcaklıkta karıştırıldı. Bu çözeltiye $NaNO_2$'in (0,71 g, 10,1 mmol) 2 mL sudaki çözeltisi yavaşca eklendi. İlave bittikten sonra çözelti 20 dakika karıştırıldı, ve buzlu su (30 mL) ve diklormetan (20 mL) eklenerek iki faza ayrıldı. Çözeltinin pH sı doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile bazik hale getirildi. Diklor metan fazı ayrıldı ve su fazı birkaç kere diklor metan ile ekstrakte edildi. Diklor metan fazları birleştirilerek susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Süzüldü, çözücü evoparatörde uzaklaştırıldı, yeşil kalıntı etanolden kristallendirildi ve yeşil kristaller elde edildi (Deveci, 2011).

Verim: 2,43 g (%75),

Erime noktası: 127^{o}C

4.1.6. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (10)



(9) **(10)**

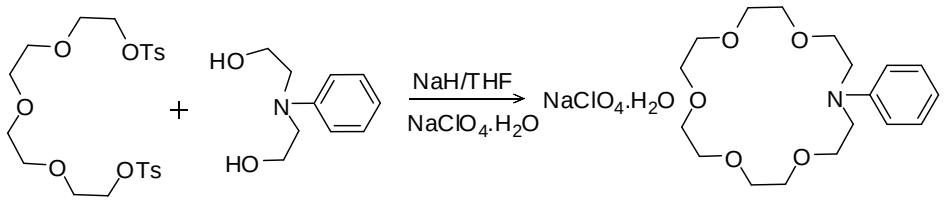
N-fenilaza-15 crown-5; literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Lu ve ark., 2003). $SnCl_2$ (2,6 g, 14 mmol) 3 mL HCl (%37) 1,6 mL suda çözülür. Bu çözeltiye N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (1,6 g, 4,90 mmol) bileşiği 40 ^{o}C'de karıştırılarak kısım kısım eklenir. 20 dakika sonra çözeltiyi seyreltmek için 20 mL su eklenir, ve karışım yarım saat karıştırılır. %40 lık NaOH ilavesinden sonra kahverengi yağ halinde elde

edilen ürün birkaç kez CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir, ekstraktantlar birleştirilerek $MgSO_4$ ile kurutulur, çözücü uzaklaştırılır ve ürün asetonilden -20 ^oC'de kristallendirilir. Elde edilen kristaller dietileterden tekrar kristallendirilir ve sarı kristaller elde edildi (Deveci, 2011).

Verim: 1.2 g (%78)

Erime noktası: 53 ^oC

4.1.7. N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi (11)



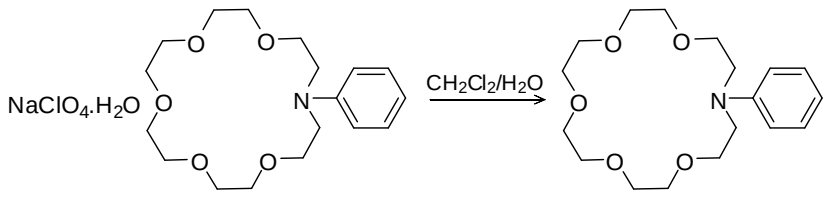
(5) **(6)** **(11)**

2 boyunlu 1 litrelik bir balona 300 mL THF ve NaH (%60 süspansiyon) (6,40 g, $16,1x10^{-2}$ mol) koyularak reflüx edildi. Bu çözeltiye N-fenildietanolaminin (14,5 g, $8,11x10^{-2}$ mol) ve tetraetilen glikol ditosilatın (40,2 g, $8,11x10^{-2}$ mol) 300 mL THF 'deki çözeltisi 3 saatte ilave edildi. Reflüx işlemine 5 saat daha devam edildi. Çözelti soğukken süzüldü, katı madde THF ile yıkandı, süzüntü evoparatörde konsatre edildi. Geriye kalan koyu kırmızı yağımsı madde 10 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltiye $NaClO_4.H_2O$ 'ın (11,30 g, $8,11x10^{-2}$ mol) 15 mL metanoldeki çözeltisi eklenerek kaynadıktan sonra 10 dakika reflüx edildi. Evoparatörde çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı etil asetattan kristallendirildi. Beyaz iğne şeklindeki kristaller süzülerek 70 ^oC'de kurutuldu (Deveci, 2011).

Verim: 19,2 g (50%).

Erime noktası: 148^oC.

4.1.8. N-fenilaza-18-crown-6 (12)



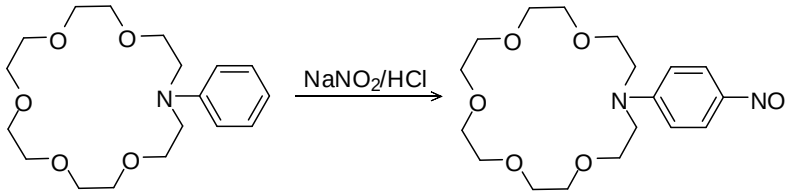
(11) **(12)**

Bir önceki basamakta elde edilen sodyum perklorat monohidrat kopleksi (1:1) diklor metan ve su karışımı ile muamele edildi. Organik faz ayrılarak kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. İstenilen ürün etil asetat/petrol eterinden kristallendirildi (Deveci, 2011).

Verim: 10,1 g (%50)

Erime noktası: 35 ^{o}C.

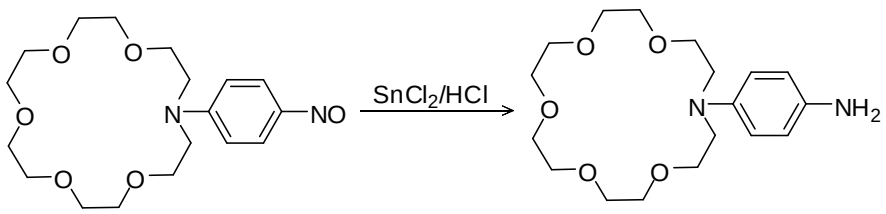
4.1.9. N-(4-nitrozofenil)aza-18-crown-6 (13)



(12) **(13)**

N-(4-nitrozofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin sentezi literatürde bulunmayıp aşağıda verilen şekilde yapılmıştır. N-fenilaza-18-crown-6 (3,39 g, 10,1 mmol) 5 mL ılık HCl (% 37) de çözüldü, üzerine 8 g buz eklenerek 5 ^{o}C ‘nin altındaki sıcaklıkta karıştırıldı. Bu çözeltiye NaNO2’in (0,71 g, 10,1 mmol) 2 mL sudaki çözeltisi yavaşca eklendi. İlave bittikten sonra çözelti 20 dakika karıştırıldı, ve buzlu su (30 mL) ve diklormetan (20 mL) eklenerek iki faza ayrıldı. Çözeltinin pH sı doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile bazik hale getirildi. Diklor metan fazı ayrıldı ve su fazı birkaç kere diklor metan ile ekstrakte edildi. Diklor metan fazları birleştirilerek susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Süzüldü, çözücü evoparatörde uzaklaştırıldı, yeşil kalıntı bir sonraki sentezde başka herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı (Deveci, 2011).

4.1.10. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (14)



(13) **(14)**

N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin sentezi literatürde bulunmayıp aşağıda verilen şekilde yapılmıştır. Bir önceki basamakta elde edilen yağımsı N-(4-nitrozofenil)aza-18-crown-6 bileşiği 3 mL HCl (%37) ve 1,6 mL suda çözülür. Bu çözeltiye $SnCl_2$ (1,85 g, 10,1 mmol) 40^oC'de karıştırılarak kısım kısım eklenir. 20 dakika sonra çözeltiyi seyreltmek için 20 mL su eklenir ve karışım yarım saat karıştırılır. %40'lık NaOH ilavesinden sonra kahverengi yağ halinde elde edilen ürün birkaç kez CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir, ekstraktantlar birleştirilerek $MgSO_4$ ile kurutulur, çözücü uzaklaştırılır ve ürün asetonitrilden -20 ^oC'de kristallendirildi (Deveci, 2011).

Verim: 0.001 g <%1

Erime noktası: 37^oC.

4.1.11. amphi-klorogliokSim

Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Britzinger ve Titzman, 1952; Grundmann ve ark., 1965).

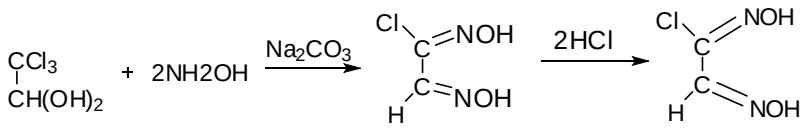
63 g (0,9 mol) $NH_2OH.HCl$ 140 mL suda çözülür ve 48 g (0,45 mol) Na_2CO_3 ile nötralleştirilir. Bu çözeltiye 50 g (0,3 mol) kloralhidrat katılarak bir gece kendi haline bırakılır. Çözeltide tabakalar halinde kristaller oluşur. Buz-tuz karışımıyla soğutulan çözeltiye 54 g NaOH'in 100 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. Çözeltinin sıcaklığının -5 ^oC' yi geçmemesine dikkat edilmelidir. -15 ^oC' ye kadar soğutulan çözeltiye yine sıcaklığı -5 ^oC' yi geçmeyecek şekilde 32 mL derişik sülfürik asitten damla damla ilave edilir ve kuvvetlice karıştırılır. pH: 3,5 civarında lapamsı bir çökelti oluşur. Çökelti süzülür, kurutulur ve eterle ekstrakte edilir. Eterli faz buharlaştırılır. Beyaz bir çökelti oluşur. 60 ^oC civarında sudan kristallendirilen madde uzun ince uçlu

parlak kristaller verir. Bir mol kristal suyu taşıyan madde vakum desikatöründe kurutulur (Deveci, 2011).

Verim: 25 g (% 68)

Erime noktası: 150 ^{o}C 'de (bozunma)

4.1.12. *anti*-kloroglioksim (15)



(15)

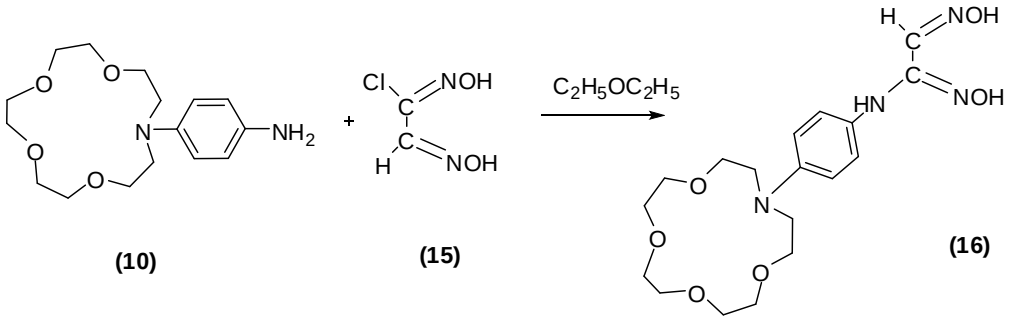
Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Britzinger ve Titzman, 1952; Grundmann ve ark., 1965).

29,5 g *amphi*-kloroglioksim 190 mL % 36.5'luk HCl' de çözülür, çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöker, çöken madde süzülür, kurutulur (Deveci, 2011).

Verim: 9,74 g (% 76)

Erime noktası: 169-171 ^{o}C (bozunma)

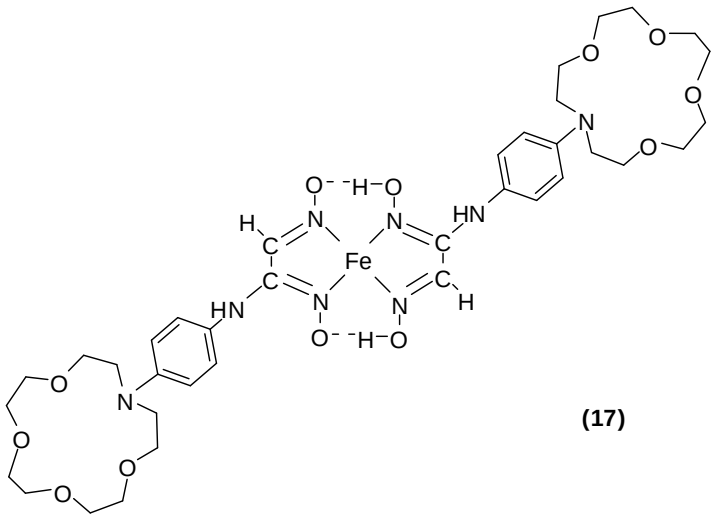
4.1.13. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (16)



(10) **(15)** **(16)**

N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (**10**) bileşiğinin *anti*-kloroglioksim (**15**) ile reaksiyonundan yeni *vic*-dioksim ligandı (**16**) sentezlenmiştir (Deveci, 2011).

4.1.14. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Fe(III) kompleksi (17)



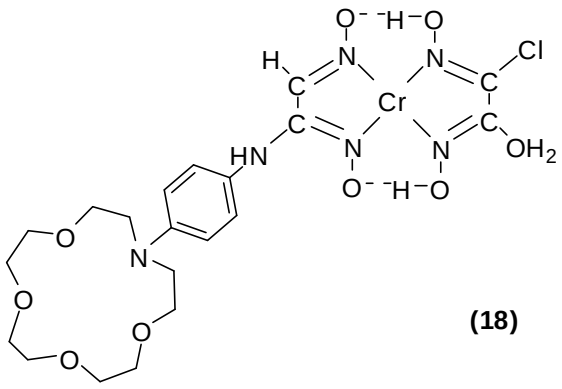
(17)

0,19 g *anti*-kloroglioksim 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,068 g (0,25 mmol) $FeCl_3.6H_2O$'ın 5mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Kırmızı kompleksin oluştuğu gözlendi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 6,0'ya kadar yükseltildi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

Verim: 0,158 g (%73)

Erime noktası: >300^oC

4.1.15. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cr(III) kompleksi (18)



(18)

0,19 g *anti*-kloroglioksim 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,056 g (0,25 mmol) $CrCl_3.6H_2O$'ın 5mL sudaki çözeltisi ilave edildi.

Kırmızı kompleksin oluştuğu gözlendi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0’ e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 6,0’ya kadar yükseltildi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

Verim: 0,159 g (%74)

Erime noktası: >300 ^{o}C

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; öncelikle *anti*-klorogliоksim (Britzinger, Titzman, 1952; Grundmann ve ark., 1965), *anti*-klorofenilglioksim (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990) ve N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (Lu ve ark., 2003) , N-(4 aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiği literatürlere göre sentezlendi. Bu bileşiğin Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri ilk defa sentezlenerek analizleri yapıldı. Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin yapıları, elementel analizi, IR ve ^{1}H-NMR sonuçları elde edilerek yapı aydınlatıldı.

5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları

Bileşik	Kapalı formülü ve mol kütlesi	**Denel (hesaplanan)**		
		% C	% H	% N
8	$C_{16}H_{25}NO_4$	65.15 (65.08)	8.48 (8.52)	4.90 (4.73)
9	$C_{16}H_{25}N2O_5$	59.15 (59.05)	7.48 (7.66)	8.90 (8.66)
10	$C_{16}H_{26}N2O_4$	61.15 (61.98)	8.48 (8.40)	9.39 (9.00)
13	$C_{18}H_{29}NO_5$	63.50 (63.67)	8.63 (8.60)	4.11 (4.16)
14	$C_{18}H_{30}N_2O_5$	60.98 (61.03)	8.57 (8.50)	7.98 (7.90)
17	$C_{46}H_{80}FeN_8O_{14}$	53.90 (53.85)	7.87 (7.81)	10.93 (10.88)
18	$C_{28}H_{52}CrN_6O_{10}$	46.70 (46.52)	7.28 (7.32)	11.67 (11.72)

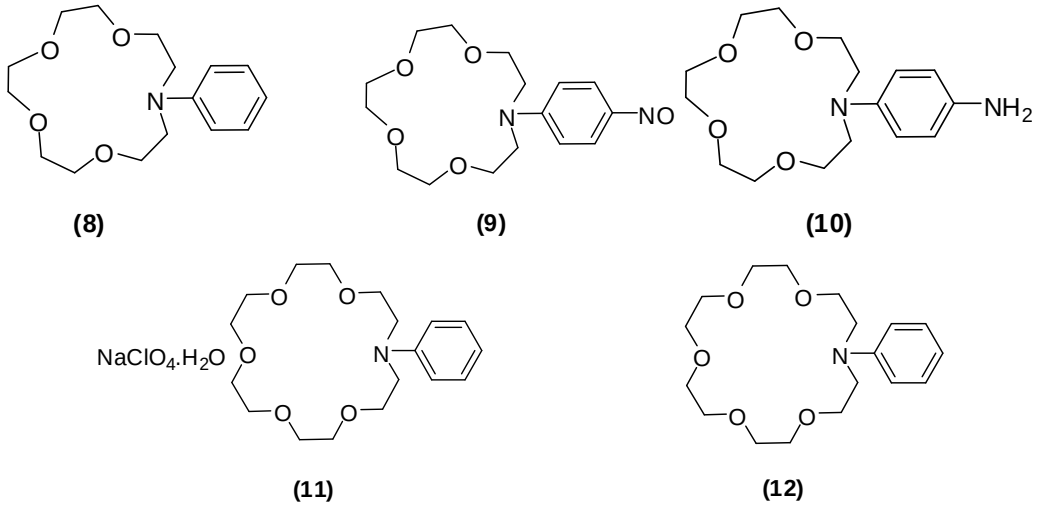
Çizelge 5.1. Sentezlenen bazı bileşiklerin element analizi sonuçları

Bileşiklerin kapalı formüllerinde denel ve hesaplanan mol kütleleri analizinde elde edilen sonuçlar çizelge de verilmiştir. Reaksiyon sonucunda yeni eklenen fonksiyonel gruplar mol kütlesinin artması ve C-H-N gruplarının yapı içerisindeki yüzdelik değerlerinin değişmesi incelenip, teyit edildi.

Bileşik	**υC-H**		**υC-O-C**		**υN-H**		**υO-H**	**υ C=C**	**υN-O**
8	2845-2866	2890-2947	1117	978	-	-	-	1598	-
9	2800-2870	2870-2950	1109	979	-	-	-	1596	1597
10	2830-	2860-	1111	943	3440	3401	-	1517	-

	2854	2904							
11	2870-2886	2864-2912	1060	941	-	-	3515	-	1596
12	2749-2860	2860-2900	1197	958	-	-	-	-	1596

Çizelge 5.3. Bazı bileşiklerin karakteristik FTIR spektrum verileri

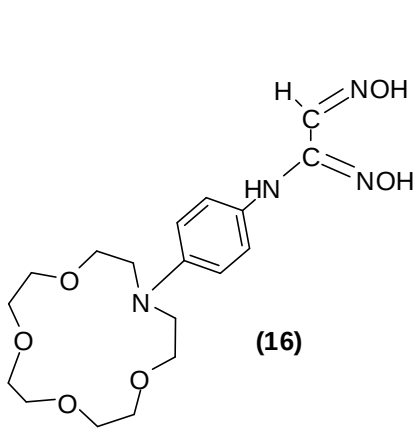


(8) **(9)** **(10)**

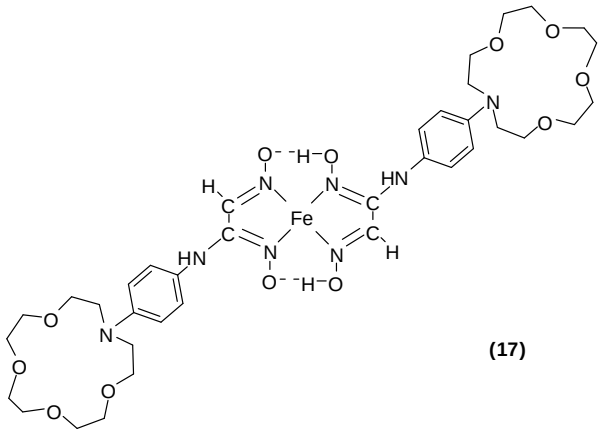
(11) **(12)**

Bileşiklerdeki, –C–O–C– bağlarına ait **(8**) 1100 ve 982 cm^{-1} (**9**), 1113 ve 943 cm^{-1}'**(10)** 1111 ve 943 cm^{-1}, **(11)** 1061 ve 941 cm^{-1}, **(12)** 1197 ve 957 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca bileşiklerdeki, aromatik –CH– gerilmelerine ve alifatik -CH– gerilmelerine ait olan pikler sırasıyla 2845-2866 cm^{-1} ve 2890-2947 cm^{-1}(**8**), 2800-2870 cm^{-1} ve 2870-2950 cm^{-1} (**9**), 2830-2854 cm^{-1} ve 2860-2904 cm^{-1}**(10)**, 2870-2886 cm^{-1} ve 2864-2912 cm^{-1} **(11)**, 2749-2860 cm^{-1} ve 2860-2900 cm^{-1} **(12)**'de gözlenmektedir.

Bileşik	**υO-H**	**υN-H**	**υO-H-O**	**υN-O**	**υC=N**	**υ C=C**	**υC-H**	
16	3402	3186	-	990	1650	1515	2860-2866	2925-3048
17	3245	3200	1716	970	1600	1515	2861-2871	2880-2890
18	3250	3205		971	1608	1515	2861-2875	2880-2925



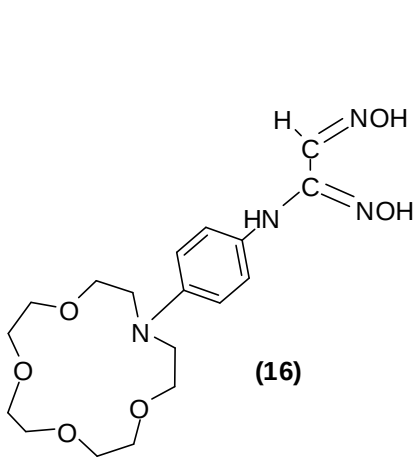
(16)



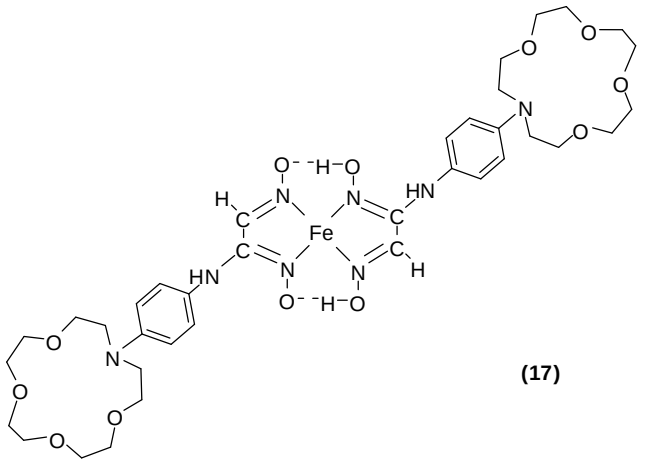
(17)

Bileşik **(16)** için IR Spektrum değerleri çizelgede verildi. Bileşik **(17)** için IR Spektrum değerleri ile karşılaştırıldığında O-H geriliminde 3402 cm^{-1}'den 3245 cm^{-1}'e gerileme, N-H geriliminde 3186 cm^{-1} den 3200 cm^{-1}'e artış gözlendi. Bileşik **(16)**'da olmayan ve bileşik **(17)**'de oluşan O-H-O gerilimindeki pikler (1716 cm^{-1}) Fe(III) kompleksinin bağlanması sonucu oluşan bir pik olduğunu ve diğer gerilimleri etkilediği analiz edilmiştir. Literatürde benzer oksim ligandları için –NH–, –OH, –C=N– ve –NO– gruplarına ait titreşim bandlarının sırasıyla 3060-3380 cm-1, 3617-3240 cm-1, 1587-1640 cm-1, 960-988 cm-1 aralıklarında gözlendiği belirtilmektedir (Kılıç ve ark., 2009; Çamur ve ark., 2007;Kandaz, ve ark., 2004).

5.2. ^{1}H NMR spektrumu ile ilgili yorumlar



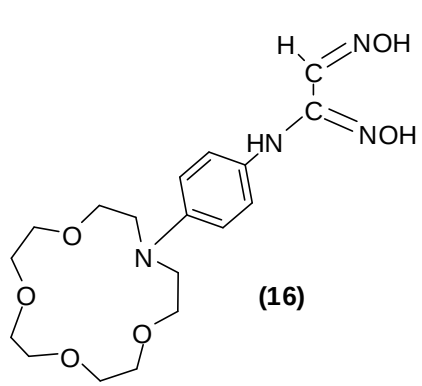
(16)



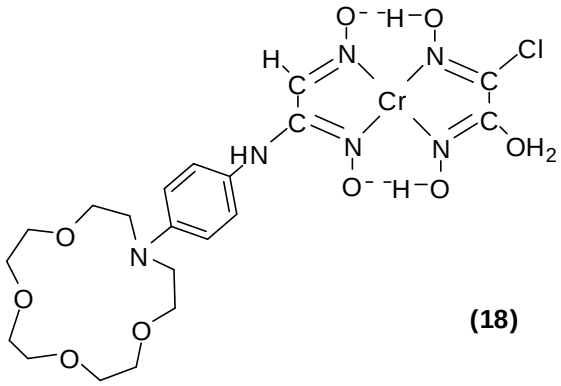
(17)

Proton pikleri, bileşik **(16)** için; NCH_2CH_2, NCH2CH_2**,** ve OCH_2CH_2 grubunda 3.40-3.60 ppm olarak, Ar-H grubunda 6.22-6.80 ppm olarak, N-H grubunda 7.48, ppm, C-H grubunda 7.35 ppm, O-H grubunda 10.40 ve 11.30 ppm pikler gözlenmiştir.

Bileşik **(17)** Fe(III) kompleksi olduğundan H-NMR Spektrumu alınamadı. Diğer yöntemler ile yapı tayin edildi.



(16)

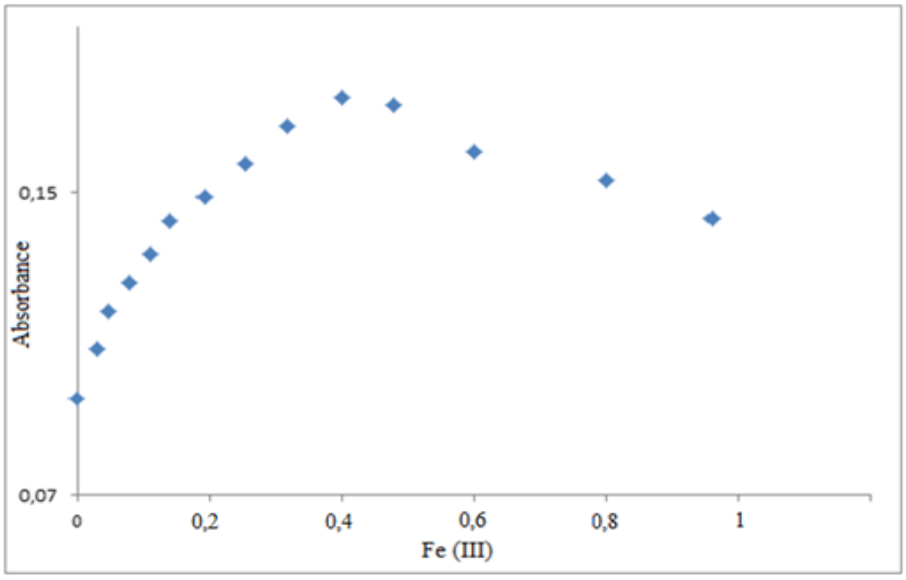


(18)

Proton pikleri, bileşik **(16)** için; NCH_2CH_2, NCH2CH_2**,** ve OCH_2CH_2 grubunda 3.40-3.60 ppm olarak, Ar-H grubunda 6.22-6.80 ppm olarak, N-H grubunda 7.48, ppm, C-H grubunda 7.35 ppm, O-H grubunda 10.40 ve 11.30 ppm pikler gözlenmiştir. Bileşik **(18)** Cr(III) kompleksi olduğundan H-NMR Spektrumu alınamadı. Diğer yöntemler ile yapı tayin edildi.

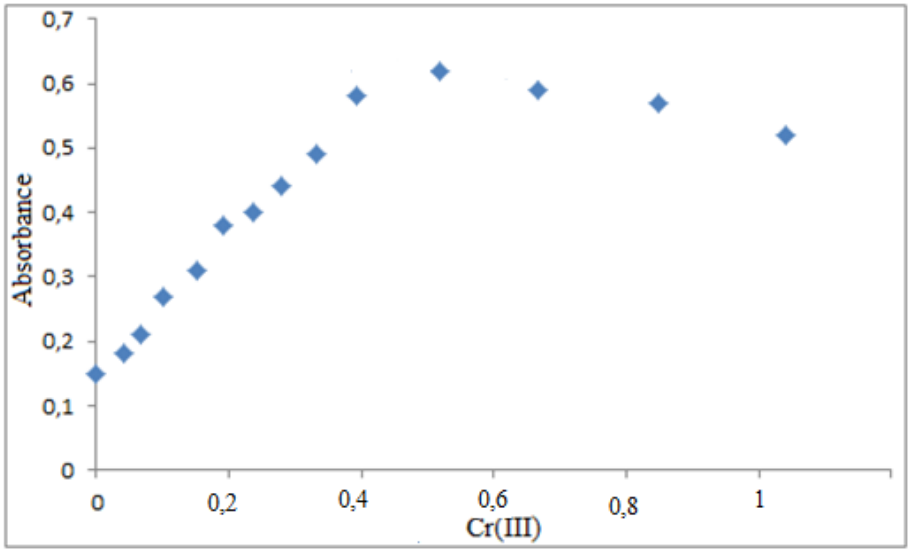
5.3. Spektroskopik çalışmalar

Komplekslerin, kompleks stokiyometrisi Job metoduyla tayin edildi. Elde edilen veriler ışığında Fe(III) ve Cr(III) metallerinin ligandlara bağlanmaları grafikten yorumlandı.



Grafik 1 : Fe (III) kompleksinin metal-ligand oran grafiği

Fe(III) metalinin metal-ligand bağlanma oranı Job yöntemi ile 1:2 olarak tayin edildi. Buradan anlaşılan sonuçla Fe(III) liganda iki taraflı olarak bağlanmıştır. Kompleks yapının aydınlatılmasında metal-ligand bağlanma oranı doğrular nitelikte oldu.



Grafik 2 : Cr (III) kompleksinin metal-ligand oran grafiği

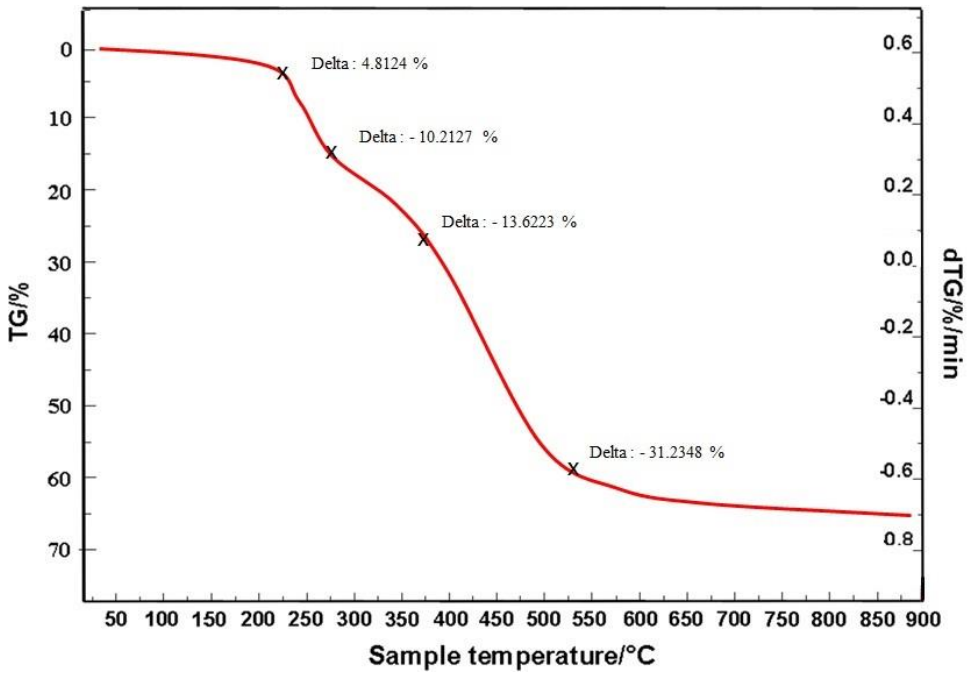
Cr(III) metalinin metal-ligand bağlanma oranı Job yöntemi ile 1:1 olarak tayin edildi. Buradan anlaşılan sonuçla Cr(III) liganda tek taraflı bağlanmaktadır. Kompleks yapının aydınlatılmasında metal-ligand bağlanma oranı doğrular nitelikte oldu.

5.4. Manyetiklik sonuçları

Komplesklerin manyetik özellikleri incelendi. teorik ve hesaplanan manyetik değerler karşılaştırıldı.

Teorik olarak Fe(III) kompleksi için manyetiklik değeri 5,47 olarak hesaplandı. Denel olarak bu değer 5,38 olarak ölçüldü. Teorik olarak Cr(III) kompleksi için manyetiklik değeri ise 3,46 olarak hesaplandı. Denel olarak bu değer 3,35 olarak ölçüldü.

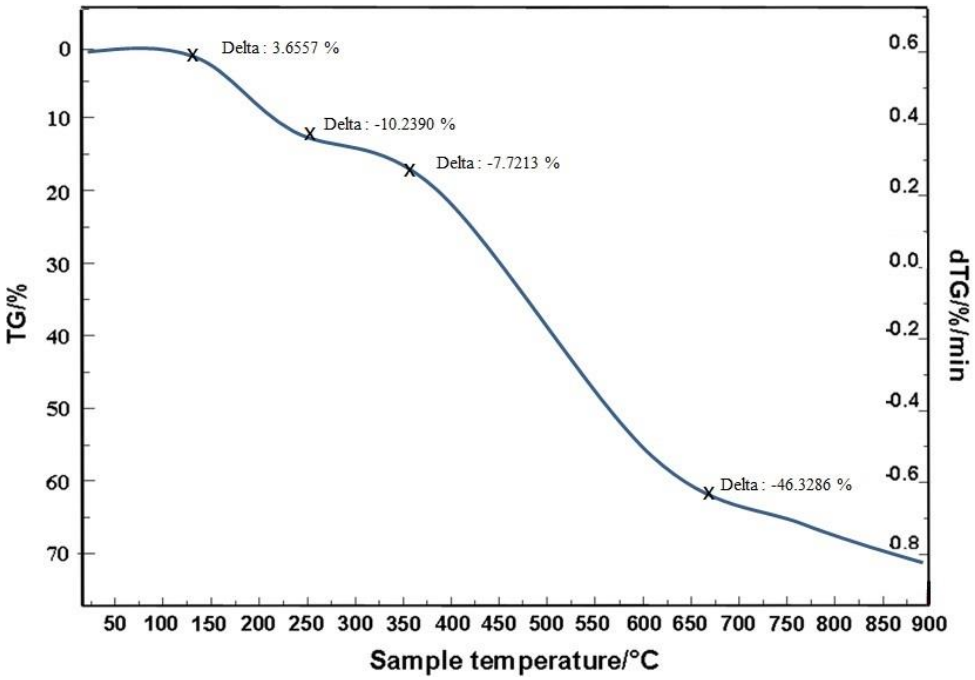
5.5. TGA Grafikleri



Diyagram 1 : Fe (III) kompleksinin TGA grafiği

Bileşik **(17)**' nin TGA-DTG diyagramına bakıldığında, muhtemel bozunmanın basamakları aşağıdaki basamaklara göre olduğu düşünülmektedir. İlk basamakta 150 ^{o}C 'de H_2O bozunarak ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %2 civarında

gerçekleşmiştir. İkinci basamakta yapının bağlı olduğu aza crown kısmı 300 ^{o}C civarında gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağı ise 520-530 ^{o}C aralığında yapının büyük kısmının bozunduğu düşünülmektedir.



Diyagram 2 : Cr (III) kompleksinin TGA grafiği

Bileşik **(18)**' nin TGA-DTG diyagramına bakıldığında, muhtemel bozunmanın basamakları aşağıdaki basamaklara göre olduğu düşünülmektedir. İlk basamakta 130 ^{o}C 'de H_2O bozunarak ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %3 civarında gerçekleşmiştir. İkinci basamakta yapının bağlı olduğu aza crown kısmı 260 ^{o}C civarında gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağı ise 660-680 ^{o}C aralığında yapının büyük kısmının bozunduğu düşünülmektedir.

5.6. Öneriler

Bu çalışmamızda aza crown ve oksim bileşiklerine metal komplekslerinin bağlanması incelendi. Bu çalışma dikkate alınarak aza crown ve oksim içeren farklı bileşikler bu metodlarla hazırlanabilir. Uygulama alanları genişletilebilir. Farklı yapı aydınlatma yöntemleri kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Adenier, A., Chehimi, M.M., Gallardo, I., Pinson, J., Vila, N., 2004, Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces, Langmuir, 20, 8243-8253.

Akiba, K., Freisher, H. 1982 The Role of the Solvent in Equilibrum and Kinetic Aspect of Metal Chelate Extractions. Analytica Chimica Acta, 136, 329.

Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J Savéant, J.M., 1997, Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts, Journal of American Chemical Society, 119, 201-207.

Avecilla, F., De Blas, A., Esteban, D., Plates-Iglesias, C. and Rodriguez-Blas, T. 2003.Synthesis and Structural Characterization of Lead (II) Isothiociyanate Complexes with Receptors Derived from 1,10-diaza-15-crown-5, Poyhedron, 22, 2709-2717.

Bakır, M., 1999, Electrochemical properties of the first Re(I)–carbonyl compound of di-2 pyridyl ketone.oxime (dpk.oxime), fac-Re(CO)3(dpk.oxime)Cl, in non-aqueous media, Journal of Electroanalytical Chemistry,466, 60-66.

Başaran İ, Yeni Coumarin Crown eterlerin Sentezi ve Kompleksleşme Sabitlerinin Saptanması , Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, 2007

Bekaroğlu,Ö. 1990 Sübstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı,2 (1), 41-50.

Bilgin A., Ertem B., Dinç, F.A., Gök, Y., Karslıoğlu,S., 2006, Synthesis, characterization and extraction studies of a new vic-dioxime and its complexes containing bis(diazacrown ether) moieties, Polyhedron, 25, 3165–3172.

Bogdanov, A. A., Kolonistova, M. O., Moroshkina ,E. B., Sedova, O. B. and Urusova T. A. 2009. Effects of the nature of counterions in solution on interactions of phenoxazones, xanthones and carbazoles containing benzo-crown groups with DNA, Journal of Structural Chemistry. Vol. 50, No. 5, pp. 989-995.

Bond, A. H. and Rogers, R. D. 1998.Synthesis and X-ray Crystallographic Characterization of [Cd(NO3)(15-crown-5)] and [Cd(NO3)(18-crown-6)], Journal of Chemical Crystallography, 28, 521-527.

Bordwell, F.G., Ji, G.Z. 1992 Equilibrium Acidities and Homolytic Bonds Dissociation Energies of the H-O Bonds in Oximes and Amidoximes. J. Org- Chem., 57, 3019.

Britzinger, H., Titzmann, R. 1952 Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime Ber., 85, 345.

Calligaro, M., 1983 Solvent Extraction of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Zinc(II) and Iron(III) by High Molecular Weight Hydroxyoximes. Polyhedron, 2 (11), 1189.

Candlin, J. P., Taylor, K. A., Thompson, D. T., 1968. Elsevier, Amsterdam, 87.

Chakravorty, A. 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes. Coord. Chem. Rev., 13, 1-46.

Chiou, C.S. and Shih, J.S. 1998. Application of Crown Ethers as Modifiers for The Seperation of Amines by Capillery Electrophoresis, Analytica Chimica Acta, 360, 69-76

Christensen, J.J., J. Am. Chem. Soc., **99**, (1977) 2365

Cragg, P.J., 2005, A practical guide to supramolecular chemistry, John Wiley and Sons, New York, 9-34

Cruickshank, A.C., Tan, E.S.Q., Brooksby, P.A., Downard, A.J., 2007, Are redox probes a useful indicator of film stability? An electrochemical, AFM and XPS study of electrografted amine films on carbon, Electrochemistry Communications,9, 1456–1462.

Demetgül, C., Serin, S., 2008, Synthesis and characterization of a new vic-dioxime derivative of chitosan and its transition metal complexes, Carbohydrate Polymers 72, 506-512.

Deveci, P. Azacrown Sübstitüe Yeni *vic*-Dioksim Ligandları İle Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, S.Ü. Doktora Tezi, 2011

Downard, A.J, 2000, Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes, Electroanalysis, 12(14), 1085-1096.

Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E. 1987 Denel Organik Kimya, A. Ü. Yayınları, Ankara.

Ertaş, M., Koray, R., Bekaroğlu, Ö. 1987 A Novel Dithioferrocenophone with a vic-Dioxime Moiethy in the Bridging Chain. J. Of Organometallic Chem., 319, 197-199.

Goedken, V. L., Peng, S., 1973. J. Coor. Chem. Soc. Chem. Comm., 62.

Gokel, G. W. 1991. Crown Ethers and Cryptands, The Royal Society of Chemistry

Gök, Y. 1981. Yeni α-Dioksimlerin Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.

Gök, Y., Bekaroğlu, Ö. 1981 The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of some New α-Dioximes. Synth. React. İnorg. Met.–Org. Chem., 11, 621-631.

Gökmeşe, E., Gökmeşe, F., Solak, A.O., Bilge, S., Kılıç, Z., 2005, Electrochemical behavior of a crown type polyether: 2,5,8 trioxa-16,20 diazatricyclo[20.4.0.09,14] hexacosa 9,11,13,15,20,22,24,26-octaene, Electroanalysis, 17, 2026-2032.

Grundmann, C., Minş, V., Dean, J. M., Frommeld, H.D. 1965 Dicyan-di-N-Oxyd. Ann. Chem., 687, 191.

Gupta, B.D., Yamuna, R., Mandal, D., 2006, Cobaloximes with mixed dioximes of glyoxime and diphenylglyoxime: synthesis, characterization, CV, X-ray studies, and crystal packing, Organometallics, 25, 706-714.

Güler, E. JOURNAL OF THE CHILEAN CHEMICAL SOCIETY, Volume:54, Issue:2, Pages:163-167, Published: JUN 2009

Güler, E. JOURNAL OF INCLUSION PHENOMENA AND MACROCYCLIC CHEMISTRY, Volume: 63, Issue: 3-4, Pages:233-239, Published: APR 2009

Güler, E. JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY, Volume: 62, Issue: 7, Pages: 1143-1150, Article Number: PII 906621256, Published: 2009

Hanes, Jr., Jang, C. L., Richard, A.B., Robert, E., Pakla, A. and Sheryl, N.I. 2010. Preparation of benzo- and polybenzo crown ethers by macrocyclization reactions, ARKIVOC, (vii), 238-248.

Hüseyinzade, A., İrez, G. 1990 Bazı Aminoglioksimlerin Ka Sabitlerinin Tayini. S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, 10, 16.

Izatt, R.M., Lamb, J.D., Maas, G.E., Asay, R.E., Bradshaw, J.S., and

İrez, G., Bekaroğlu, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of some New Substituted Amino and Diaminoglyoxime. Synth.React. İnorg. Met.-Org. Chem., 13(6), 781.

Jane, Y.S. and Shih J.S. 1994. Crown Ether Phase-Transfer Catalysts for Polymerization of Phenylacetylene, Journal of Molecular Catalysis, 89, 29-40.

Kahr, K., & Berther, C. (1960). Katalytische Oxydation von primären Aminen zu Oximen mit Wasserstoffperoxyd. *Chemische Berichte*, *93*(1), 132-136.

Kantekin, H., Hasançebi, Ö., Abbasoğlu, R., Gök, Y., 2001, Synthesis and characterization of a novel (E,E)-dioxime and its monoand heterotrinuclear complexes containing a 21-membered trioxadithiadiaza macrocycle, New Journal of Chemistry, 25, 879-886.

Kantekin, H., Ocak, Ü., Gök, Y., Alp, H., 2002, Synthesis and characterization of new (E,E)-dioxime and its homo and heterotrinuclear complexes containing dioxadithiadiazamacrobicycle moiety, Polyhedron, 21, 1865-1870.

Karapınar, E., 2005, Synthesis and characterization of a new (E,E)-dioxime and its homonuclear complexes, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 53, 171-175.

Karapınar, E, Özcan, E., 2003, Synthesis of N'-[4'-benzo(15-crown-5)]-4-tolylaminoglyoxime and N'-[4'-benzo(15-crown-5)]-4- chlorophenylaminoglyoxime and their complexes with copper (II), nickel (II) and cobalt (II), Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 47, 59- 63.

Karataş, İ., Uçan, H.İ. 1998 The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(Phenylglyoxime) and their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II). Synth. React. İnorg. Met-Org.Chem., 28, 383-391.

Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., Bedük, A.D., 1991, The Synthesis of some new bis(1,2-dioximes) and their polymeric metal complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal–Organic and Nano Metal Chemistry*, 21, 1031.

Keeney, M.E., Asare, K.O. 1984 Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. Coordination Chemistry Reviews, 59, 141.

Koçak, M., Bekaroğlu, Ö. 1984 Synthesis of Ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(III), Cadmium(II), and Uranyl(VI). Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem, 14(5), 689.

Kuse, S., Motomizu, S., Töe, K. 1974 O-Diketonedioxime Compounds as Analytical Reagents for the Spectrophotometric Determination of Nickel. Analytica Chimica Acta, 70, 65.

Lu, X.X., Qin, S.Y., Zhou, Z.Y., Yam, V.W.W., 2003, Synthesis, structure, and ionbinding studies of cobalt(II) complexes with aza-crown substituted salicylaldimine schiff base ligand, Inorganic Chimica Acta, 346, 49-56.

Meyer, R.J., Erich Pietsch, E.H., Kotowski, A. 1969 Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie, Nickel. Teil C Lieferung, 2, 57.

Moller, C.R., 1966. Chemistry of Organic Compounds, 3rd. Edition, Philadelphia, W. B. Sounders Company.

Mortimer, R.J., Weightman, J.S., 1996, Electrochemical studies of N-phenylaza- 15-crown-5, Journal of Electroanalytical Chemistry, 418, 1-7.

Nesmeyanov, A.N., Nesmeyanov, N.A. 1974. Fundamentals of Organic Chemistry, 2, Moscow 166.

Papafil, M. A., Kleinstein, A., Macovei, A. 1956 The Colometric Determination of Copper with Diphenyl-di-O-Tolyl-Oxsomidine. Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Lasi, Sect., I (N. S.), 2, 241-250.

Pedersen, C.J., J. Am. Chem. Soc., **89**, (1967) 7017

Peng, S., Gordon, G.C., Goedken, L. 1978 Template Condensation; Metal-İon Directed Synthesis of Macrocyolic Complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehyde or Ketons. İnorg. Chem., 13, 666-682.

Radi, R. S., Qamhieh, A. 1988 5,5-Dimethyl-1,2,3-Cyclohexanetrion-1,2-Dioxime-3-Thiosemicarbazone as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nickel and Copper. Spectroscopy Letters, 21 (7), 541.

Schrauzer, G.N., Windgassen, R. J. 1987 On Hydroxyalkyl-Cobaltoximes and their Mechanism of Acomamide Dependent Diol Dehdrase. J. Chem. Soc., 89, 143-147.

Serin, S. 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5 bis (Hyroksiamino) 1,2,4,5 Tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora Tezi, K.Ü. Trabzon.

Serin, S., Bekaroğlu, Ö. 1983 Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino)-İmidazoline. Z. Andrg. Allg. Chem., 496, 197.

Silverstein, R. M., Bassler, G. C., & Morrill, T. C. (1981). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons.

Smith, P.A.S. 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, 2, New York, Benjamin, 29.

Şahin D, 4',5'-Bis(Bromometil)Benzo-15-Crown-5 Çıkış Bileşiği İle Yeni Crown Eter Ligand ve Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Ankara Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 2011

Tan, N., Bekaroğlu, Ö. 1983 Synthesis of some Organometalic Compounds of 1, 2-Acenphthylenedionedioxime and Comparison with B12 Model Compounds. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (6), 667.

Tüzün, C. 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı, S. 331, Palme Yayıncılık, Ankara.

Vladimirova, M.P., Simova, S.D., Stanoeva, E.R., Mitewa, M.I., 2001, Synthesis and spectroscopic properties of new schiff bases containing the N-phenylaza-15- crown-5 moiety, Dyes and Pigments, 50, 157-162.

Yardımcı D, 4’-Fromilbenzo-15-Taç-5 Türevlerinin ve Komplekslerinin Sentezi, Ankara Üniversitesi Yüksek Lisans tezi. 2007

EKLER

EK-1 IR Spektrumları

Bileşik **(3)**'ün IR Spektrumu

Bileşik **(5)**'in IR Spektrumu

Bileşik **(8)**'in IR Spektrumu

Bileşik **(10)**'un IR Spektrumu

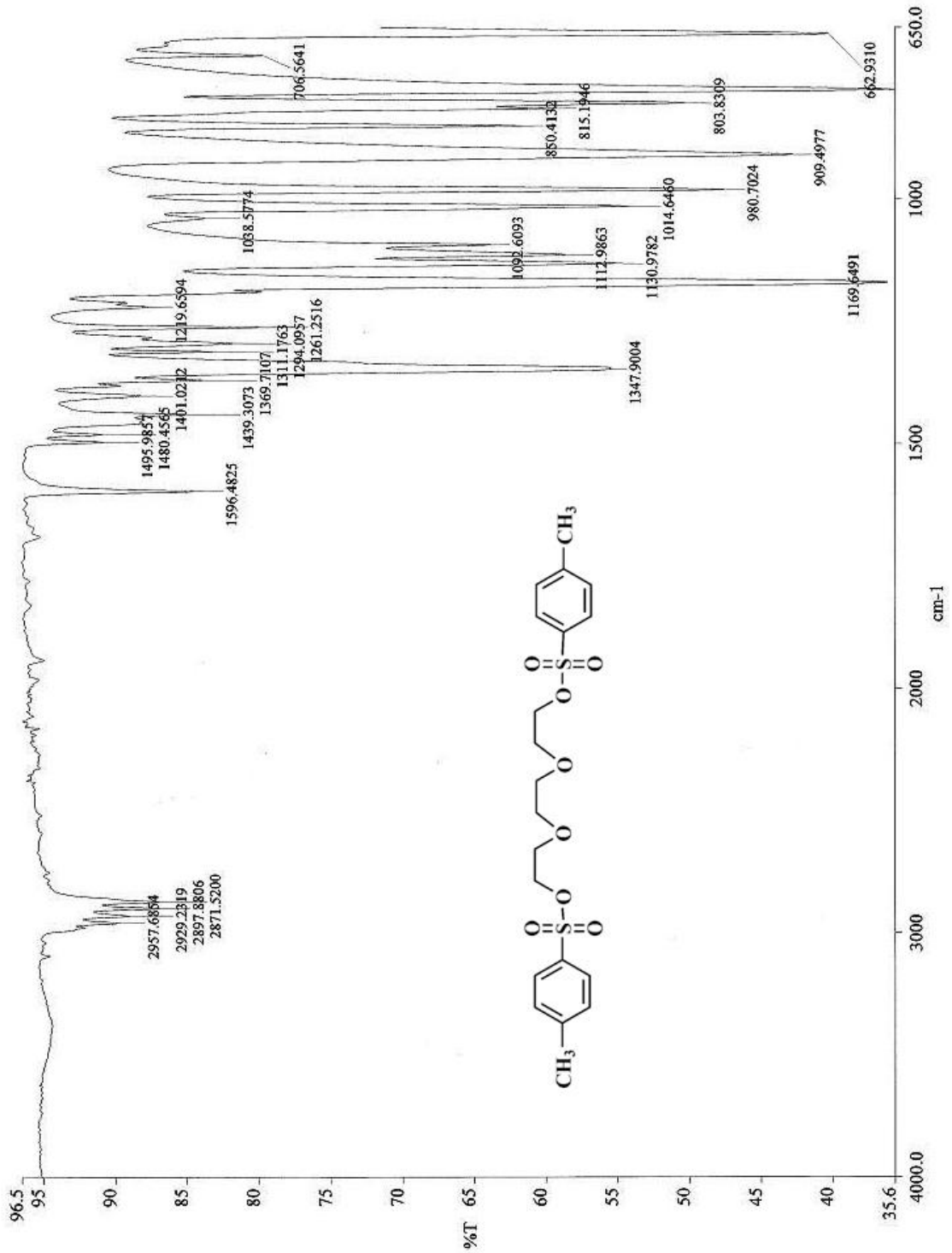
Bileşik **(12)**'nin IR Spektrumu

Bileşik **(16)**'nın IR Spektrumu

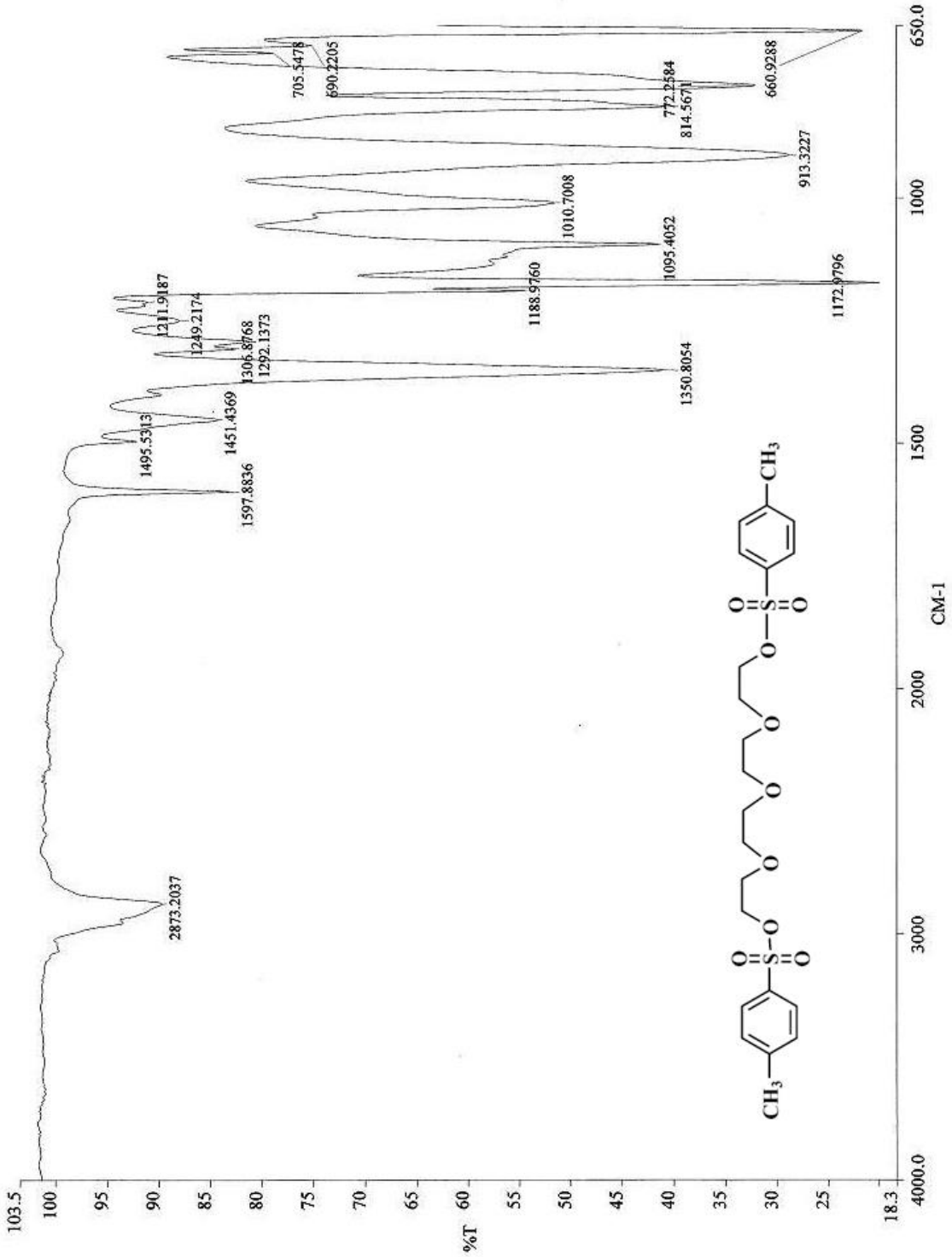
Bileşik **(17)**'nin IR Spektrumu

Bileşik **(18)**'in IR Spektrumu

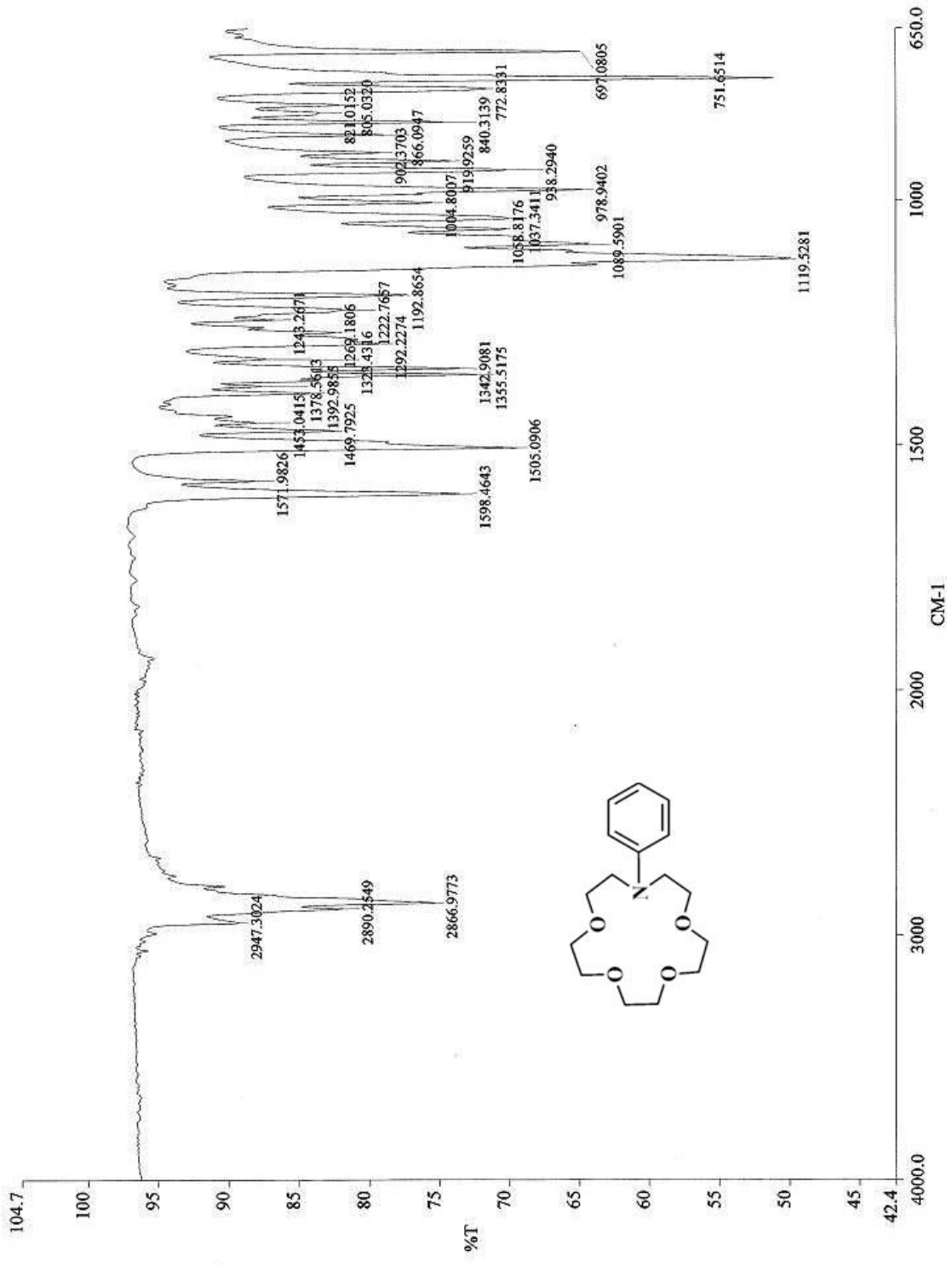
Bileşik **(3)**'ün IR Spektrumu



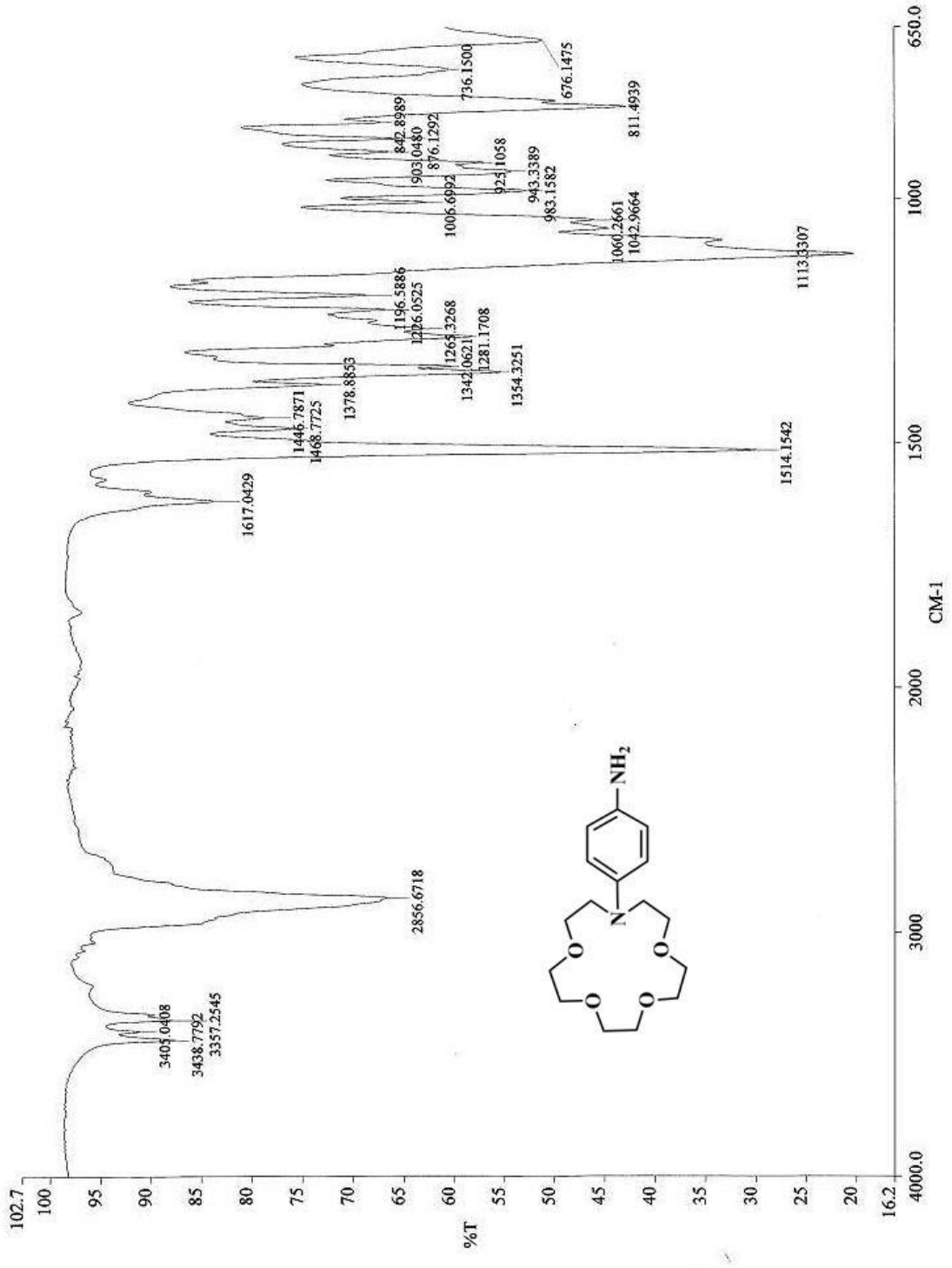
Bileşik **(5)**'in IR Spektrumu



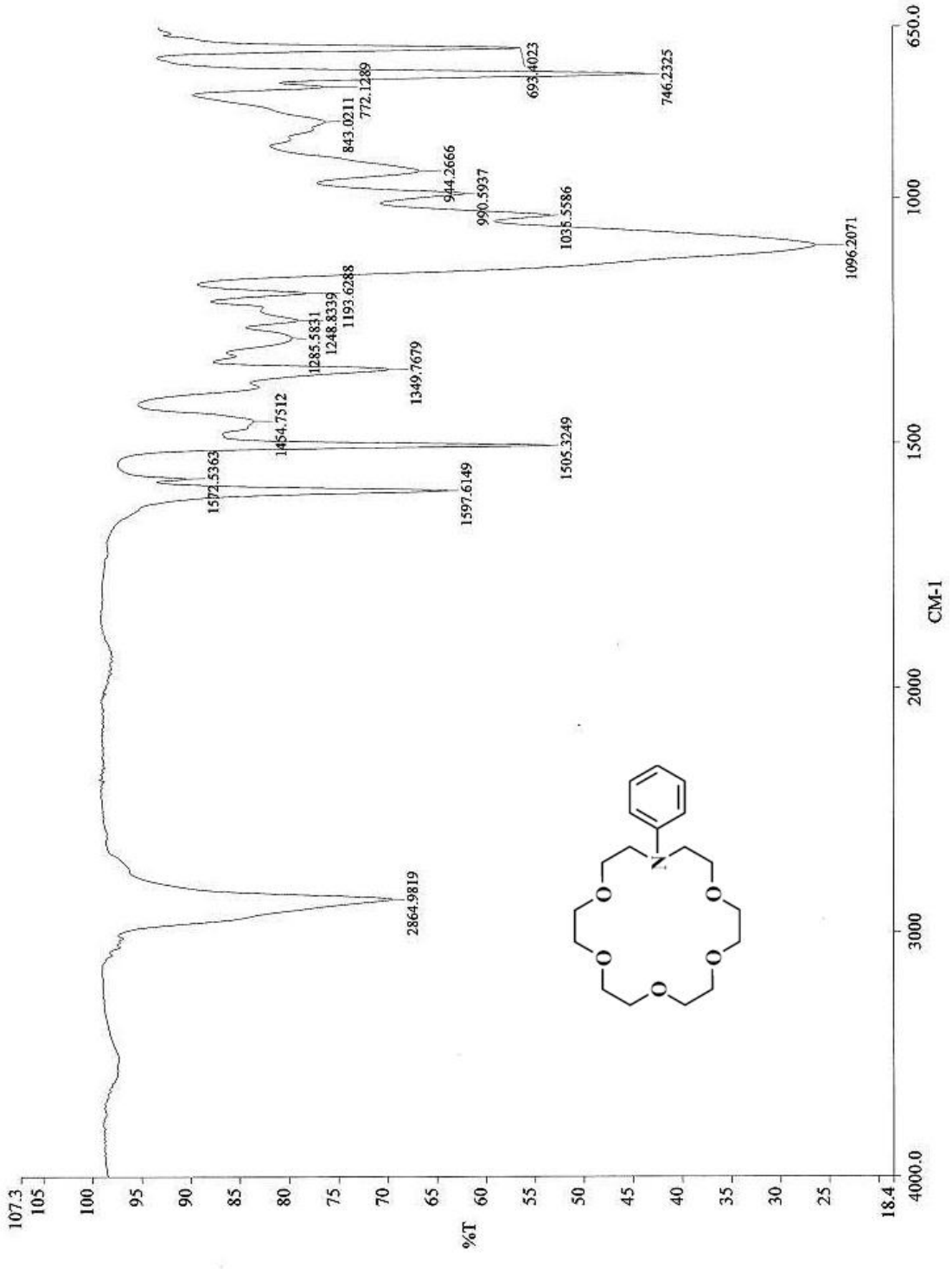
Bileşik **(8)**'in IR Spektrumu



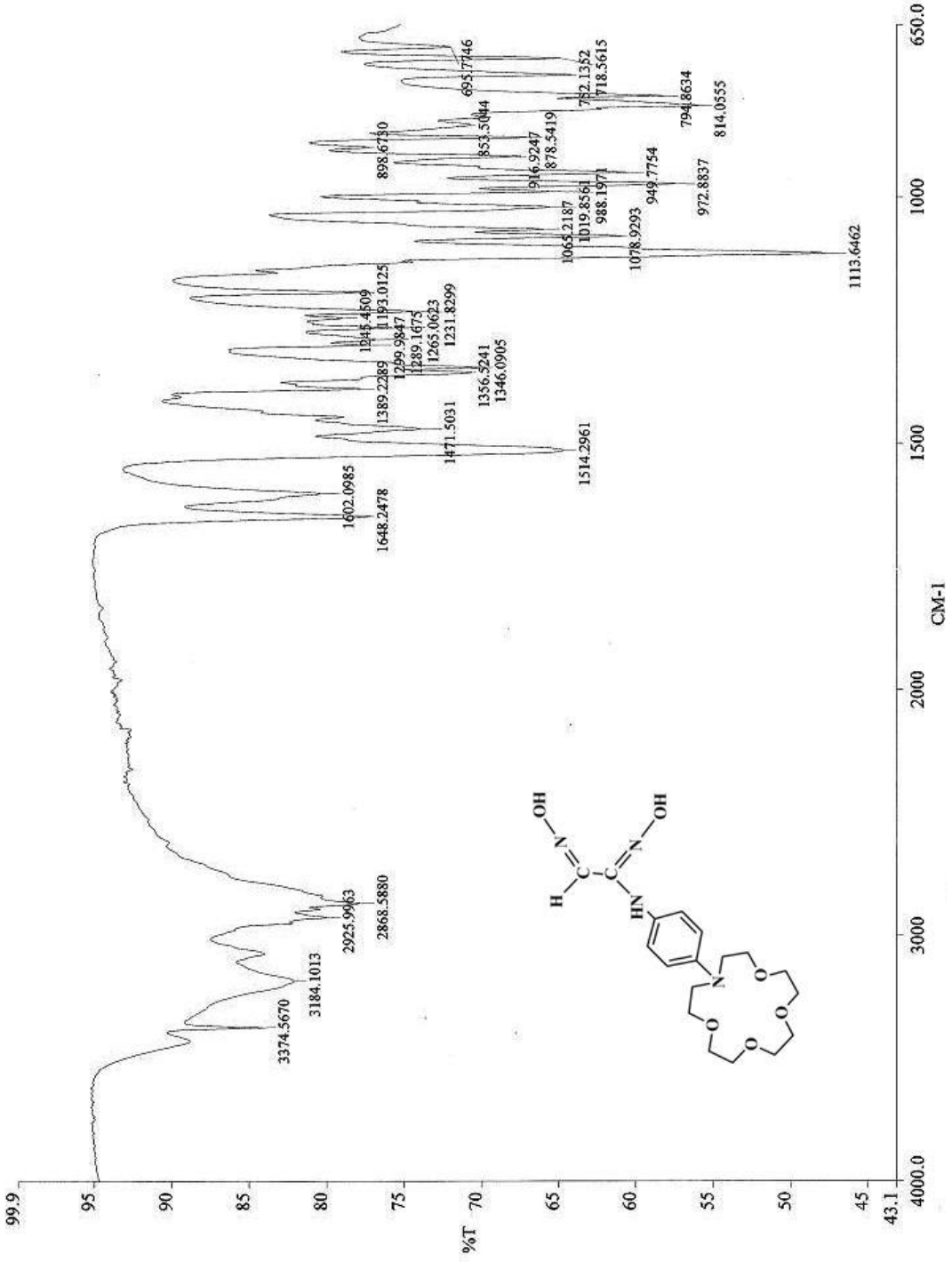
Bileşik **(10)**'un IR Spektrumu



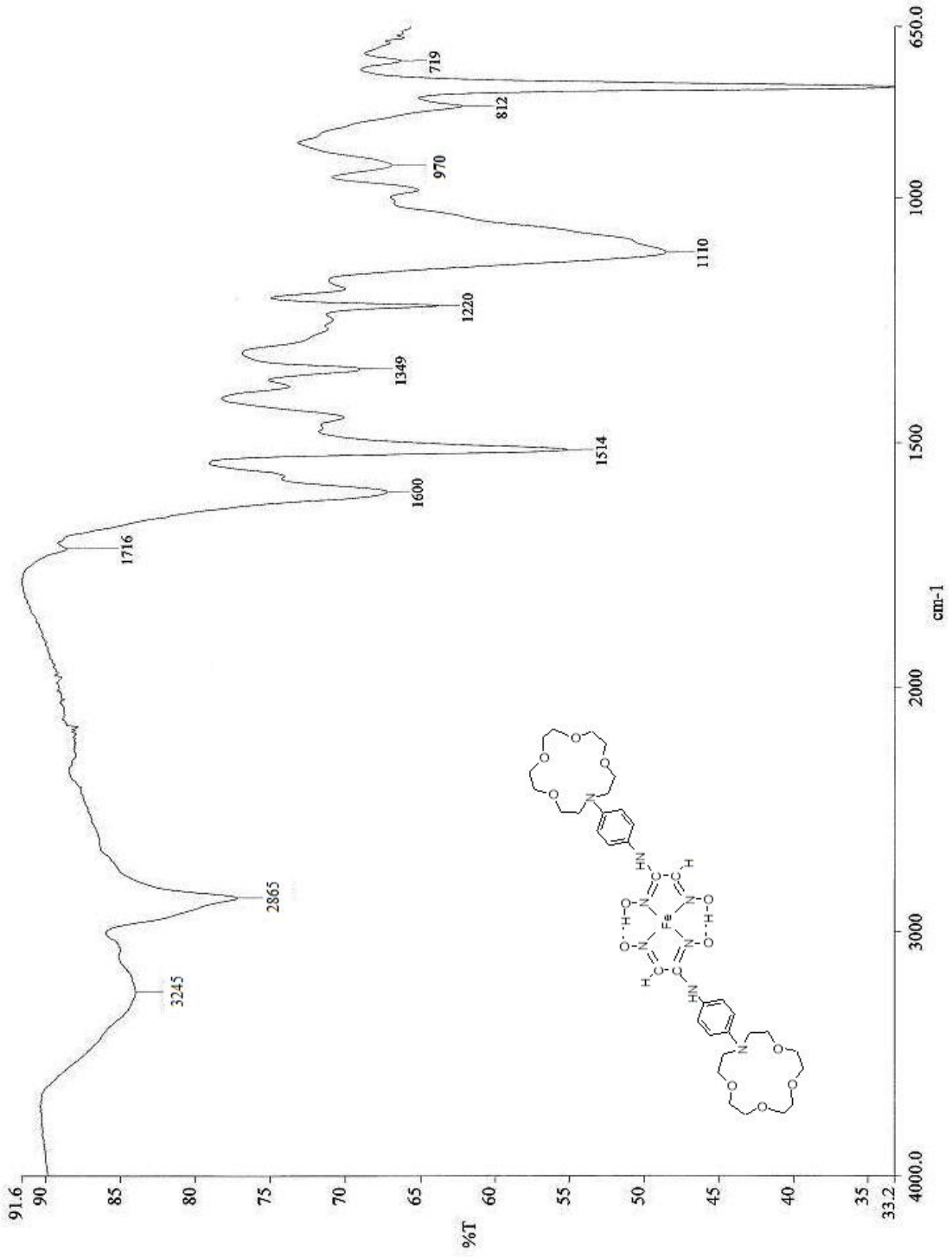
Bileşik **(12)**'nin IR Spektrumu



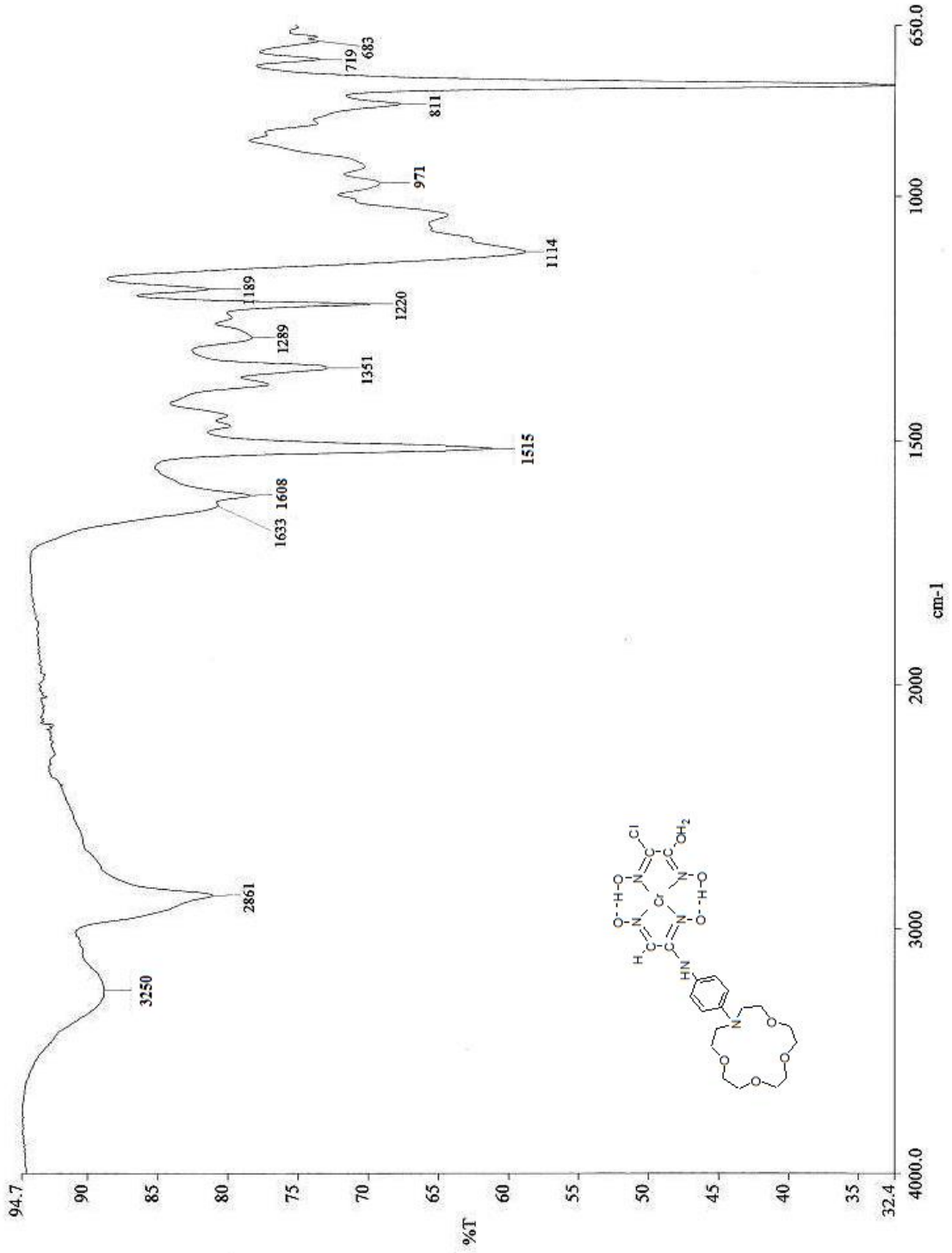
Bileşik **(16)**'nın IR Spektrumu



Bileşik **(17)**'nin IR Spektrumu



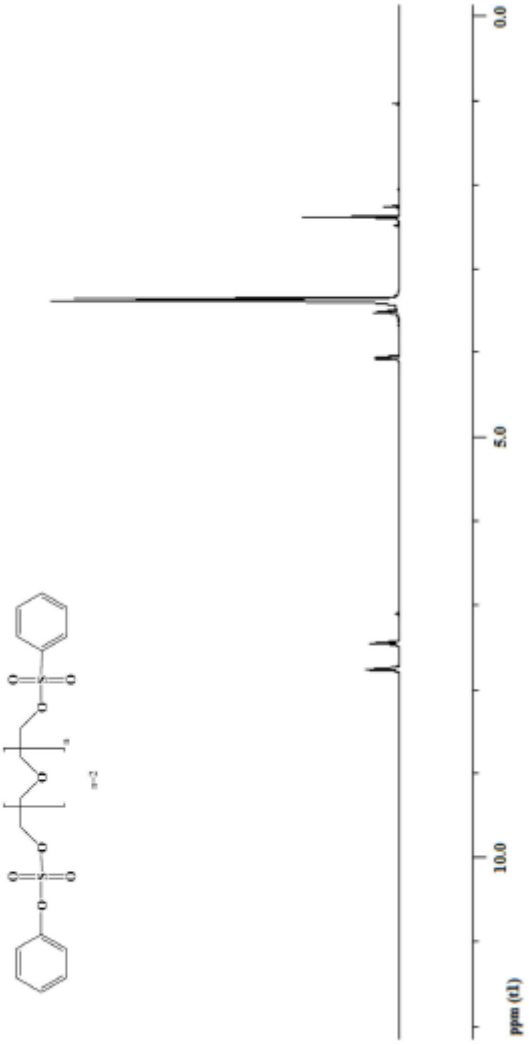
Bileşik **(18)**'in IR Spektrumu



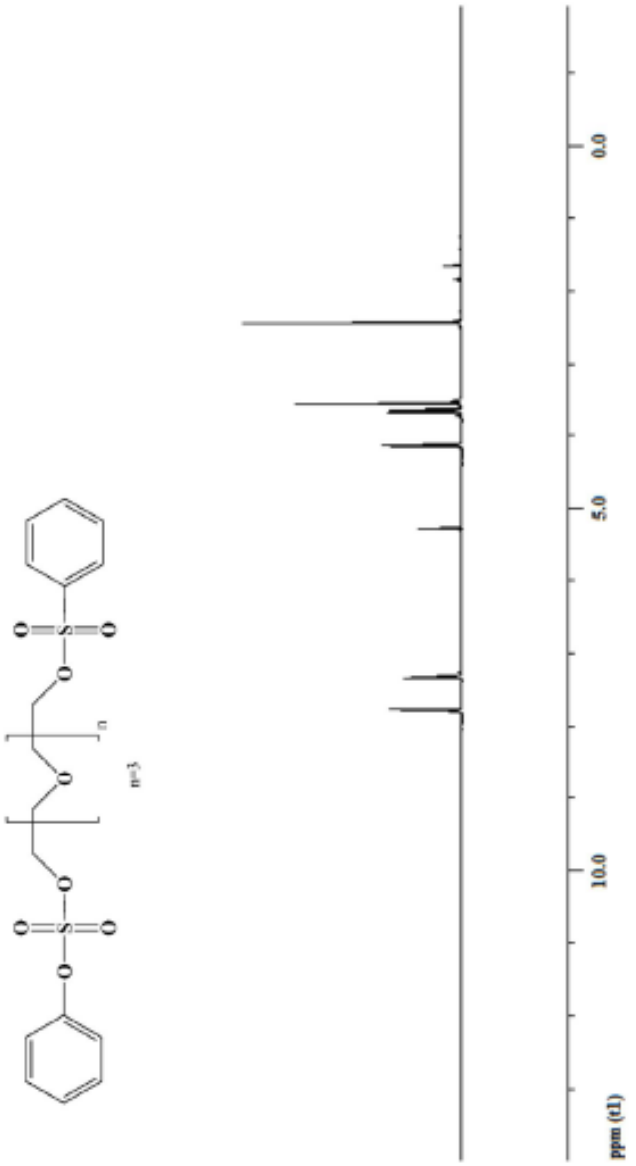
EK-2 Spektrumları

Bileşik **(3)**'ün ^{1}H NMR Spektrumu
Bileşik **(5)**'in ^{1}H NMR Spektrumu
Bileşik **(8)**'in ^{1}H NMR Spektrumu
Bileşik **(10)**'un ^{1}H NMR Spektrumu
Bileşik **(16)**'nın ^{1}H NMR Spektrumu

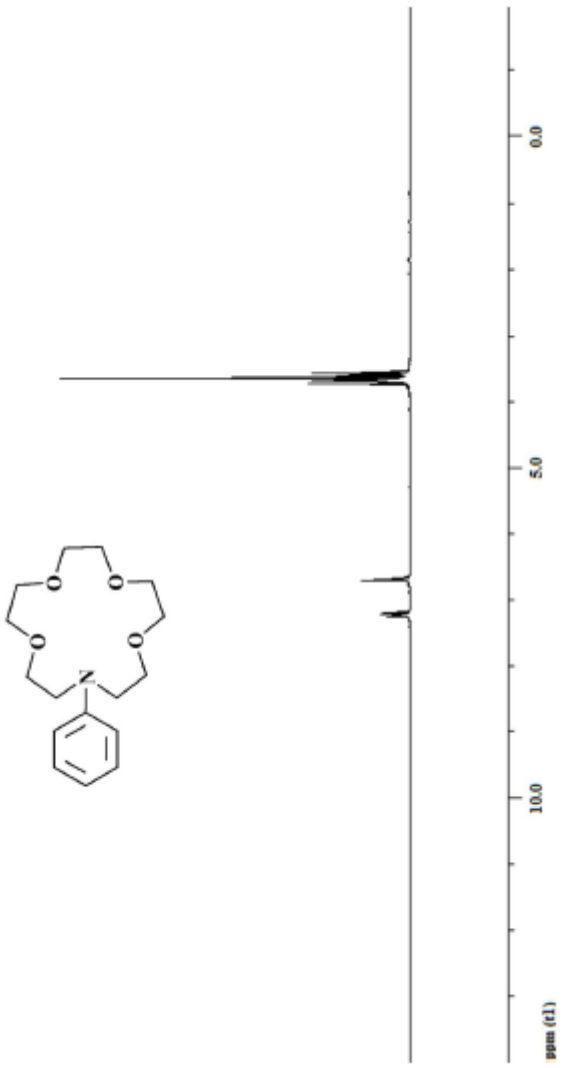
Bileşik **(3)**'ün ^{1}H NMR spektrumu



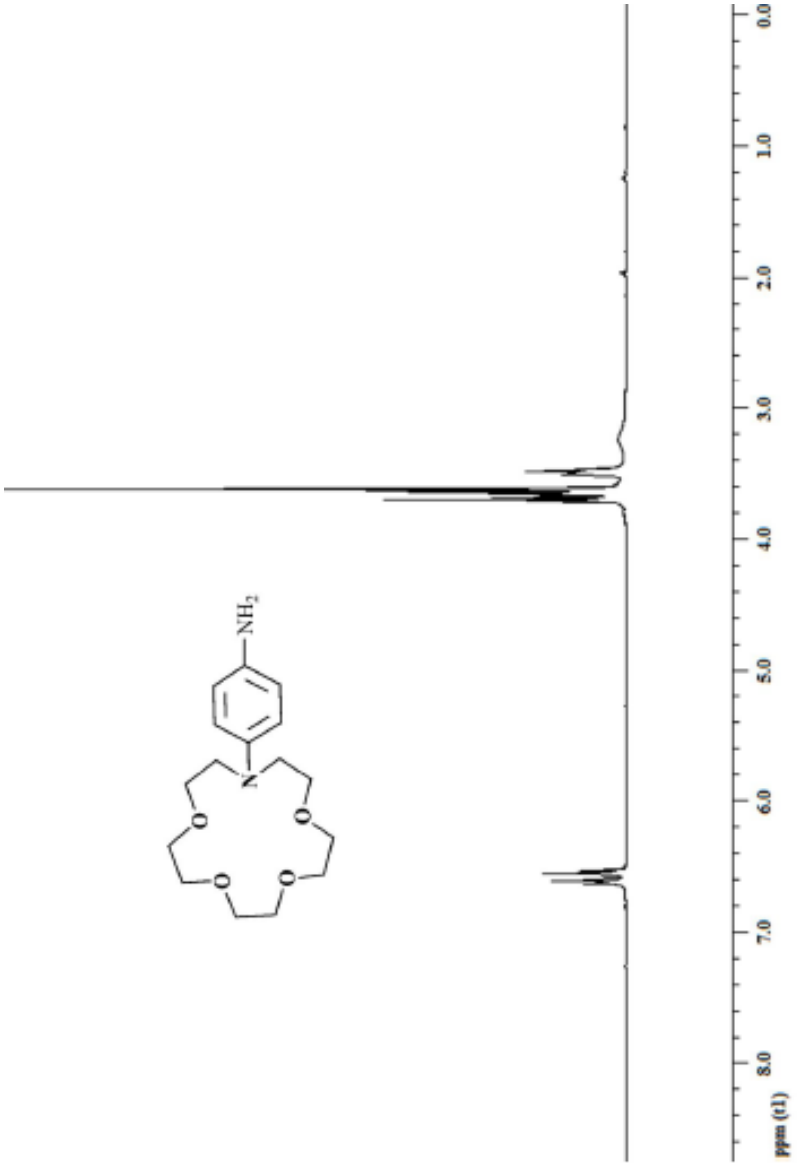
Bileşik **(5)**'in ^{1}H NMR spektrumu



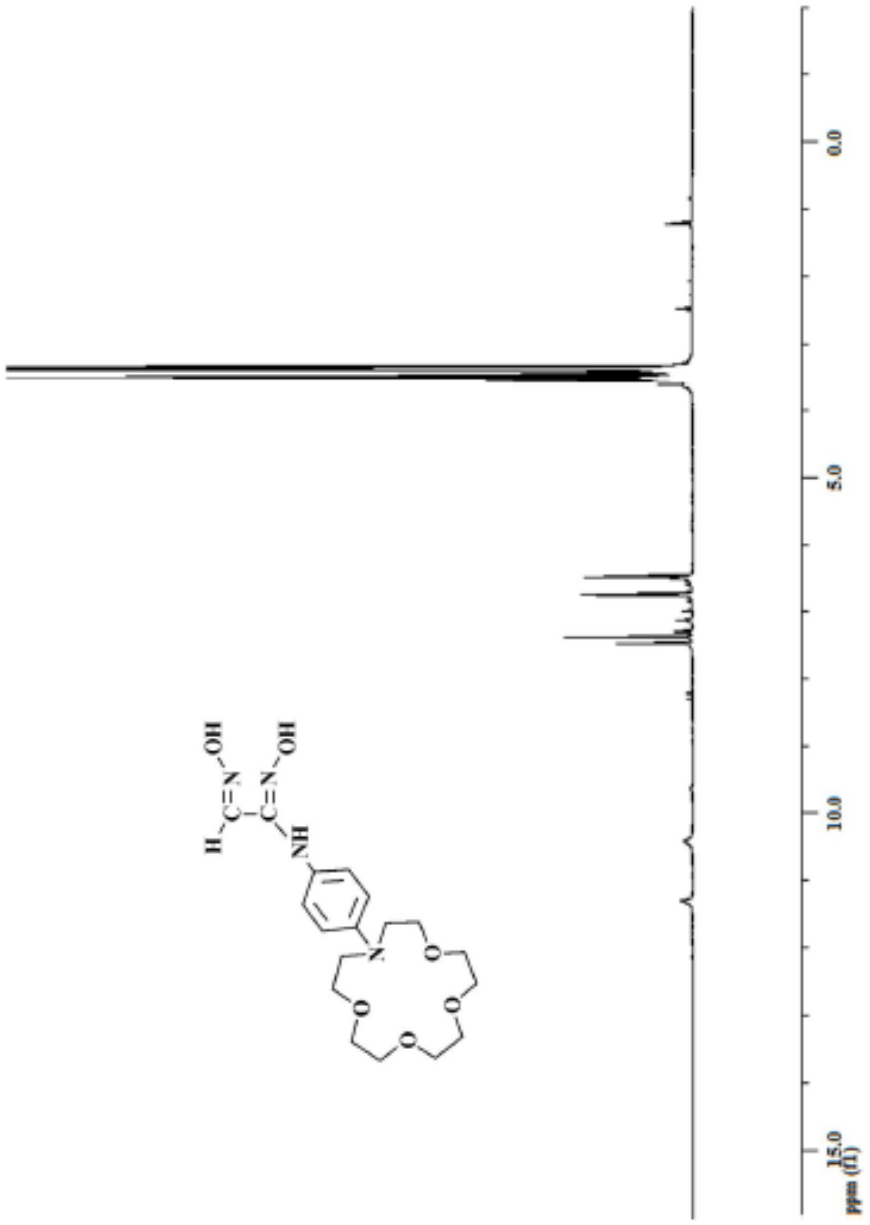
Bileşik **(8)**'in ^{1}H NMR spektrumu



Bileşik **(10)**'un ^{1}H NMR spektrumu



Bileşik **(16)**'nın ^{1}H NMR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Mustafa DURAN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Sivas – 1988
Telefon	**:**	05073918482
Faks	**:**	
e-mail	**:**	mustafaduran06@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Selahattin Akbilek Lisesi, Sincan, Ankara**	**2005**
Üniversite	:	**Adnan Menderes Üniversitesi, Merkez, Aydın**	**2011**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2014**
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI : Anorganik Kimya, İş Sağlığı ve Güvenliği

YABANCI DİLLER : İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR