



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALİKS[4]PİROL GRUBU TAŞIYAN *vic*-DİOKSİM LİGANDININ ve GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ;SPEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SONER BEREKET

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Nisan-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KALİKS[4]PİROL GRUBU TAŞIYAN *vic*-DİOKSİM LİGANDININ ve GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ; SPEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Soner BEREKET

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Yıl,2012 Sayfa 74

Jüri

Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
Doç. Dr. Ahmet COŞKUN

Bu çalışmada, 4-aminofenilkaliks[4]pirol, benziloksikarbonil-p-aminoasetofenon ve benziloksikarbonilkaliks[4]pirol ve metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, ^{1}H-NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Anyonik sensörler, Kaliks[4]pirol, Kondenzasyon Reaksiyonu, Makrosiklik Bileşikler

ABSTRACT

MS THESIS

INVOLVING CALIX[4]PYYROLE OF *vic*-DIOXIME LIGAND AND METAL COMPLEXES SYNTHESIS;SPECTROSCOPIC STUDIED

Soner BEREKET

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Year,2012 Pages 74

Jury

Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
Doç. Dr. Ahmet COŞKUN

In this study, 4-aminophenylcalix[4]pyrrole, benzyloxycarbonyl-p-aminoacetofenon and benzyloxycarbonilcalix[4]pyrrole and metal complexes were synthesized. Structure of these compounds were identified by using IR, ^{1}H-NMR spectra.

Keywords: Anionic sensors, Calix[4]pyrrole, Condensation Reaction, Macrocyclic Compounds

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımda benden desteğini hiç esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Emine ÖZCAN'a;

Deneysel çalışmalarda bana yol gösteren ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili hocalarım Ar.Gör. Bilge TANER ve Ar. Gör. Pervin Deveci'ye;

Tezimi hazırlarken bana sürekli destekte bulunan ve manevi olarak hep yanımda olan sevgili arkadaşlarım Asuman UÇAR ve Mükerrem FINDIK'a

Hayatım boyunca hep yanımda olan, maddi ve manevi olarak desteğini hiç esirgemeyen aileme;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Soner BEREKET
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... İİİ

ABSTRACT ..... İV

ÖNSÖZ V

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... Vİİİ

1.GİRİŞ 1

1.1. OKSİMLER VE ÖZELLİKLERİ 1

1.1.1. OKSİMLERİN ELDE EDİLİŞ METOTLARI 10
1.1.1.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan 10
1.1.1.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan 10
1.1.1.3. Primer aminlerin yükseltgenmesinden 10
1.1.1.4. Nitrosolama yolu ile 10
1.1.1.5. Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan 11
1.1.1.6. Nitriloksit ve disiyandioksit katılmasıyla 11
1.1.1.7. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden 12

1.1.2 OKSİMLERİN REAKSİYONLARI 13
1.1.2.1. Asitlerin Etkisi 13
1.1.2.2 Isı ve Işık Etkisi 14
1.1.2.3 Oksimlerin İndirgenmesi 14
1.1.2.4 Oksimlerin Yükseltgenmesi 15
1.1.2.5 Beckman çevrimi 15
1.1.2.6 Oksimlerin Klorlanması 16
1.1.2.7. Oksimlerin Diazonyum Kenetleme Reaksiyonu 20

1.1.3 OKSİMLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ 20
1.1.3.1 UV-VIS Özellikleri 20
1.1.3.2 Infrared (IR) Özellikleri 21
1.1.3.3 ^{1}H NMR Özellikleri 22

1.1.4. OKSİMLERİN KOMPLEKSLERİ 22

1.1.5 OKSİMLERİN KULLANIM ALANI 27

1.2. KALİKS[4]PİROLLER 28

1.2.1 KALİKS[4]PİROLLERİN MOLEKÜL YAPISI 29

1.2.2 KALİKS[4]PİROLLERİN SENTEZİ 33

1.2.3 KALİKS[4]PİROLLERİN MODİFİKASYONU..... 38

1.2.4 KALİKS[4]PİROL VE TÜREVİ BİLEŞİKLERİN UYGULAMA ALANLARI 42

1.2.4.1 KALİKS[4]PİROL KAPLI OPTİK SENSÖRLER 42

1.2.4.2 KALİKS[4]PİROL KAPLI ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLER..... 44

1.2.4.3 KALİKS[4]PİROL KAPLI HPLC DESTEKLERİ..... 44
2.1. Çalışmanın Amacı..... 46
2.2. Literatür Özetleri..... 46

3. MATERYAL VE METOD 50
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 50
3.2. Kullanılan Aletler..... 50
3.3. Yöntem..... 50
3.3.1. 4-aminofenilkaliks[4]pirol Sentez Yöntemi 50

4.DENEYSEL KISIM..... 53
4.1.Benziloksikarbonil-p-aminoasetofenon Sentezi..... 53
4.2. Benziloksikarbonilkaliks[4]pirol Sentezi..... 53
4.3. 4-aminofenilkaliks[4]pirol Sentezi 54
4.4. Klor-amphi-Glioksim Sentezi 54
4.5. Anti-klorglioksim Sentezi 55
4.6. Ni(II) Kompleksinin Sentezi 55
4.7. Cu(II) Kompleksinin Sentezi..... 55
4.8. Co(II) Kompleksinin Sentezi..... 56

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 57
5.1. Spektral Analiz Yorumları 57
5.2. ^{1}H-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar 57

6. KAYNAKLAR..... 59

EKLER 67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

g Gram

mL Mililitre

NMR Nükleer Manyetik Rezonans

IR Infrared Spektroskopi

1.GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri merkezde bir atom veya iyon içeren (genellikle metal) ve değişik molekül gruplarının bu metali çevrelediği bileşiklerdir. Bu kompleks bileşikler çözeltide bile yapılarını muhafaza ederler ve yalnızca kısmi bir parçalanma meydana gelir. Kompleks, merkez atomuna ve koordine olan grupların taşıdıkları yüklere bağlı olarak nötral veya iyonik (katyon veya anyon) şeklinde olabilir. Merkez atom genellikle pozitif yüklü geçiş metalleridir. Ligantlar ise anyonik veya molekülerdir ve üzerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulundururlar. Ligantlar içerdikleri donör atom sayılarına göre tek dişli veya çok dişli olarak adlandırılırlar. Merkez atomuna bağlı donör atomlarının toplam sayısıda koordinasyon sayısı olarak isimlendirilir.

İlk olarak Baeyer (1886) tarafından oktametilkaliks[4]pirol'ün sentezlenmesiyle başlayan kaliks[4]pirol çalışmaları 1950'li yıllara kadar yavaş ilerleme göstermiş fakat 50'li yıllardan sonra IR, NMR gibi tekniklerin gelişmesiyle yapıları aydınlatılmış ve çalışmalar ivme kazanmış ve son yıllarda bu konu üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır.

1.1. Oksimler ve Özellikleri

(R_1R_2C=NOH) oksi-imin adının kısaltması ile ortaya çıkan oksimler, zayıf bazik karakterde azometin (>C=N-) grubu ile zayıf asidik karakterli (-OH) grubunu ihtiva eden amfoter maddelerdir.

Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi(asetaldoksim, asetonoksim, benzofenonoksim v.b.), ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilmektedir. Örneğin [CH_3-C(N-OH)-COOH] bileşiği, 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir. Ayrıca oksimler nitrozo bileşiklerinin yapı izomerleri oldukları için "izonitrozo" terimi de kullanılır (Smith 1966). O-substitüe oksimler için en iyi adlandırma; O-metil aseton oksim örneğinde olduğu gibi O-alkil (veya açil) oksim şeklindedir. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü aşağıda verilmiştir.

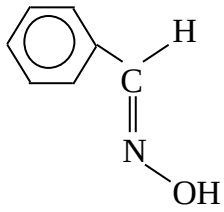


(monooksim) (Dioksim)

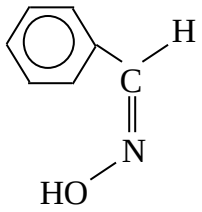
Normal sübstitüe oksimler, nitronlar gibi ileri sınıf olarak bilinirler. Chemical Abstractlar da hipotetik bileşiklerin türevi olarak adlandırılır ki, bunlara "nitro" denir, bunlar nitro adları altında sıralanır(CH_2=NH-O^-). Karbondaki sübstitüentler (α-), azottaki sübstitüentler (N-), "α,α-difenil-N-metil nitron"[$(C_6H_5)_2$C=N(CH_3)-O^-] gibi gösterilir.

Oksimlerde (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R veya R'(R ve R', alkil, aril, v.b) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür. Hantzsch ve Werner doktora çalışmaları sırasında C=N grubuna sübstitüentlerin ataklarındaki farklılıkların temelinde, oksimlerin izomerlerinin bulunduğunu açıklamışlardır.

Basit oksimlerin geometrik izomeri *syn*- ve *anti*- örnekleri ile gösterilir. Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğunda konfigürasyon *anti*- formundadır (Şekil 1.1).



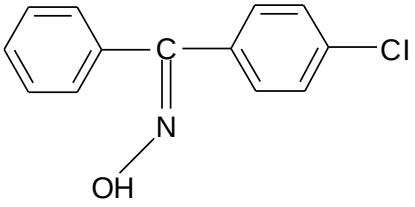
syn-benzaldoksim



anti-benzaldoksim

Şekil 1.1. Benzaldoksimin geometrik izomerleri

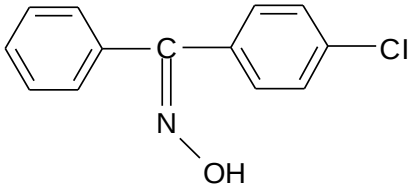
Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise referans alınan gruba göre isimlendirme değişebilir(Smith 1966)



syn-fenil p-klorofenil ketoksim

veya

anti-p-klorofenil fenil ketoksim



anti- fenil p-klorofenil ketoksim

veya

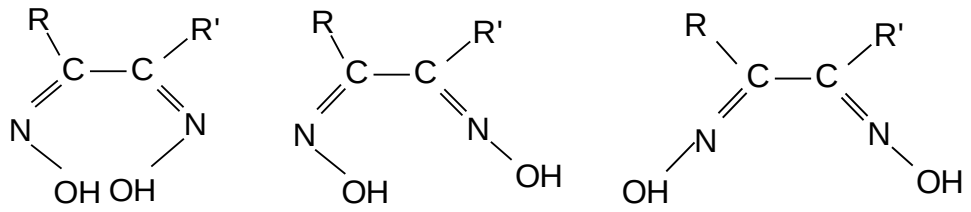
syn- p-klorofenil fenil ketoksim

Şekil 1.2. Ketoksimlerde geometrik izomeri

Basit monooksimlerin *syn*- ve *anti*- izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri aynı çözücüde 0,5-5 kcal/mol arasında değişmektedir, bu fark oksimin molekül yapısına ve kullanılan çözücünün dielektrik sabitine bağlı olarak değişiklik gösterir(Smith 1966).

Basit monooksimlerde *syn*- ve *anti*- izomerlerinin oluşmasında aldehit veya keton bileşiğine bağlı olan R- gruplarınında etkisi vardır. Bir fenil ketonundan(C_6H_5-CO-R) oksimlerin hazırlanmasında, R bir CH_3 grubu ise ketoksim ürünü olarak *syn*-metil izomeri fazla miktarda oluşur. Fakat R bir $–CH_2CO_2H$ grubu ise ürün olarak *anti*-karboksilliasit izomeri fazla miktarda oluşur.

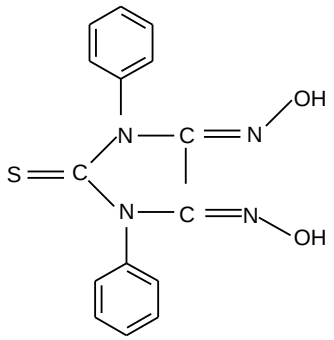
vic-dioksimlerin izomerleri ise, komşu C=N grubundaki iki OH'ın birbirine göre pozisyonlarına göre *syn*-, *amph*i- ve *anti*- şeklinde kullanılmaktadır (Patai 1970). (Şekil 1.3)

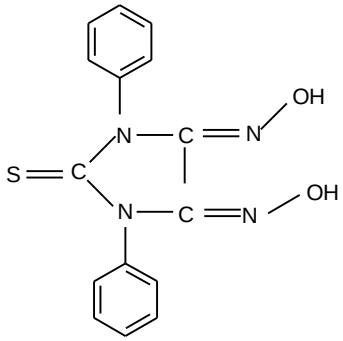


syn- amphi- anti-

Şekil.1.3.*vic*-dioksimlerde geometrik izomeri

Genellikle *vic*-dioksim 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. Ancak bunun istisnalarıda vardır ve bununla ilgili bir örnek şekil 1.4'de görülmektedir.



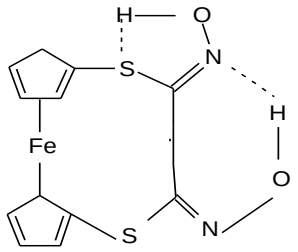


(a) (b)

Şekil.1.4.(a) 1,3-difenil-2-tiookso-4,5-*anti*-bis(hidroksimino)-imidazolin e.n:180°C

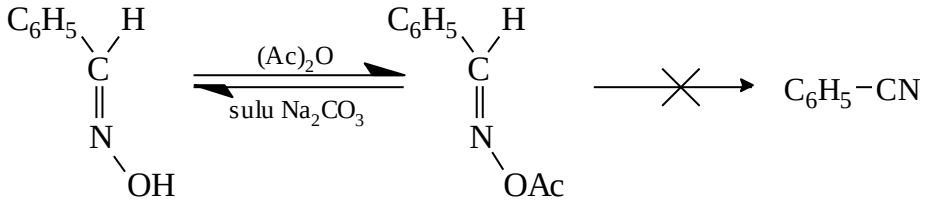
(b)1,3-difenil-2-tiookso-4,5-*amphi*-bis(hidroksimino)-imidazolin e.n:208°C

vic-dioksim izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri de yapıya bağlı olarak değişir ve genellikle düşüktür. Bu yüzden bunları birbirinden ayırmak güç olmakla beraber, günümüzde gelişen ayırma teknikleriyle, bir çoğunu ayırmak mümkün olmaktadır. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde, genellikle, en kararlı olan anti-formu izole edilebilmiştir. Diğer taraftan ditioferrosenopen grubu ihtiva eden vic-dioksimlerde, azot üzerinde hidrojen köprüsünün oluşması nedeniyle, altılı bir halka, amphi- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken Şekil. 1.5., eser miktarda anti-formuna rastlanmıştır. Nitekim bu bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanı sıra D_2O ile kaybolan 13.28 ppm' deki(OH) protonu, amphi- izomeri için karakteristiktir.

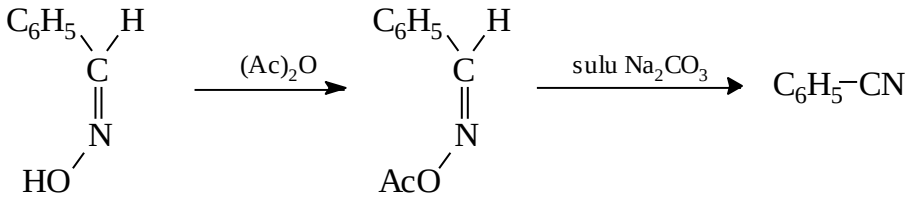


Şekil.1.5. 1,4-Ditio-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1)ferrosenopen'in *amphi-* formu.

Oksimlerin, *syn*- veya *anti*- formunda bulunmaları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişiklikler meydana getirir. Örneğin *syn*- ve *anti*-benzaldoksimin erime noktaları farklı olduğu gibi, kimyasal reaksiyonlara karşı olan davranışları da farklıdır. *syn*-Benzaldoksimin açillenmesiyle elde edilen açil türevi zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen Şekil 1.6, *anti*- izomerinin açil türevi nitril oluşturur (Şekil 1.7).

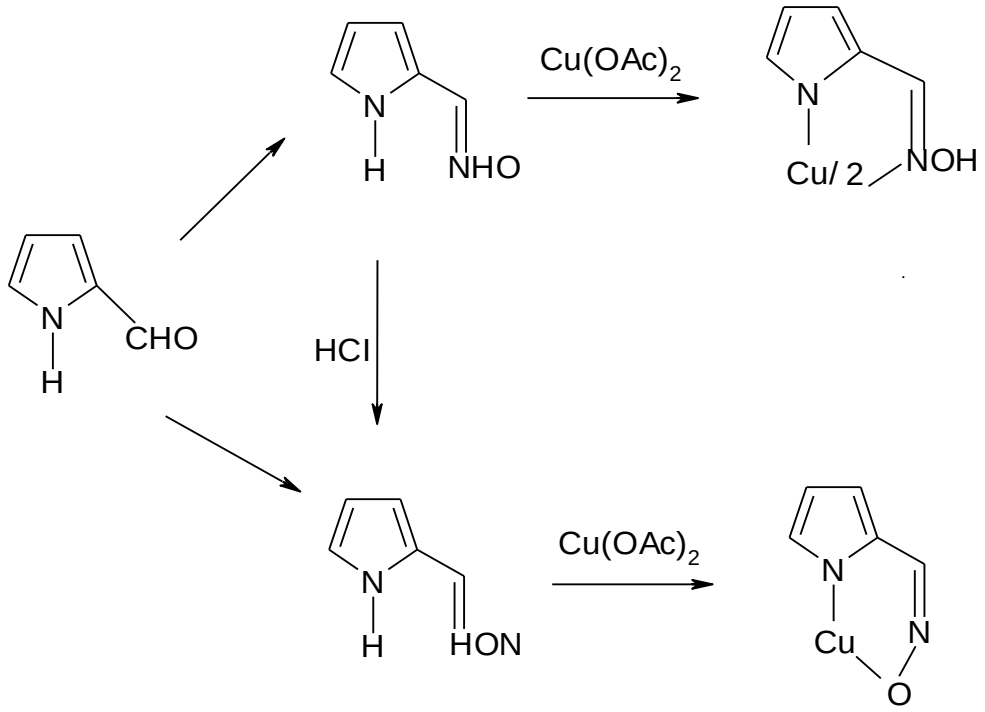


Şekil 1.6. *syn*-Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu



Şekil 1.7. *anti*-Benzaldoksimin Açilleme Reaksiyonu

Oksimlerin *syn*- veya *anti*- formuda bulunması, oluşacak kompleks formlarınıda etkiler. Mesela; 2-pirolkalbaldehit oksimin bakırasetat ile reaksiyonunda anti- izomer formları 1:1, syn- izomer formları ise 1:2 oranında kompleks oluştururlar(Abele,2004).



Şekil.1.8. 2-pirolkarbaldehit oksim sentezi

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddeler olup, suda çok az çözünürler. Küçük molekül ağırlıklı olanlar dikkate değer derecede uçucudurlar. O-metil gruplu oksimler daha düşük erime ve kaynama noktasına sahiptirler. Nitronlar ise genellikle daha az uçucu, erime noktaları yüksek ve polar olmayan çözücülerde, oksijenli sübstitüe izomerlerden daha az çözünürler (yüksek dipolmomentli =N-O $^{-}$ bağından dolayı). Tablo 1.1.1 de bazı basit oksim ve türevlerinin erime ve kaynama noktaları verilmiştir(Smith,1966).

Tablo 1.1.1- Bazı Oksim Bileşiklerinin Özellikleri

Oksim	E.N.(^{o}C)	K.N.(^{o}C)
CH_2=N-OH	-	84
CH_3-CH=NOH	47(13)	115
CH_3-CH=N-OCH_3	-	47,5
$(CH_3)_2$C=N-OH	61	135
$(C_6H_5)_2$C=N-OH	144	-
$(C_6H_5)_2$C=N-OCH_3	61	-
$(C_6H_5)_2C=N^+(CH_3)$-O^-	103	-

Oksimler, azometin (>C=N-) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren, amfoter maddelerdir. Bununla beraber mono ve dioksimler zayıf asidik özellik gösterirler, bu yüzden NaOH'de çözünürler ve CO_2 ile çökerler.

Basit oksim adı verilen mono-oksimlerin pK_a değerleri 10-12 arasındadır. Dioksimler ise mono oksimlere göre dikkate değer derecede asidik olup, bunların pK_a değerleri 7-10 arasında değişir. Bazı dioksimlerin sulu ortamadaki pK_a değerleri Tablo1.1.2 de görülmektedir(Smith1966).

Tablo1.1.2: Bazı Oksimlerin pK_a Değerleri

Bileşik	pK_a
Dihidroksiglioksim	6.81
Difenilglioksim	8.50
Glioksim	8.88
Dimetilglioksim	10.14

Oksimlerin asidik özellikleri, OH grupları üzerindeki oynak protonlardan kaynaklanmaktadır. Buna karşılık, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle oksim bileşikleri, zayıf bazik özellik gösterir. Bu yüzden, amfoter özelliğe sahip olan bu maddeler, asit ve bazların seyreltik çözeltilerinde kolayca çözünmektedir.

Dikloro oksimler dışında diğer dioksim bileşiklerinin organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir. Benzaldehit oksim ve birçok sübstitüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, *syn*- ve *anti*-benzaldehit oksimlerin pK_a değerlerinin sırası ile 10,68 ve 11,33 olduğu belirlenmiştir. Bazı mono oksimlerin asitlikleri Tablo1.1.3 de verilmiştir(Bordwell 1992).

Tablo1.1.3: Bazı Mono Oksimlerin Sulu Ortamda pK_a Değerleri

Bileşik	pK_a
Aseton oksim	12.42
3-Pentanon oksim	12.60
Asetaldehit oksim	12.30

Oksimler yapılarındaki C=N grupları zayıf bazik karakterlidir. Bu çözeltiler seyreltildiği zaman çökerler ve buradan da asite bağlı tuz kristalleri izole edilebilir. Nitronlar ise çok zayıf bazlardır. Hidroklorit tuzu şeklindeki oksimlere nazaran oldukça az hidroliz olurlar. Buradan nitronların oksimlere nazaran kuvvetli baz oldukları sonucu çıkarılabilir. O-alkil oksimler sulu çözeltide bazlık göstermezler.

C=N çift bağının uzunluğu 1,29-1,31 A^o (nonkonjüğe halde) bulunmuştur. Layton, Kross ve Fassel C=N bağının esneme frekansı ile çekirdekler arası uzaklıkla ilgili lineer bir bağıntı vermişlerdir. Azometin grubunun hipotetik bağ momenti olarak Smith 0,9 D değerini vermiştir. C=O bağ momenti ise 2,3D kadardır(Smith 1966).

Bazı oksim bileşiklerinde, X-ışınları analiz yöntemi ile belirlenen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 1.1.4 de, *vic*-dioksim komplekslerinin bağ uzunlukları ise Tablo 1.1.5 de verilmiştir(Chakravorty 1974).

Tablo.1.1.4: Oksimlerde Bağ Uzunluğu ve Bağ Açıları

Bileşik	Bağ Uzunluğu(A^o) C=N	N-O	Bağ Açısı(^{o}) <C=N-O
Formaldoksim	1.27	1.40	110
Formamidoksim	1.28	1.41	110
Asetonoksim	1.29	1.36	111
Glioksim	1.28	1.39	111
Dimetilglioksim	1.27	1.38	114
Sin-p-Klorobenzaldoksim	1.26	1.40	111

Tablo.1.1.5: *vic*-dioksim komplekslerinde bağ uzunluğu

Bileşik	Bağ uzunluğu(A^o) M-N	C=N	N-O	O-H⋯O
$Ni(Hg)_2$	1.88	1.29	1.35	2.45
$Pd(Hg)_2$	1.97	1.30	1.34	2.63
$Pt(Hg)_2$	1.99	1.31	1.35	2.66
$Ni(Hdmg)_2$	1.85	1.29	1.36	2.40
$Pd(Hdmg)_2$	1.96	1.31	1.35	2.59
$Pt(Hdmg)_2$	1.94	1.32	1.28	3.03

H_2g, glioksim ; H_2dmg, dimetilglioksim

Kompleks oluşumu ile N-O bağ uzunluğunda yaklaşık 0.4 A^o kadar bir kısalma yanında, C=N da fazla bir değişme olmamıştır. CNO açısı serbest ligant durumuna göre yaklaşık 10^o açılmıştır. Komplekslerde O-H⋯O köprüleri yaklaşık 175^o 'lik açıda olşması O⋯O bağ uzunluğunun 2.4 A^o ve üzerinde gerçekleşmesini sağlamıştır. Değişik metallerin bu bağ uzunluğuna etkileri, atom yarıçaplarındaki (Ni<Pd<Pt) artışla paralellik göstermiştir(Chakravorty 1974).

Corttrel, bir molekülün bağ enerjisi molekülün atomlarına bölünmesi için gerekli olan enerji olarak tanımlamıştır. Bu araştırıcı molekülün parçalanmasıyla ortaya çıkan atomların ideal gaz yasalarına uyduğunu varsayarak 298.16 K standart sıcaklık kabul edip, birçok bileşiğin oluşum ısılarını hesaplamıştır. Bazı bağ enerjileri Tablo 1.1.6 de Kcal/mol olarak verilmiştir (Smith 1966).

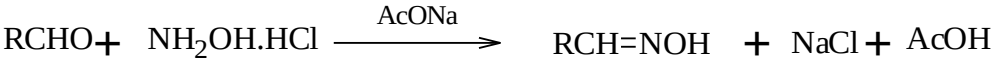
Tablo 1.1.6: Bazı oksim bileşiklerinin özellikleri

	Tek bağ (Kcal/mol)	Çift bağ (Kcal/mol)	Üçlü bağ (Kcal/mol)
C-C	82.70	145.80	200
C-O	85.50	179	
C-N	72.80	147	212.40
N-N	39	101	225.80

1.1.1. Oksimlerin Elde Ediliş Metotları

1.1.1.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan

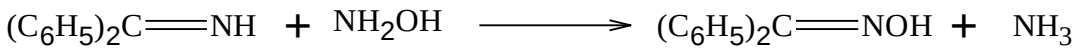
Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, kaynama sıcaklığında ve optimum Ph'larda gerçekleştirilir(Bierlein ve Lingafelter 1951).





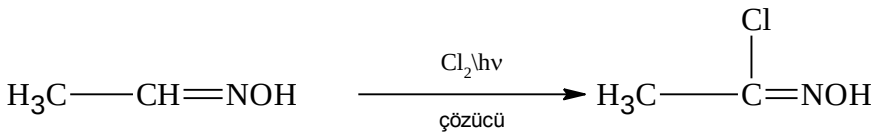
1.1.1.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

Ketiminler hidroksilaminle reaksiyona girerek, kolayca oksimleri verirler (Hauser 1955). Ketonlar ise bu reaksiyonu daha kolay verirler.



1.1.1.3. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

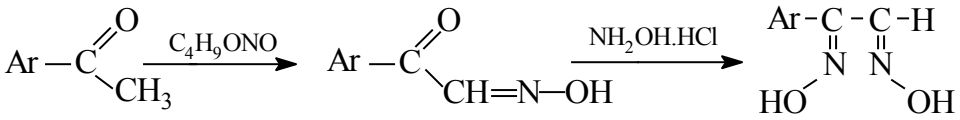
Primer aminlerin sodyum tungstat katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile yükseltgenmesi ile oksimler elde edilir. (Smith 1966)



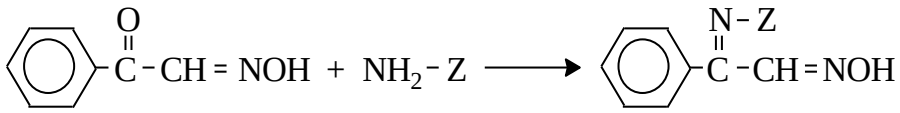
1.1.1.4. Nitrosolama yolu ile

Özellikle α-ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur ve aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır (Burakevich ve ark.1971, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

α-Ketoksimlerin (izonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metodda olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-*vic*-dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

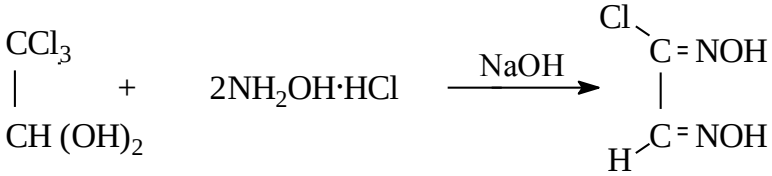


İzonitroso oksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, amin vb. bileşikler ile de çeşitli oksim türevlerini verirler (Chakravorty 1974, Deveci 1994).



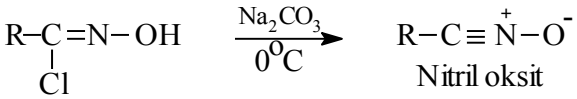
1.1.1.5. Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan

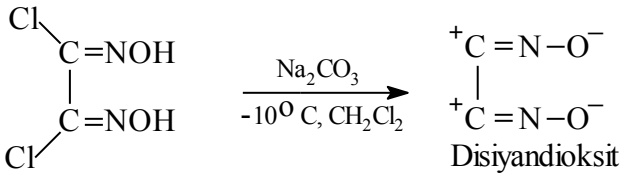
vic-dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliokSim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Gök 1981).

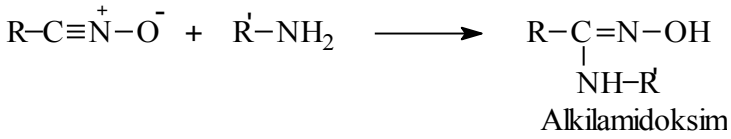


1.1.1.6. Nitriloksit ve disiyandioksit katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir metottur. Mono ve dioksim klorürlerinin soğukta ve bazik ortamdaki reaksiyonundan basit nitril oksitler ve disiyandioksitler elde edilir. Bunlar çözelti ortamında kararlıdırlar ve oldukça aktif maddelerdir. Bunların çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla mono ve diamidoksimler elde edilir(Gök 1981, Grundmann ve ark. 1965).

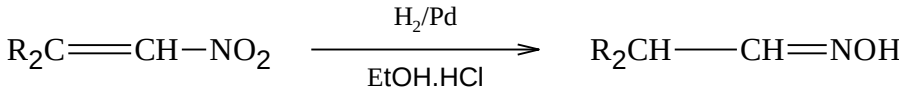




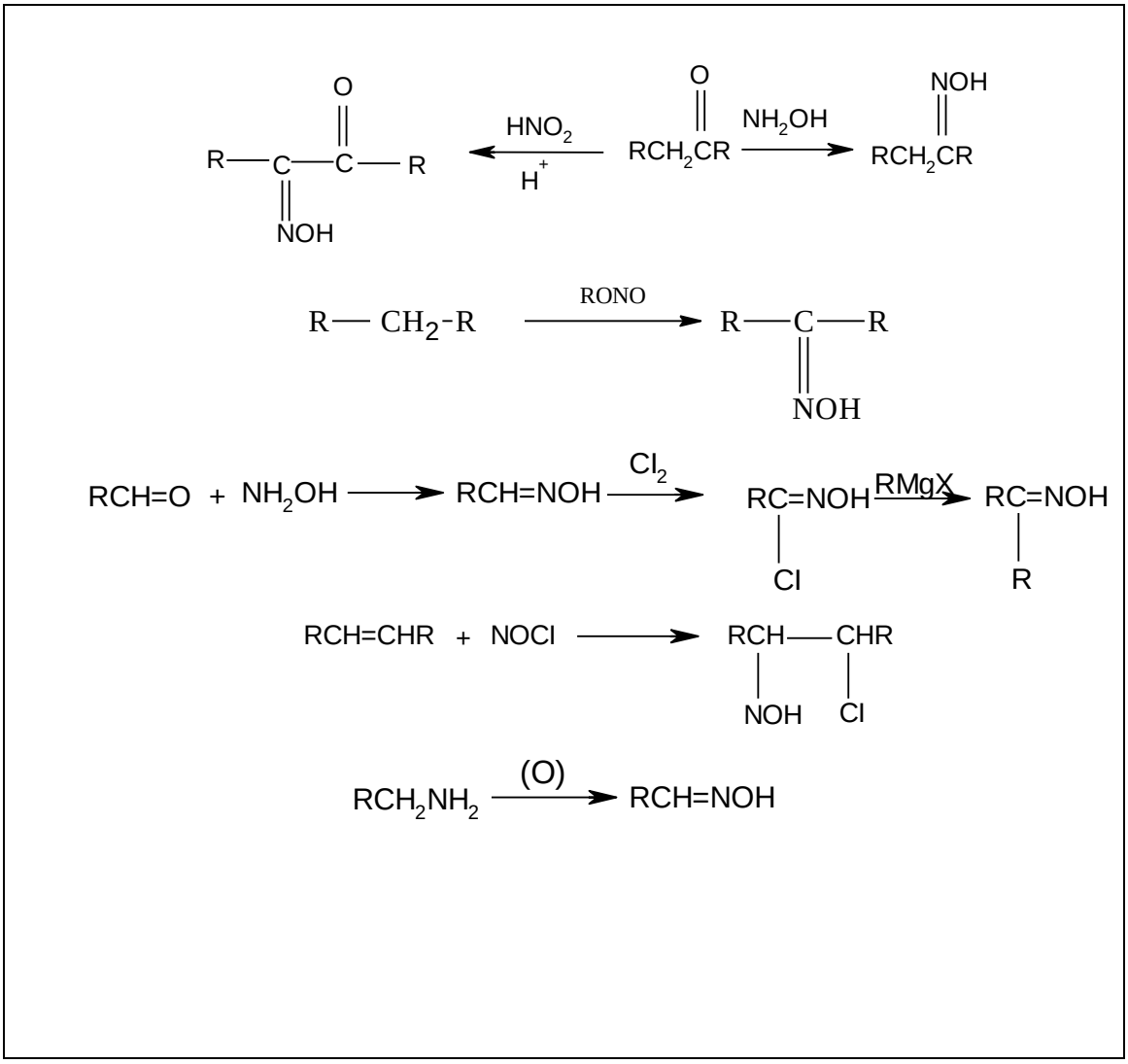


1.1.1.7. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Alifatik nitro bileşiklerinin H_2/Pt katalizörü ile etanol ve HCI varlığında indirgenmesinden oksimler elde edilir.



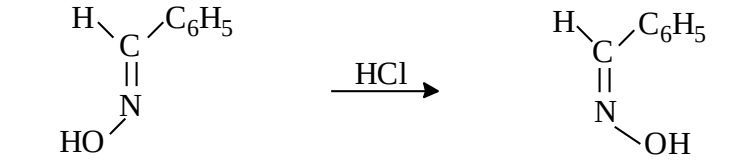
Oksimlerin hazırlanmasında kullanılan yaygın metotları şemada görebiliriz.



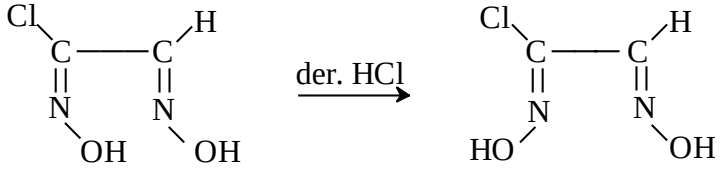
1.1.2 Oksimlerin Reaksiyonları

1.1.2.1. Asitlerin Etkisi

Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. *syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile *anti*- izomerlerine dönüşür (Gök 1981).



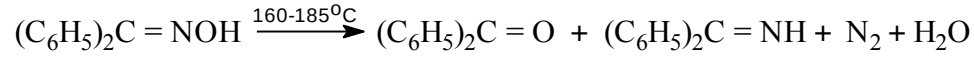
syn-benzaldoksim *anti*-benzaldoksim



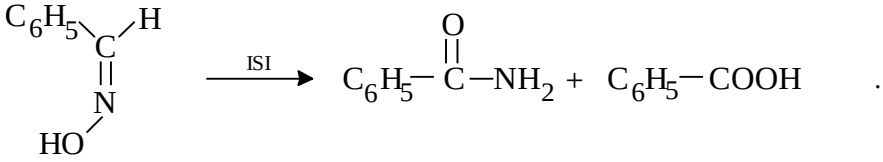
amfi-kloroglioksim *anti*-kloroglioksim

1.1.2.2 Isı ve Işık Etkisi

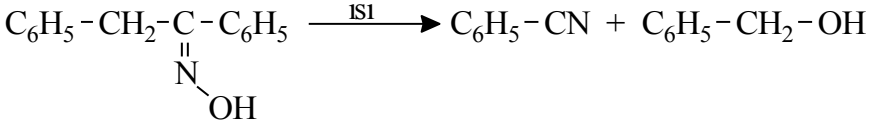
Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelir. Örneğin benzofenon oksim ısı tesiriyle bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith 1966).



anti-benzaldoksim ise benzamit ve benzoik asite ayrışır.

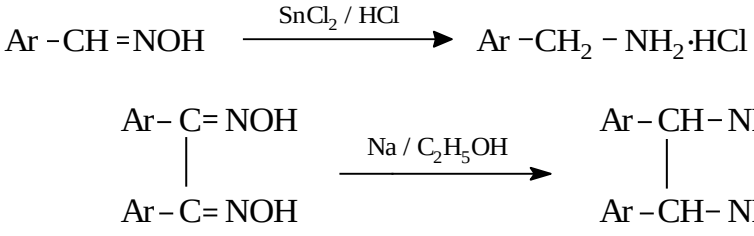


Oksimin yapısında α-hidrojenleri varlığında ise bozunma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur.



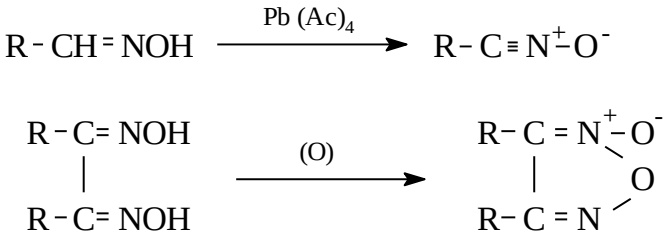
1.1.2.3 Oksimlerin İndirgenmesi

Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *vic*- Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler (Chakravorty 1974).



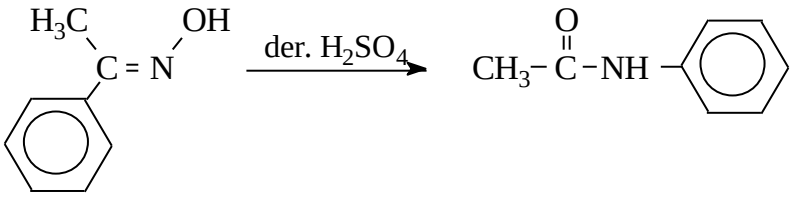
1.1.2.4 Oksimlerin Yükseltgenmesi

Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78 °C de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty 1974).



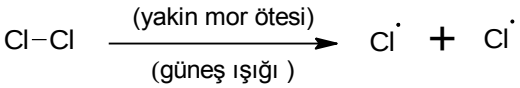
1.1.2.5 Beckman çevrimi

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).

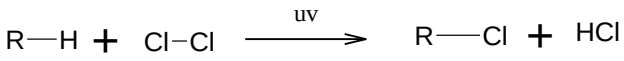


1.1.2.6 Oksimlerin Klorlanması

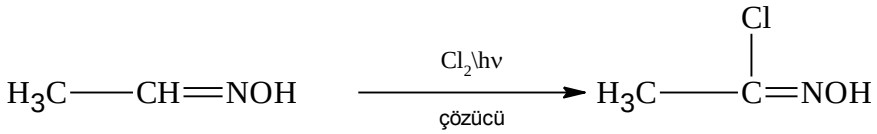
Işın enerjisi kimyasal bağları daha çok radikaller oluşturacak şekilde koparır. Moleküllerin serbest radikallere ayrıştırılmasında, moleküldeki ,kovalent bağın sağlamlığına göre görünen ışın, mor ötesi ışınları, x-ışınları, gama ışınları hatta nötron ve α ışınları etkindir. Örneğin klor moleküllerini (radikal) klor atomlarına ayıran ışın, güneş ışınlarında bulunan yakın mor ötesi ışınlarıdır.



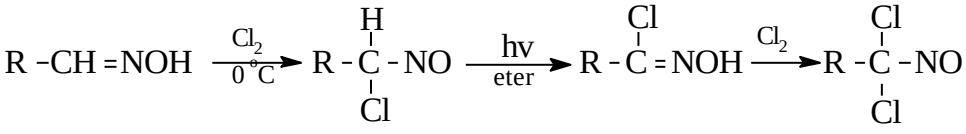
Bilindiği gibi radikaller kolay reaksiyon veren etkin gruplardır. Klor molekülerlide güneş ışığı ile yada yüksek sıcaklıklarda radikallere ayrışarak bazı uygun moleküller ile reaksiyona girip klorlu bileşikleri oluştururlar.



Oksim klorürleri genellikle oksimlerin uygun bir çözücü (eter, $CHCI_3$, CCI_4, CH_3COOH, dioksan, CH_2CI_2 gibi) içerisinde çözülüp soğukta (-20^{O}C ile +10^{O}C arasında) güneş ışığında kuru CI_2 gazı geçililmesiyle elde edilir. Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamoil klorür elde edilir(Weiland 1907).

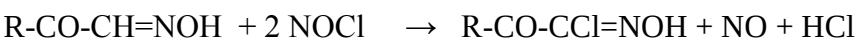


Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrozo bileşiklerini oluştururlar. Bu reaksiyonda ilk etkinin oksijen atomuna mı, yoksa azot atomuna mı olduğu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, klor nitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri meydana gelir. Eğer, klorlama ileriye gidecek olursa, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-diklor nitrozo bileşikleri oluşur (Rheinboldt ve Schmitz-Dumont 1925, Karataş ve Tüzün 1989, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).



Bazı durumlarda da oksim klorürleri güneş ışığına ihtiyaç göstermeden sadece Nitrozil klorür (NOCI) kullanılarak elde edilir.

İzonitroso ketonların nitrozil klorür ile reaksiyonundan klor izonitroso ketonlar oluşur.



$$R\text{-}CO\text{-}CH{=}NOH + 2\ NOCl \rightarrow R\text{-}CO\text{-}CCl{=}NOH + NO + HCl$$

Aldoksimlerin nitrozil klorür ile reaksiyonundan ise hidroksamik asit klorürleri elde edilir.



$$R\text{-}CH{=}NOH + 2\ NOCl \rightarrow R\text{-}CCl{=}NOH + 2\ NO + HCl$$

Nitrozil klorür ile klorlama yapılırken reaksiyon esnasında çözelti , bazı oksimlerde yeşil ve mavi renk alırken bazılarında ise renksiz olmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda gösterilmektedir.

Renk verenler	Renk vermeyenler
Benzaldoksim	o-nitrobenzaldoksim
o-klorbenzaldoksim	m-nitrobenzaldoksim
p-tolilaldoksim	p-nitrobenzaldoksim
Tereftaldialdoksim	o-nitropiperonaldoksim
B-naftilmetil eter aldoksim	o-ftalaldehitasitoksim
Zimtaldoksim	p-ftalaldehitasitoksim

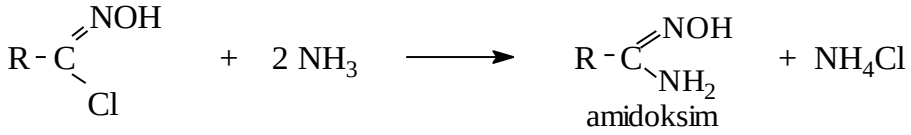
Genellikle oksimler üzerinde elektrofilik reaktifler N yada O atomlarına etkirken, halojenler oksim karbonuna etki etmektedirler. Böylece halonitrozo bileşikleri oluşmaktadır. Nitroso bileşiklerinin mavi renkli olması oksimlerin kalitatif tayinine imkan sağlamaktadır. Aldoksimlerin normal klorlamasından hidroksamik asit klorürleri oluşur

Hidroksamoil klorürlerin, hidroksamik asitlere hidrolizi zor olmakla beraber, sodyum veya gümüş asetat yanında kolay olur.

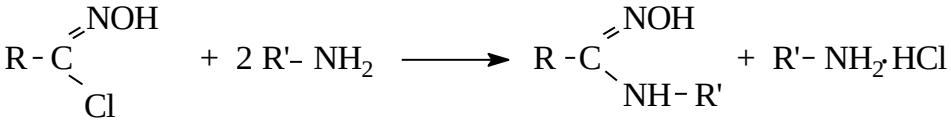


R-hidroksamoil klorür R-hidroksamik asit

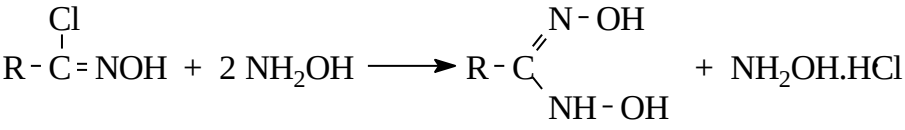
Hidroksamoil klorürler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi yapılarında bulunan klorun yerine başka gruplar geçebilir. Örneğin, amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstitue amidoksimleri, hidroksilamin ile de hidroksilamidoksimleri verirler.



amidoksim

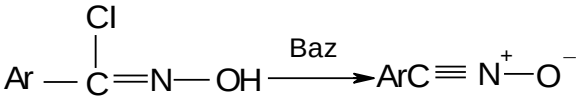


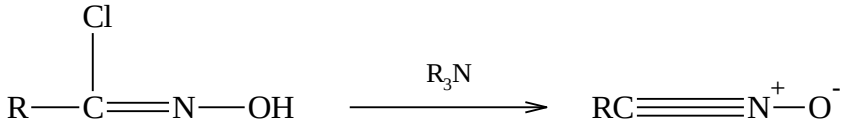
N-Alkil amidoksim



N-Hidroksilamidoksim

α-kloraldoksimlerin dehidrohalojenasyonu ile nitriller hazırlanabilirler. Bu eliminasyon reaksiyonu genellikle alkali ve tersiyer aminler ile oluşur



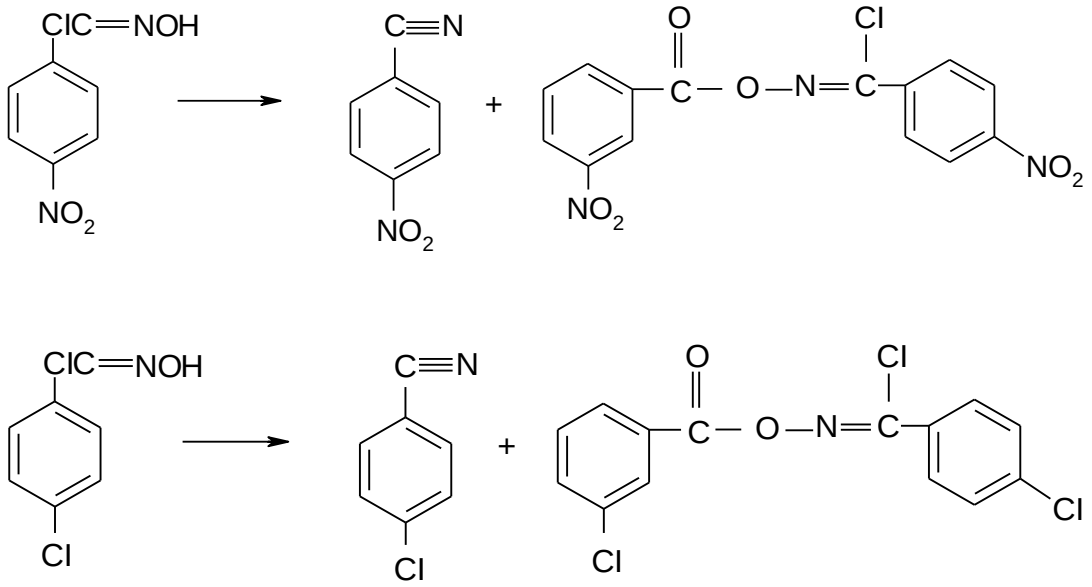


Aldoksihidroksamoil klorürler, Grignard bileşikleri ile olan reaksiyonlarıyla ketoksimleri oluştururlar.

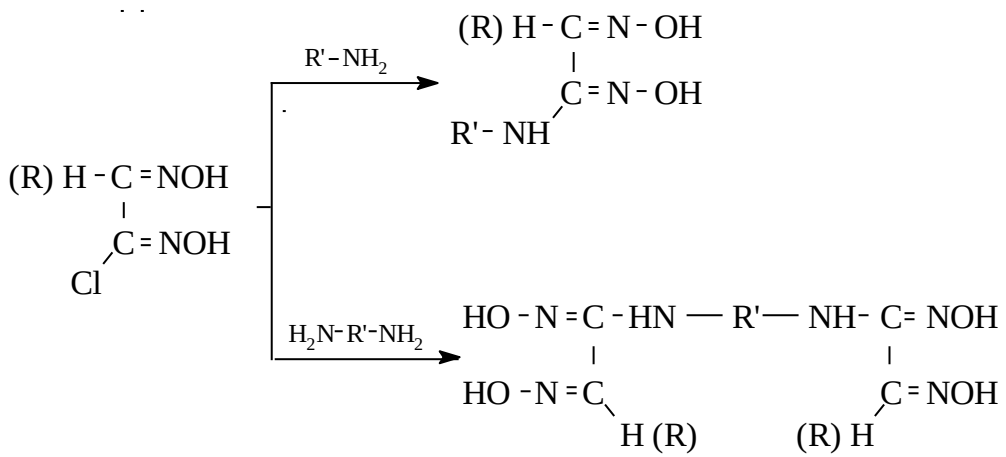


Benzhidroksamil klorür türevlerinin yanmasıyla benzoilhidroksamik klorür türevleri ile izosiyonat yada nitrit türevleri oluşmaktadır. Benzhidroksamil klorürün 180^{o}C (8 mmHg)'da yanmasıyla fenil izosiyonat (% 70) ve O-Benzoilbenzhidrosamil klorür (% 21) elde edilmiştir.

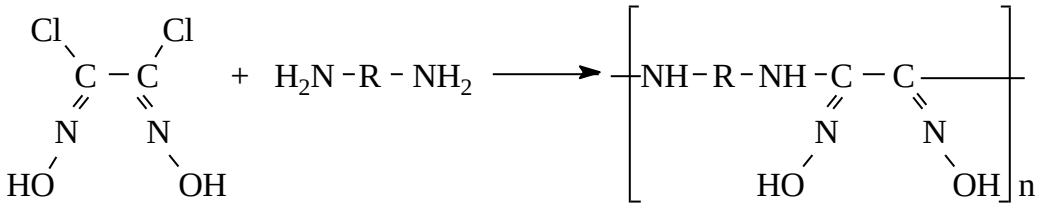
Aynı şekilde nitro yada kloro benzhidroksamik klorür'ün yanması ile nitro yada kloro benzonitril ile O-benzoillbenzhidroksamik klorür türevleri elde edilmiştir



Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan bir çok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir(Grundmann ve Grunanger 1971, Chakravorty 1974, İrez ve Bekaroğlu 1983, Deveci ve ark. 1991, Karataş ve ark.1991).



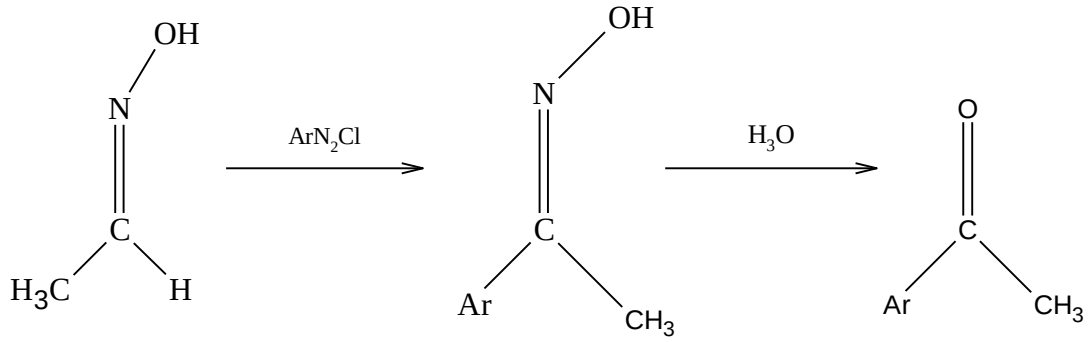
Yine diklor glioksim ve tereftalohidroksamoil klorür gibi oksimler ile diaminlerin reaksiyonundan organik polimerler elde edilmiştir (Karataş ve İrez 1993, Grundmann ve ark. 1965).



1.1.2.7. Oksimlerin Diazonyum Kenetleme Reaksiyonu

Diazonyum bileşikleri bazik karakterde olup, oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Bakır bileşikleri varlığında aldoksim hidrojeni diazo bileşiğinin aril grubu ile yerdeğiştirerek serbest radikal reaksiyonu şeklinde cereyan eder(Smith 1966).

Asetaldoksimin diazonyum tuzu ile reaksiyonundan asetofenon oksim oluşur ve bu maddenin asidik ortamda hidrolizi ile aril metil keton bileşiği meydana gelir.



1.1.3 Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerinin birbirine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon çalışmaları ile bir çok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. X-ışını çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapılarını aydınlatmada UV-VIS, IR ve ^{1}H-NMR spekturumları da geniş ölçüde yardımcı olur.

1.1.3.1 UV-VIS Özellikleri

Alkol, su gibi çözücülerde 230 nm civarında glioksimler tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH ‘sına bağlıdır. Eğer pH 7’den büyükse 230 nm deki molar absortivite azalır ve 280 nm ‘de yeni maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni

band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır (Ungnade ve ark. 1963).

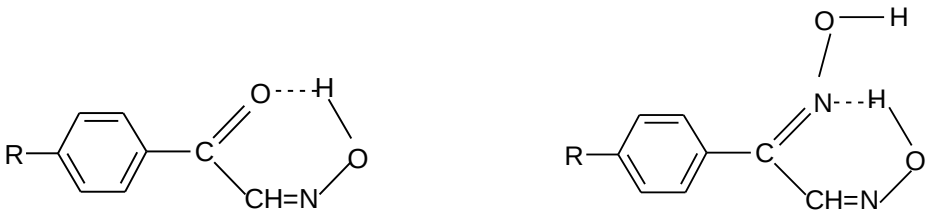
Oksimlerin UV-VIS spekturumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir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

UV-VIS spekturumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ip uçları veren d-d geçiş absorpsiyon şiddetlerinin düşük, organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerinin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligantlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayıredilmeleri oldukça güçleşmektedir.

1.1.3.2 Infrared (IR) Özellikleri

Literatürde birçok oksim türevi için infrared spektrumları verilmiştir. –OH gerilme titreşimleri 3300-3130 cm^{-1} civarında, C=N titreşimleri 1660-1600 cm^{-1} civarında ve yine oksimler için karakteristik olan N-O titreşimleri 1000-920 cm^{-1} civarında gözlenir. Glioksimlerin 1600 cm^{-1} civarında çıkan zayıf ve tek C=N titreşimi *anti*-glioksimlerin s-trans formu olarak yorumlanır. Bazen mono-sübstitüe *anti*-glioksimlerde bu durum daha iyi gözlenir. *amphi*-klorogloksimde bu bölgede orta şiddette çıkan çift pik s-cis konformasyonundan ileri gelir. Oksimlerin –OH pikleri çözücüye veya KBr tablette çekilmesine bağlı olarak değişik yerlerde çıkabilir. KBr tablette çekildiği zaman asimetrik bileşiklerde çift pik, simetrik sübstitüe glioksimlerde tek pik olarak gözlenir. Oksimlerde bir çift bağa komşu (N-O) titreşimi 1000-920 cm^{-1} arasında şiddetli bir absorpsiyon göstermesi konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin özelliğine göre değişir.

Aldonitronlar C=N gerilme absorbsiyonunu 1570-1590 cm^{-1}'de, keto nitronlar ise 1600-1620 cm^{-1}'de ve N-O esneme absorbsiyonunu ise 1170-1280 cm^{-1}'de azoksi bileşiklerine benzer şekilde verirler. Keto oksimler ve dioksimlerde molekül içi hidrojen bağlarından (O-H….O) dolayı O-H….H gerilme absorpsiyonunu 1730-1710 cm^{-1} 'de verirler. Keto oksimler ve dioksimlerdeki hidrojen bağları Şekil 1.9 ' da gösterilmiştir.



Keto oksim Keto dioksim

Şekil 1.9. Keto oksim ve dioksimlerde hidrojen bağları

1.1.3.3 ^{1}H NMR Özellikleri

^{1}H NMR spektrumları oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen OH kimyasal kayma değerleri 11.0-10.0 ppm arasındadır.

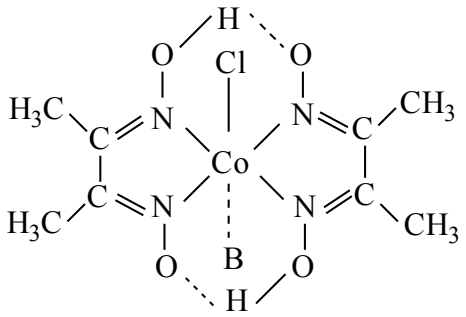
Mono oksimlerde –OH protonlarına ait ^{1}H NMR pikleri yaklaşık 9-13 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, -OH protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti-, amphi-* ve *syn-* geometrik izomer durumlarına göre ^{1}H NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti*-dioksimlerde OH piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde (O-H…N) oluşumu nedeniyle protonlarından bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak sübstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde OH protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryumla yerdeğiştirirler ve ^{1}H NMR pikleri kaybolur.

1.1.4. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler, özellikle de *vic*-dioksimler geçiş metalleriyle çok kolay şelat bileşikleri (kompleks) oluştururlar. Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905'te Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerin kullanışını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini keşfeden kişidir. Yine Tschugaeff tarafından 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur. Bu komplekslerin formülleri, aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir (Şekil 1.10). Burada X; bir asit anyonu (Cl, Br, CN v.b.), B; bir organik molekülü (piridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) D ise dimetilglioksimi ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık formül

verilmemesine rağmen oktahedral yapıda olduğu tahmin edilmiştir.

Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun B_{12}(vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır(Bekaroğlu 1974, Sarısaban 1975)(Şekil 1.10). Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.10'da da görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık verir ki, kompleks bozunmadan kobalt (+1) değerliğine kadar indirgenebilir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, bis(dimetilglioksim)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanmış ve üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır(Bekaroğlu 1978). Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesiyle elde edilen ürün, HCl ile kristallendirildiğinde "Tris(oksamidoksim)Co(III) triklorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının oktahedral olduğu X-ışınları ile aydınlatılmıştır (Schrauzer ve Windgassen 1966) (Şekil 1.10).

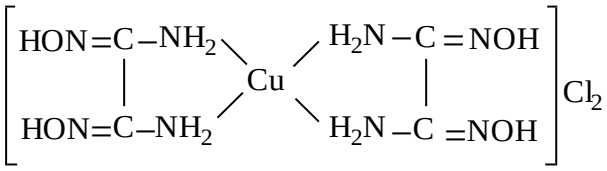


Şekil 1.10. Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi

Diaminoglioksim ise, ya iki diaminoglioksim ihtiva eden kare düzlem bir kompleks veya üç diaminoglioksime karşılık üç klor iyonu taşıyan oktahedral bir kompleks meydana getirmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1978). Bu iki şelat bileşiği yalnız yapı bakımından değil, kararlılık bakımından da farklıdır. Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksindeki kobalt +1 değerliğine kadar indirgenebilmesine rağmen, diaminoglioksimle yapılan çalışmalarda indirgeme yapılamamaktadır. İndirgeme reaksiyonlarına tabi tutulduğunda kompleksin parçalandığı görülmektedir. Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının geçmesiyle, oksim gruplarındaki elektron yükünün

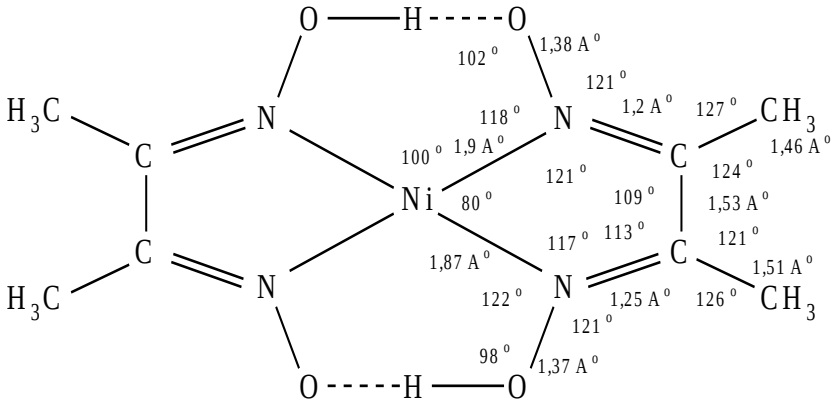
delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1977).

vic-dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapısı Godycki ve Rundle(1953) tarafından çalışılmış ve Şekil 1.12' deki yapı verilmiştir. Pfeiffer(1930) oksimlerin iç kompleks oluşturduğunu iddia etmişlerdir. Dimetilglioksim nikel(II) komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesine polar hidrojen köprülerinin sebep olduğu belirtilmiştir. Godycki ve Rundle (1953) köprü oluşturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklığının eşit olduğunu öne sürmüşler ve iki oksijen arasındaki uzaklığın X-ray difraksiyon analizi ile bulmuşlardır. İç kompleks oluşumu sırasında oksim gruplarından birisi asit, diğeri baz olarak davranır. Dimetilglioksimin $M(DH_2)Cl_2$ tipindeki komplekslerinin kararlılıkları karşılaştırılırsa Co> Ni >Cu sırası ortaya çıkar. Bu nedenle bakır kompleksleri elde edilememektedir. Buna karşılık diaminoglioksimle $Cu(OxH_2)_2Cl_2$ tipinde kararlı kompleksler elde etmek mümkündür (Şekil.1.11). Bu yapının tetra amin bakır tuzuna benzemesi kararlılık sağlar.

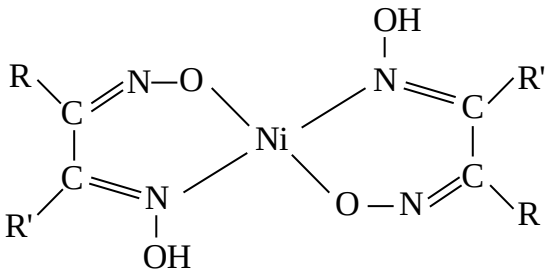


Şekil 1.11. Diaminoglioksimin Bakır(II) Kompleksi

vic- dioksimlerin izomerleri Nikel(II) ile farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Burakevich ve ark. 1971, Gök 1981, Ertaş ve ark. 1987) (Şekil 1.11), *amphi*-formları yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Smith 1966, Burakevich ve ark. 1971) (Şekil 1.15). Ancak, bu iki kompleks formunun, birbirine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan *anti*- formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekaroğlu 1983).

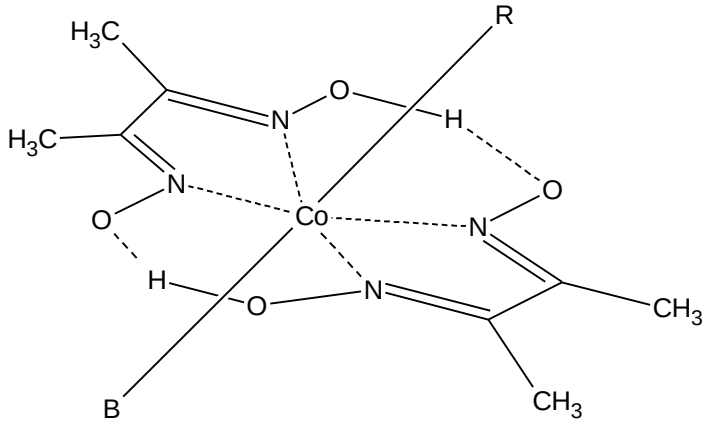


Şekil 1.12. Dimetilglioksim Ni(II) kompleksinin yapısı



Şekil 1.13. *vic*-Dioksimlerin ***amphi***-formlarının Ni(II) kompleksi

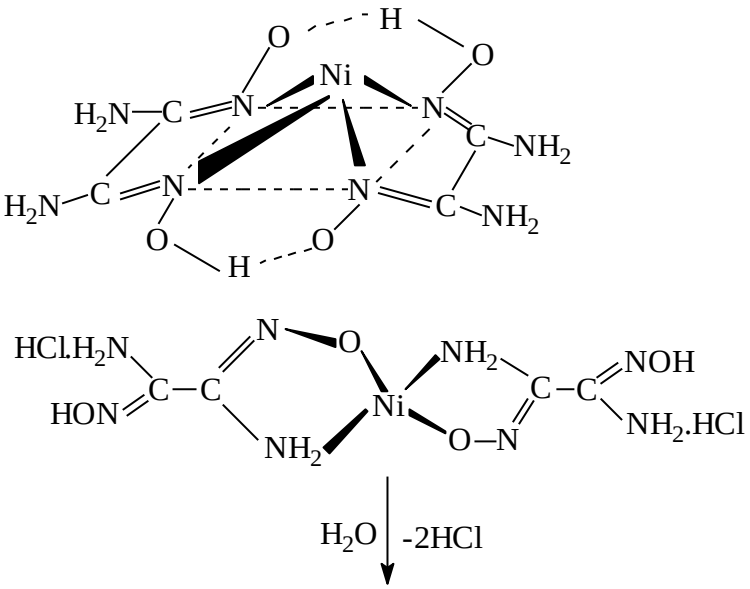
Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Beş halkalı şelatlar genellikle glikoller, okzalik asit ve bileşikleri vasıtasıyla oluşurlar. Genelde şelat halkasının ne zaman beşli ne zaman altılı olabileceği tahmin edilebilir. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çift bağ varsa altılı şelatlar daha kararlı olurlar. *vic*-dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar. *vic*-dioksimlerin bazı komplekslerinde iki çift bağ bulunmasına rağmen, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi geçiş metalleri ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler (Şekil 1.14)



Şekil.1.14 Dimetilglioksim Co(II) Kompleksi

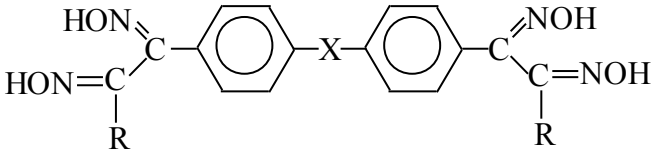
(R: Alkil,aril vb, B: Piridin, trifenilfosfin vb.)

Merkez atom nikel olduğu zaman yapı kare düzlem veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda magnetik susseptibilite ölçümlerine göre Nikel(II)'nin mavi kompleksi paramagnetik, sp^3 konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal rengi komplekslerin diamanyetik, kare düzlem geometride ve dsp^2 konfigürasyonunda bulunduğu görülmüştür (Sarısaban 1975) (Şekil 1.15). Merkez atom bakır olduğu zaman ise yapı genellikle kare düzlem geometridedir.



Şekil 1.15. *vic*-Diaminoglioksimin Nikel(II) Kompleksinin Tetrahedral ve Karedüzlem Yapıları

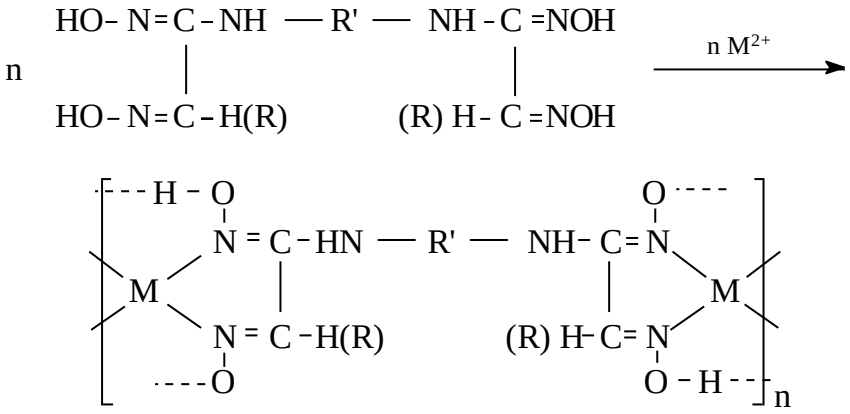
vic-dioksimler ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, literatürde tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılmış ligand sayısı çok azdır. Şekil 1.16'da görülen [X=O veya X=$(CH_2)_n$ n = 0,1,2,3] çeşitli tetra oksimler elde edilmiş ve Ni(II), Co(II), Cu(II) ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir(Jones ve ark. 1961).



Şekil 1.16 Tetraoksimlerin genel yapısı

Literatürde basit yapılı tetraoksimler az olmakla beraber özellikle son yıllarda klorogloksim, klorometilglioksim, klorofenilglioksim v.b. dioksim klorürlerinin diaminler ile olan reaksiyonundan tetraoksim türevleri ve bunların polimerik metal

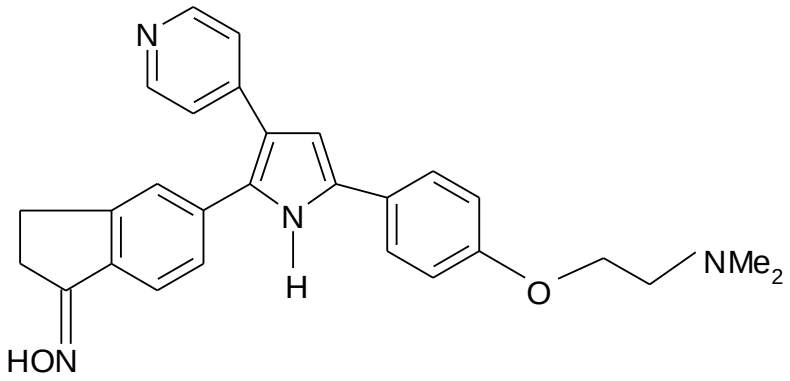
kompleksleri elde edilmiştir (Grundmann ve Grunanger 1971, İrez ve Bekaroğlu 1983, Deveci ve ark. 1991, Karataş ve ark. 1991, Uçan ve Karataş 1991, Karataş ve ark. 1992, Karataş ve Uçan 1998).



1.1.5 Oksimlerin Kullanım Alanı

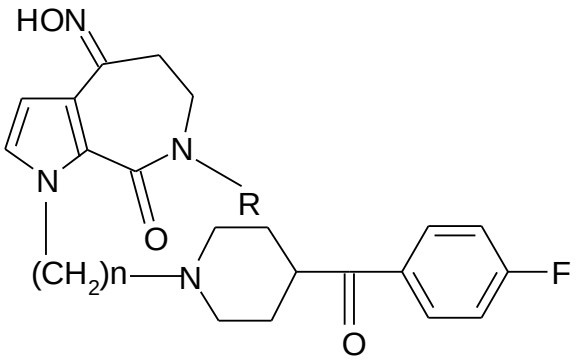
Oksimler; organik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyalarının, epoksit reçinelerinin, lastiklerin v.s. bazı oksimlerin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Carlos ve David 1972). Yine sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik maddelerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için aktif katkı maddeleri olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David 1972).

Oksim bileşiklerinin ve türevlerinin tıpta kullanımı son yıllarda giderek artmıştır (Abele 2004). Bazı çalışmalarda oksimlerin, ağrı kesici etkilerini yanı sıra lokal anestezik etkilerininde bulunduğu görülmüştür (Şekil1.17.).



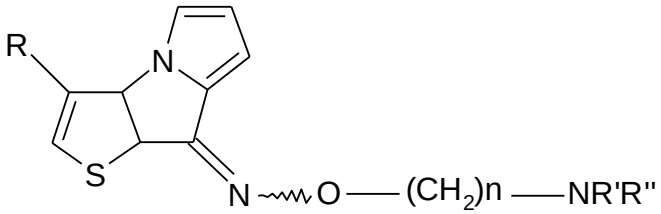
Şekil.1.17 1-metil-2-asetilpirol ‘in oksim bileşiği

Oksim bileşiklerinin aritmi (kalbin düzensiz çalışması) gibi bazı kalp hastalıklarında etkili oldukları tesbit edilmiştir(Şekil.1.18).



Şekil.1.18. R=H, Alk; n=3-5

Bazı tip psikiyatrik hastalıklarda oksimlerden yararlanılmaktadır. Pirol oksimlerin trisiklik türevleri yüksek antidepresif etkiye sahiptir(Şekil.1.19).

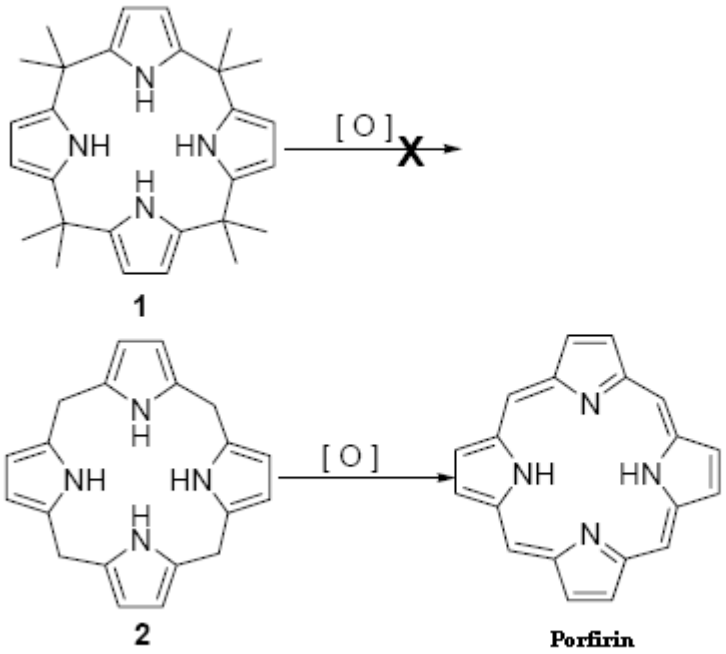


Şekil.1.19. R, R', R"= H, Alk; n=2,3

1.2. Kaliks[4]piroller

Kaliks[4]piroller dört pirol halkasının birbirine α pozisyonlarından sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarıyla bağlandığı tetrasiklik yapılardır.

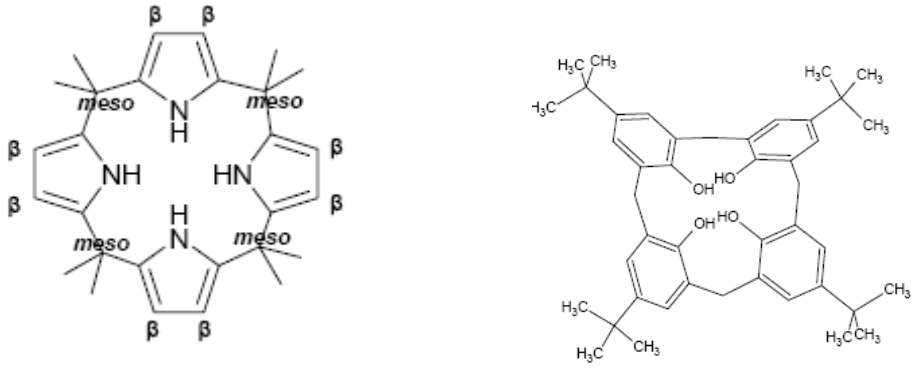
İlk olarak Baeyer (1886) tarafından oktametilkaliks[4]pirol'ün sentezlenmesiyle başlayan kaliks[4]pirol çalışmaları 1950'li yıllara kadar yavaş ilerleme göstermiş fakat 50'li yıllardan sonra IR, NMR gibi tekniklerin gelişmesiyle yapıları aydınlatılmış ve çalışmalar ivme kazanmış ve son yıllarda bu konu üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Kaliks[4]piroller 1990'lı yıllara kadar porfirinojenler olarak isimlendirilmekteydi. Kalikspiroller, porfirin benzeri bileşik formlarına okside olmadıkları için porfirinojen isimlendirilmesinden vazgeçilip, kaliks[4]pirol olarak adlandırılırlar.



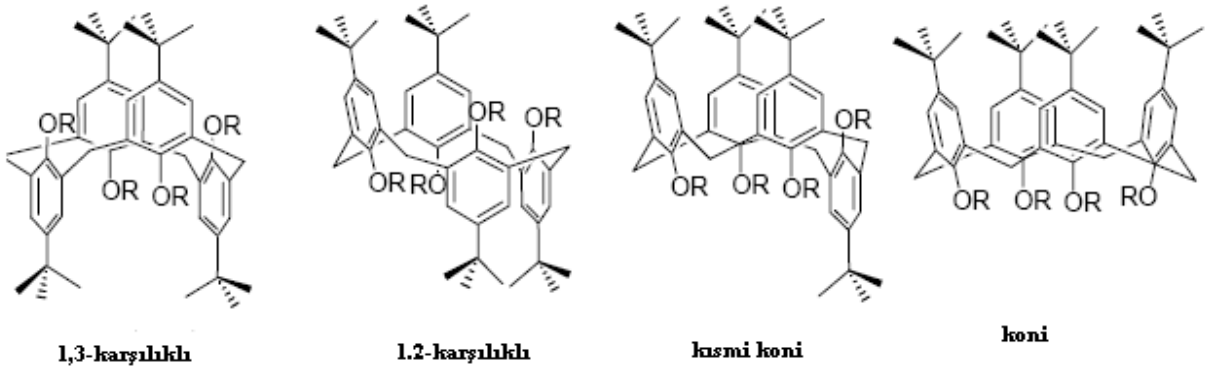
Şekil 1.20. Kaliks[4]pirol ile porfirinojen arasındaki fark

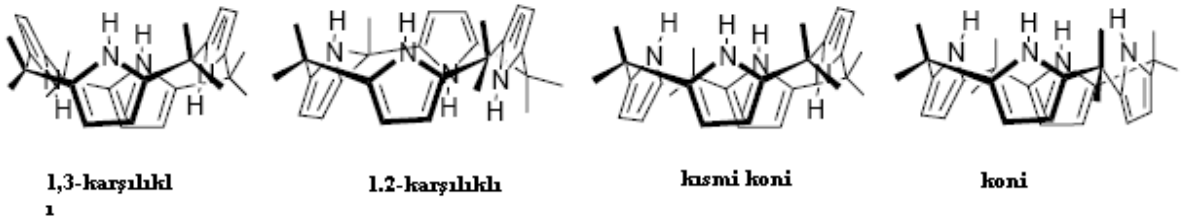
1.2.1 Kaliks[4]pirollerin Molekül Yapısı

Kaliks[4]piroller dört pirol halkasının birbirine α (2 ve 5 pozisyonları) veya diğer bir isimlendirme şekli ile *mezo*-benzeri pozisyonlardan sp^3 hibritleşmiş karbon atomları ile bağlı olduğu makrosiklik bileşiklerdir. Literatürde uzun süre porfirinojenler olarak isimlendirilmişler fakat kaliks[4]arenlere yapısal benzerlikleri dolayısıyla kaliks[4]pirol ismini almışlardır. Kaliks[4]pirol bileşiklerinde dört pirol halkasıda nötraldir ve bileşikte elektron delokalizasyonu yoktur. Kaliks[4]arenlere zıt olarak kaliks[4]pirollerde pirolik N-H grupları arasında hidrojen bağı zinciri yoktur. Kaliks[4]arenlerde olduğu gibi kaliks[4]pirol bileşiklerinde de 1,3-alterna, 1,2-alterna, kısmi koni ve koni konformasyonları vardır. Herhangi bir substrat olmadıkça makrosiklik yapının kaliksarenlerde çok yaygın olan koni konformasyonu almaz.



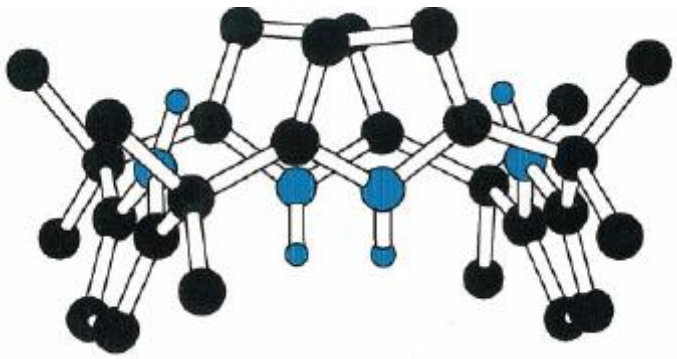
Şekil 1.21 Kaliks[4]pirolün ve kaliks[4]arenin yapısı





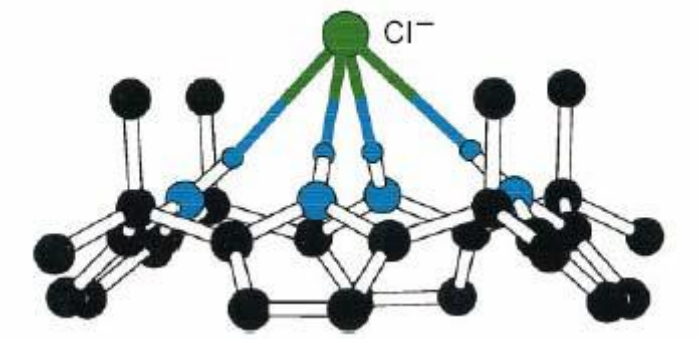
Şekil 1.22 Kaliks[4]pirolün ve kaliks[4]arenin konformasyonları

Kaliks[4]pirol makrosiklik yapıları için yapılan kristalografik çalışmalar; kristal yapının katı halde 1,3-alterne konformasyonda olduğunu göstermektedir. Yani yanyana olan pirol halkaları zıt yönlenmişlerdir (Şekil 1.23).



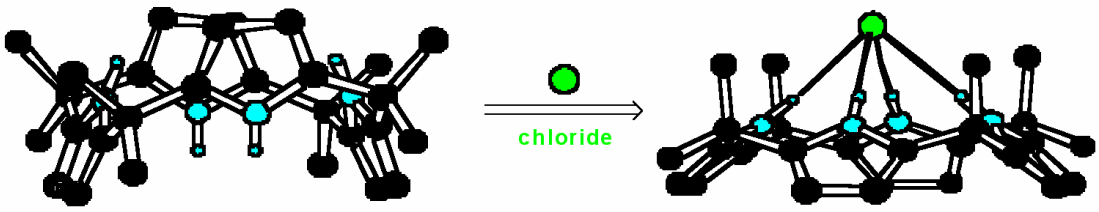
Şekil 1.23. 1,3-alterne konformasyon

Kaliks[4]pirollerin içerdiği dört N-H bağı dizisi bu moleküllerin anyonlarla ve nötral substratlarla hidrojen bağı yapmasına olanak vermektedir. Anyonlarla ve nötral substratlarla yapmış olduğu hidrojen bağı yapının koni konformasyonu almasına sebep olur (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. Koni konformasyonu

Sonuç olarak kaliks[4]piroller, bir solvent içerisinde çözündüklerinde veya bir çok durumda katı haldeyken eğer ortamdaki moleküller hidrojen bağı yapmıyorsa 1,3- alterne konformasyonu alırken, eğer ortamda uygun bir anyon veya hidrojen bağı yapabileceği nötral bir bileşik varsa koni konformasyonunu almaktadır (Şekil 1.25).

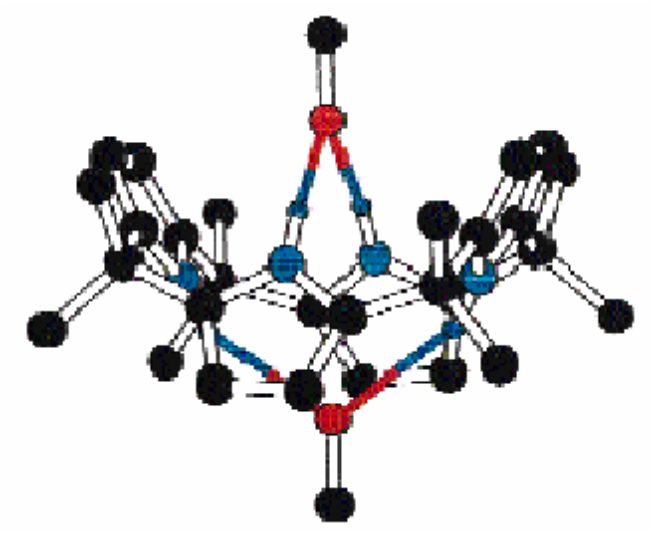
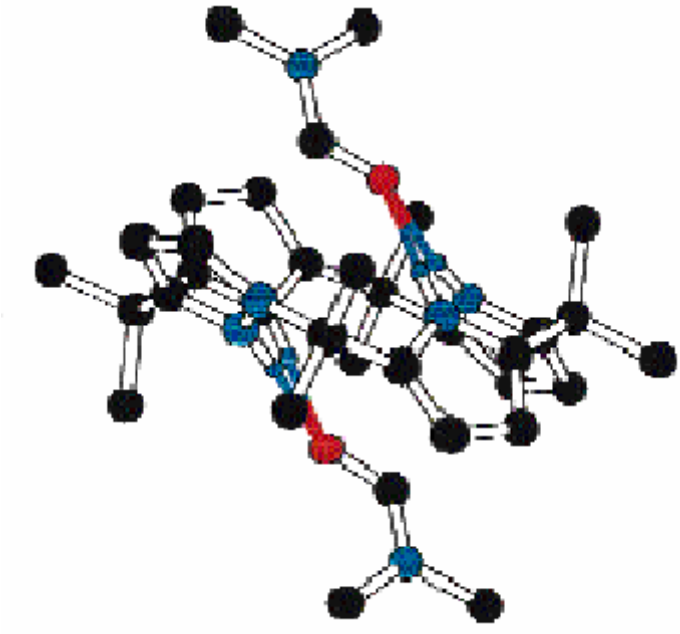


1,3-alterne konformasyon Koni konformasyonu

Şekil 1.25. Kaliks[4]pirolün konformasyon değişimi (chloride; klorit)

Kaliks[4]pirollerin konformasyonel yapısı kompleks yaptığı bileşiğe göre değişebilmektedir. Buna en güzel örnek metanol ve DMF ile yaptığı komplekslerdir. Kaliks[4]pirol bileşiği metanol ile kompleks yaptığında 1,3-alterne yapıyı tercih ederken DMF ile kompleks yaptığında ise 1,2-alterne yapıyı tercih etmektedir.

Tablo.1.2.1.1 Kaliks[4]pirolün metanol ve DMF ile konformasyonları

	Metanol ile 1,3-alterne konformasyon
	DMF ile 1,2-alterne konformasyon

1.2.2 Kaliks[4]pirollerin Sentezi

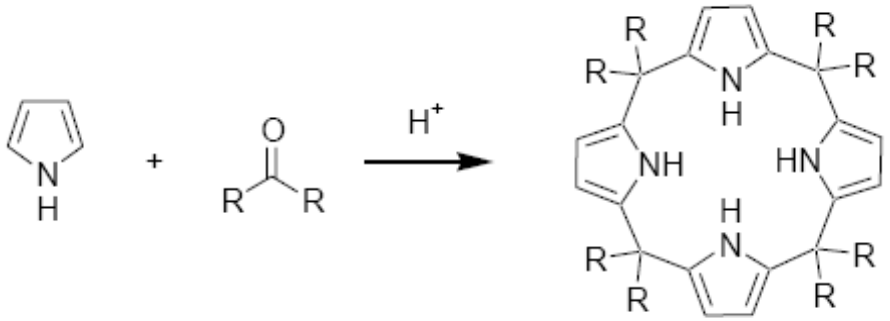
Kaliks[4]pirol bileşiklerinin sentezinde 3 sentez metodu vardır. Bu metotlar;

a) [1+1+1+1] kondenzasyon metodu
b) [2+2] kondenzasyon metodu
c) [3+1] kondenzasyon metodu

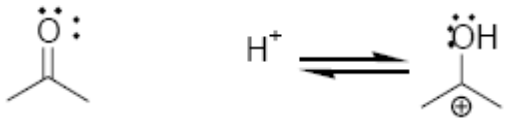
Bu yöntemlerden en sık kullanılanı [1+1+1+1] kondenzasyon metodudur.

1.2.2.1 [1+1+1+1] Kondenzasyon Metodu

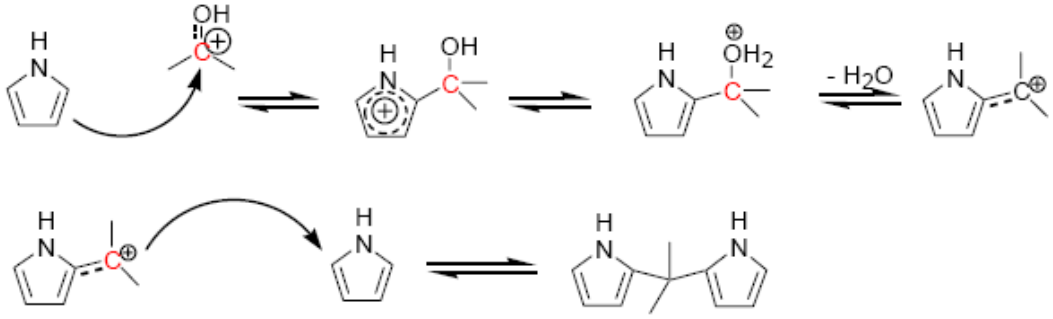
Yaygın olarak kullanılan bu yöntemde; kaliks[4]pirol bileşiği, ketonun asit katalizli ortamda pirol ile kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmektedir. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu su çıkışı olmaktadır. Yaygın olarak kullanılan asit katalizörleri hidroklorik asit, metansülfonik asit, trifloroasetik asit ve borontriflorürdietileter kompleksidir. Pirolün asidik ortamda çabuk polimerleşmesinden dolayı asit katalitik miktarda çok az kullanılmaktadır. Ayrıca reaksiyonlar azot atmosferinde ve $0^{O}C$'ye yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Çözücü olarakta; metanol, etanol, asetonitril ve diklormetan yaygın olarak kullanılır.



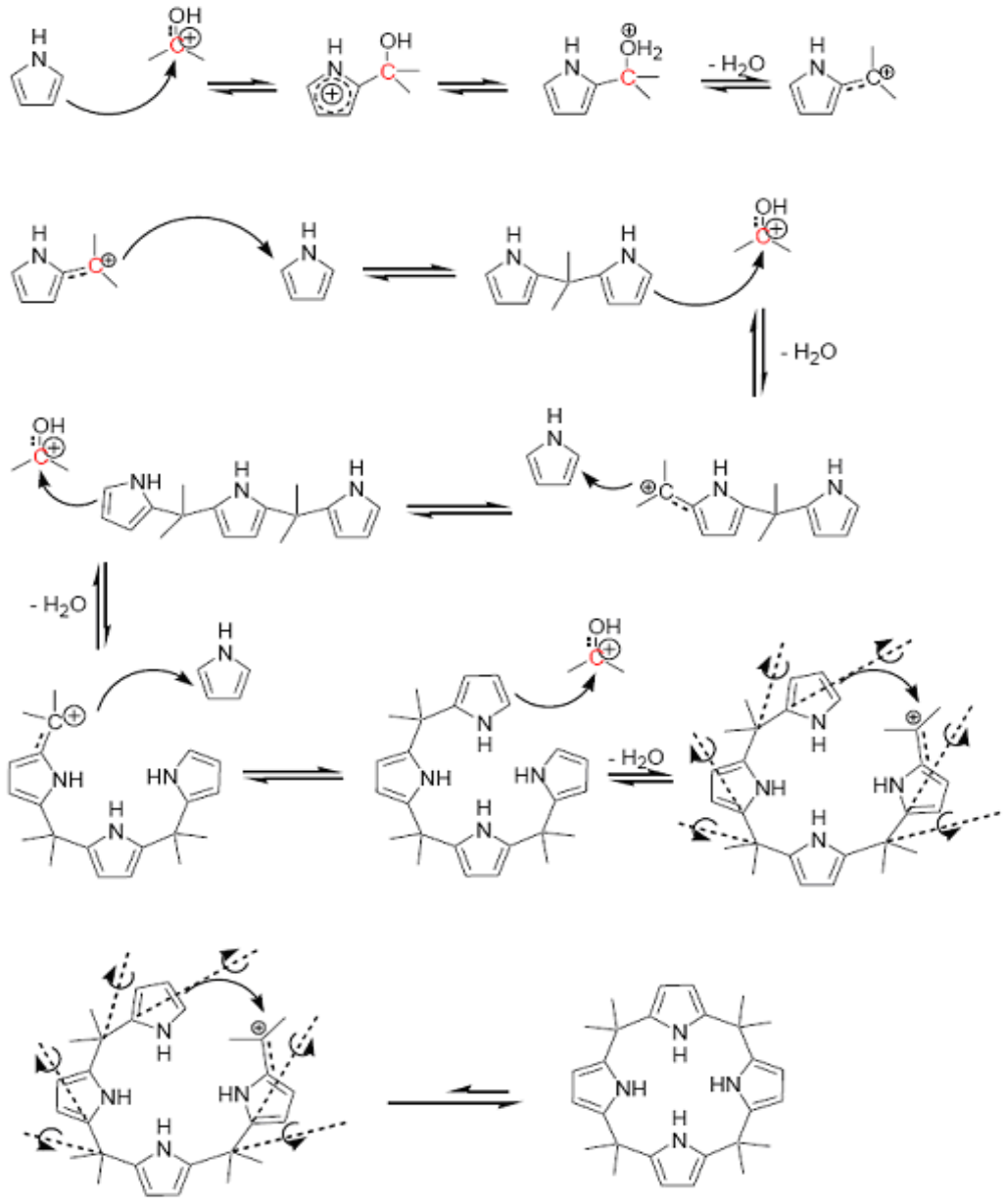
Kaliks[4]pirollerin sentezinde ilk olarak ortamda bulunan asit katalizör karbonil grubunun β karbonuna atak ederek karboksilonyum katyonunu oluşturur.



Oluşan elektrofil pirolün α karbonuna atak eder ve pirolyum katyonu oluşur. Oluşan sübstitüe pirolyum katyonundan su eliminasyonu olur ve oluşan yeni elektrofil başka bir pirole atak eder ve dipiran yapısı oluşur.

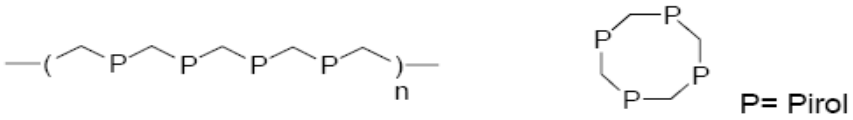


Aynı şekilde ortamdaki diğer karboksilonyum katyonu dipiran yapısı üzerindeki pirolün boş olan α karbonuna bağlanır ve yeni bir elektrofilin oluşması ardından suyun eliminasyonu ile yeni bir elektrofil oluşur ve bu elektrofil diğer bir pirole atak eder. Reaksiyon kararlı tetrasiklik yapının oluşumuna kadar devam eder ve son olarak kaliks[4]pirol yapısı oluşmuş olur. Reaksiyonun tam mekanizması şekil 1.26'da görülmektedir.



Şekil 1.26. Reaksiyon Mekanizması

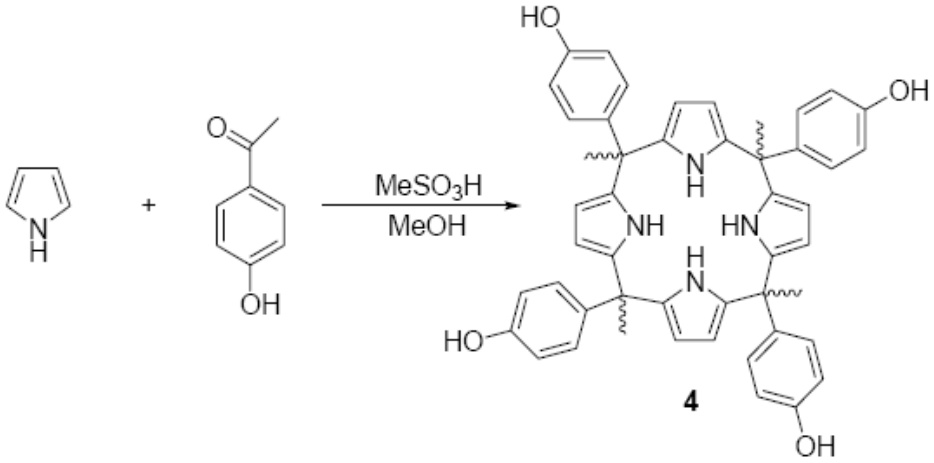
Oluşan ürünün lineer bir yapıyı değilde, siklik bir yapıyı tercih etmesinin sebebi ise molekül içi kondenzasyonun tercih edilir olması ve oluşan siklik yapının kararlı olmasıdır.



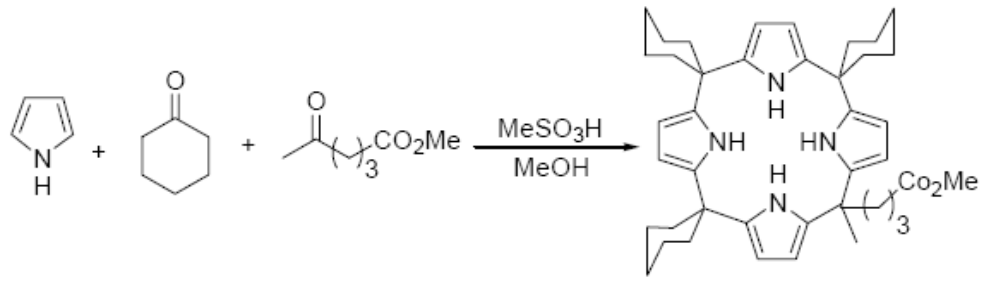
[1+1+1+1] kondenzasyon reaksiyonları homo kondenzasyon ve hetereo kondenzasyon olmak üzere iki gruba ayrılır.

Homo kondenzasyon reaksiyonları simetrik ve asimetrik olmak üzere iki gruba ayrılır. Simetrik homo kondenzasyon reaksiyonlarında; pirol ile simetrik bir ketonun 1:1 oranda reaksiyonu gerçekleşir. Pirol ile asetonun 1:1 oranında metansülfonikasit katalizörlüğündeki reaksiyonu simetrik homo kondenzasyon reaksiyonuna örnek verilebilir.

Asimetrik homo kondenzasyon reaksiyonunda, pirol ile asimetrik bir ketonun reaksiyonu söz konusudur.



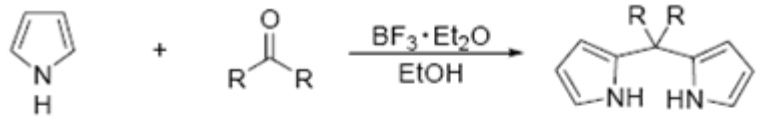
Hetereo kondenzasyon reaksiyonunda, pirol ile bir veya daha fazla ketonun asidik ortamdaki reaksiyonu söz konusudur. Hetereo kondenzasyon reaksiyonunun verimi düşüktür, bu nedenle reaktant oranı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Pirol, siklohekzanon ve metil-4-asetilbütüratın 2:1:1 metansülfonik asit katalizörlündeki reaksiyonu hetereo kondenzasyon reaksiyonuna bir örnektir. Oluşan ürün kolon kromotografisi ile ayrılmıştır (%12, silikajel, diklormetan).



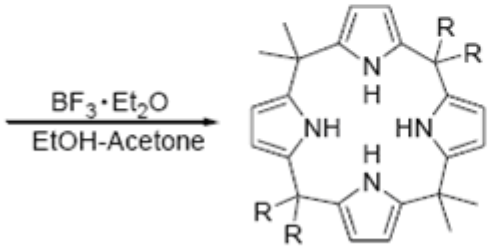
5 12%

1.2.2.2 [2+2] Kondenzasyon Metodu

[2+2] kondenzasyon reaksiyonunda, asit katalizörlüğünde iki dipirolmetan halkasının reaksiyonuyla gerçekleşir. [2+2] kondenzasyon reaksiyonları, [1+1+1+1] kondenzasyon reaksiyonu ile kontrol edilmeyen kaliks[4]pirol bileşiklerinin sentezi için idealdir.



R = phenyl 40%



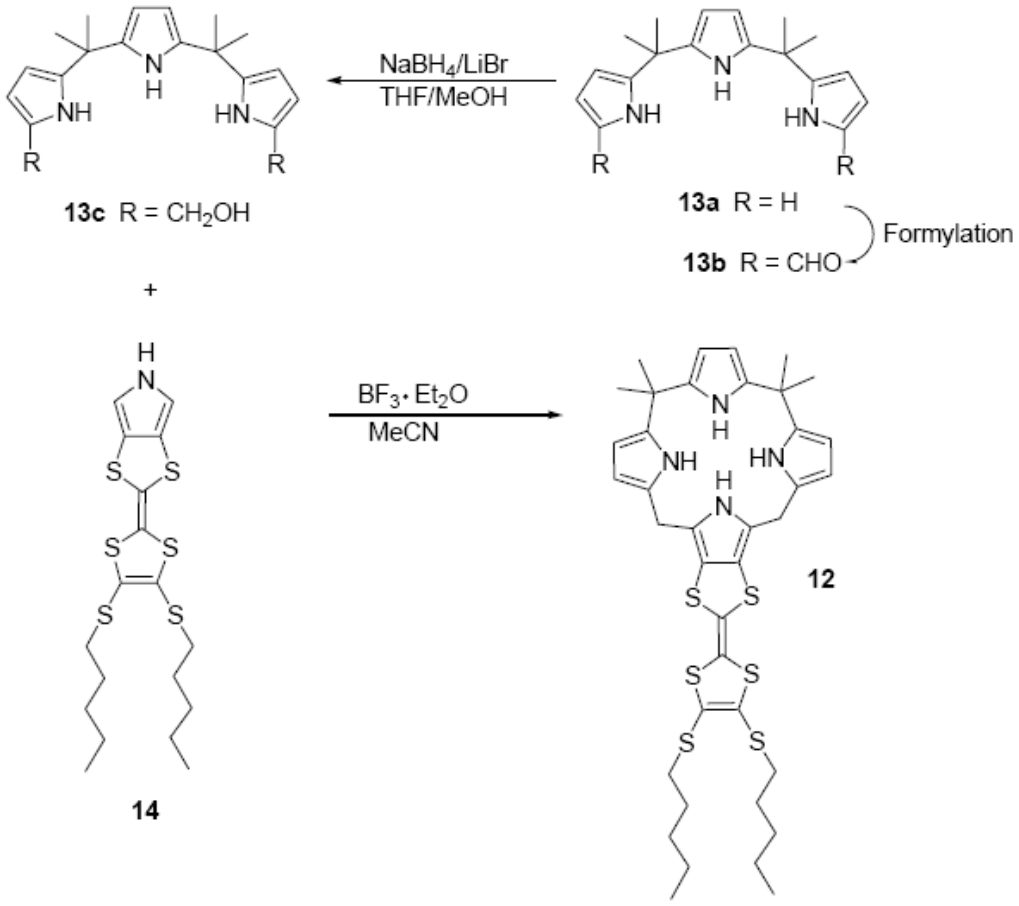
R = phenyl 56%

1.2.2.3 [3+1] Kondenzasyon Metodu

[3+1] kondenzasyon reaksiyonu, tripirol veya tripirol türevi bileşik ile pirol veya pirol türevi bileşiğin asidik ortamdaki reaksiyonu ile gerçekleşir. Pek tripiran bileşiğinin asidik ortamda kararlılığının az olması nedeniyle , bu tür reaksiyonların verimi düşüktür.

Pseudo kaliks[4]pirol**(12)** bileşiği [3+1] kondenzasyon metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Tripiran bileşiğinin formaldehit ile reaksiyonundan elde edilen bileşiğin indirgenmesi iletripirandimethanol oluşur. Tripirandiolün, asidik ortamda

tetrathiafulvaren içeren pirol ile sentezinden %21 verimle mono-TTF kaliks[4]pirol bileşiği meydana gelir. Bu bileşiğin, NMR spektroskopik teknikleri ve elektrokimyasal teknikler kullanılarak anyon bağlama özelliği incelenmiştir.



1.2.3 Kaliks[4]pirollerin Modifikasyonu

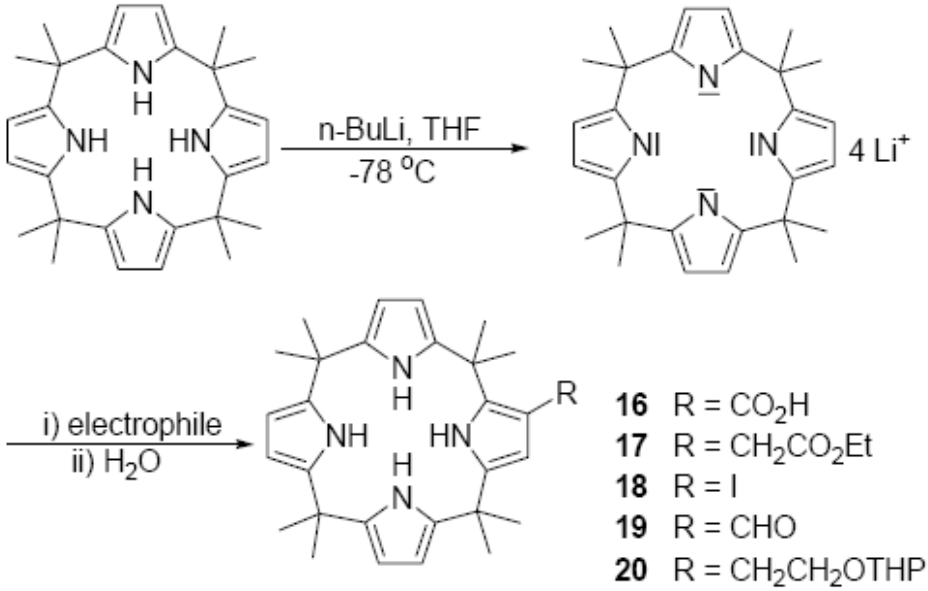
Kaliks[4]pirol bileşiklerinin modifikasyon metotları şunlardır;

1) C-iskeletinin modifikasyonu
2) Meso modifikasyonu
3) N-iskeletinin modifikasyonu
4) Dimerizasyonu

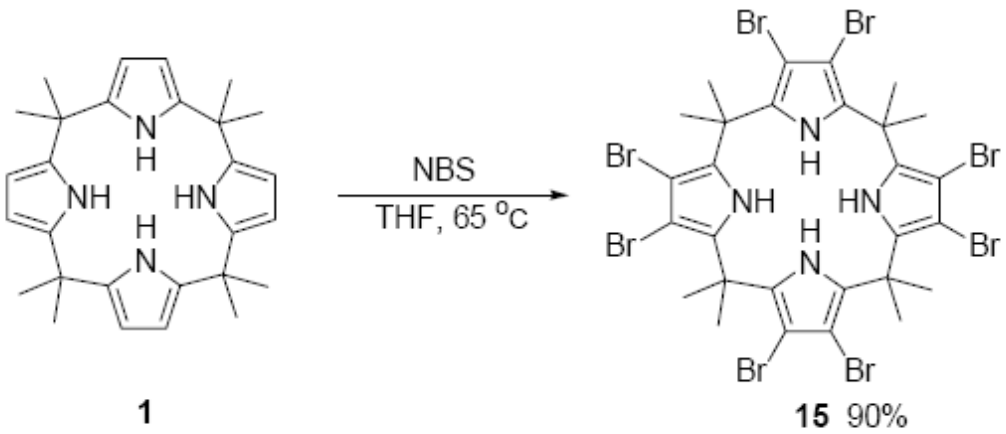
1.2.3.1 C-iskeletinin modifikasyonu

Kaliks[4]pirol bileşiklerinin β pozisyonundan fonksiyonlandırılması C-iskeletinin fonksiyonlandırılması olarak adlandırılır. En yaygın C-iskeletinin fonksiyonlandırılması β-okta ve β- mono fonksiyonlandırılmasıdır. Sesler ve ark.(1997) ‘de mesooktametilkaliks[4]pirol bileşiklerinin 4 ekivalent n-bütillityum ile reaksiyonundan polianyon bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin etilbromo asetat

ile muamele edildiğinde geometrik şekilleri itibari ile C-iskeleti diyebileceğimiz β pozisyonlarından mono fonksiyonlandırma yapılmışlardır.

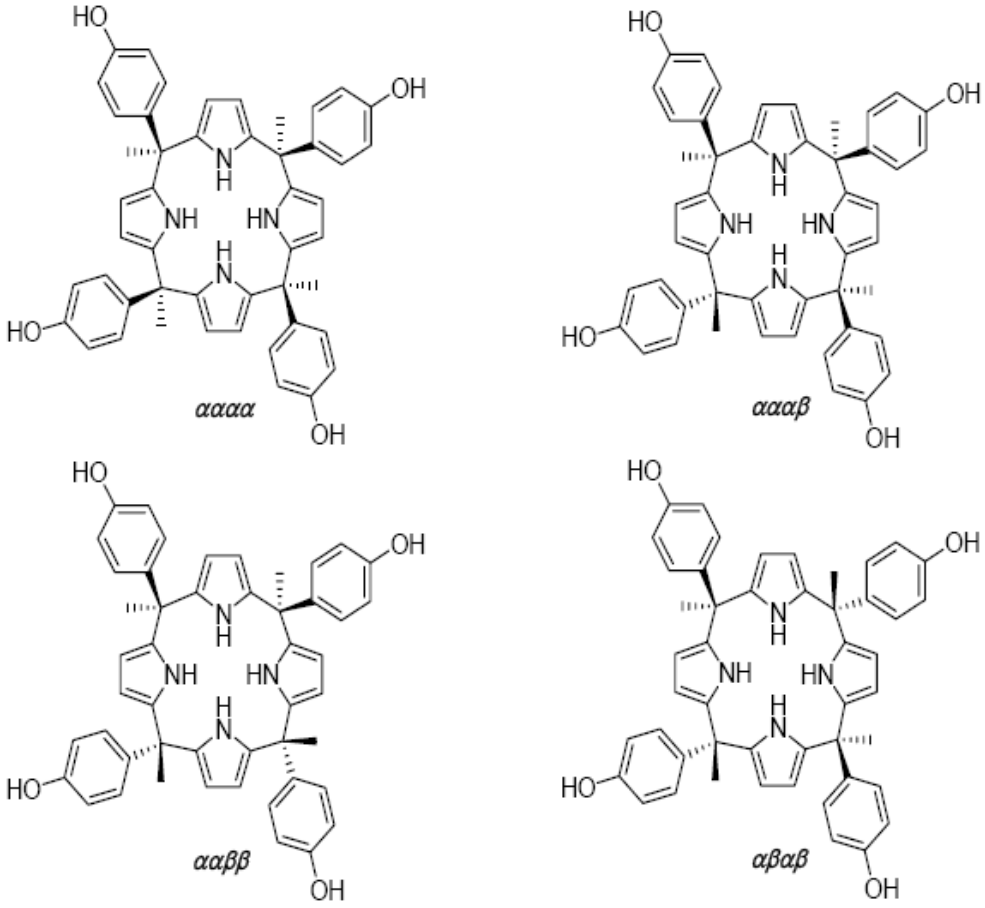


Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin, 8 ekivalent NBS ile 5 saat ısıtılmasıyla %90 verimle β-oktabromokaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir.



1.2.3.2 *Meso* modifikasyonu

Kaliks[4]pirol bileşiklerinin meso pozisyonlarına aril veya kararlı grupların katılmasıyla kaliks[4]pirol yapısının anyon seçiciliği değişebildiği gibi katodik, anodik ve nötral bağlama için seçici ikincil bağlama tarafları oluşturulur. Kalikspirol bileşiklerinin meso pozisyonlarından modifikasyonuna en iyi örnek 4. bileşiğin *αααα, αααβ, ααββ ve αβαβ* izomerleridir. Bu izomerler kolon kromotografisi metodu kullanılarak birbirinden ayrılmıştır.

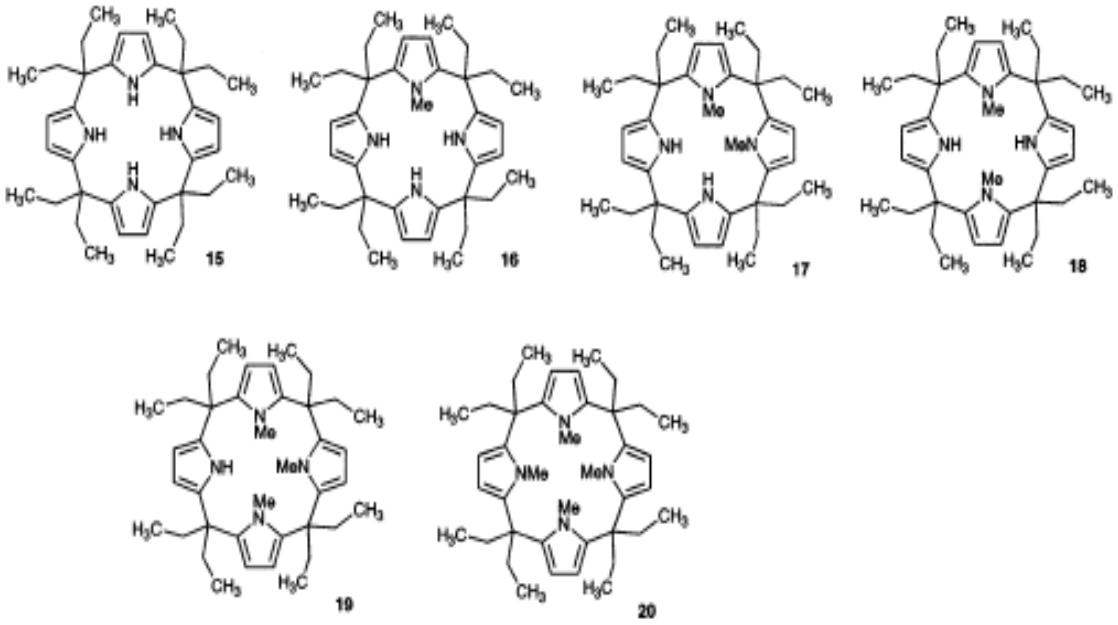


1.2.3.3 N- iskeletinin modifikasyonu

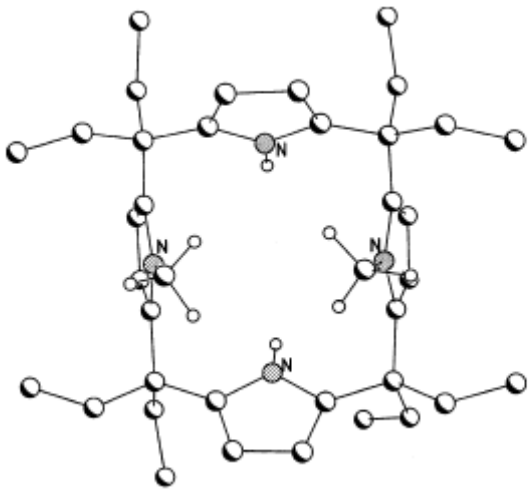
Takata ve ark. (1998) 'de yaptıkları çalışmalarda kalikspirol bileşiklerinin N-iskeleti üzerinden modifikasyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. N iskeletinin modifikasyonunda oktaetilkaliks[4]pirolün sodyumhidrür ve metil iyodür ile THF içerisinde 18-crown-6 varlığında reaksiyonundan N metilenmiş kalikspiroller verdiği bilinmektedir. Değişen MeI konsantrasyonuna göre oluşan ürün miktarları tablo.1.2.3.1 da verilmiştir.

Tablo1.2.3.1 15 nolu bileşiğin N metillenmesi sonucu elde edilen ürün dağılımı

Reaktant molar oranı	MeI:**15**	**Ürün Dağılımı** (%)				
		16	**17**	**18**	**19**	**20**
1:1		29	0.8	5.0	<1	<1
2:1		0.6(<1)	0.8(<1)	37(30)	23(13)	22(5)



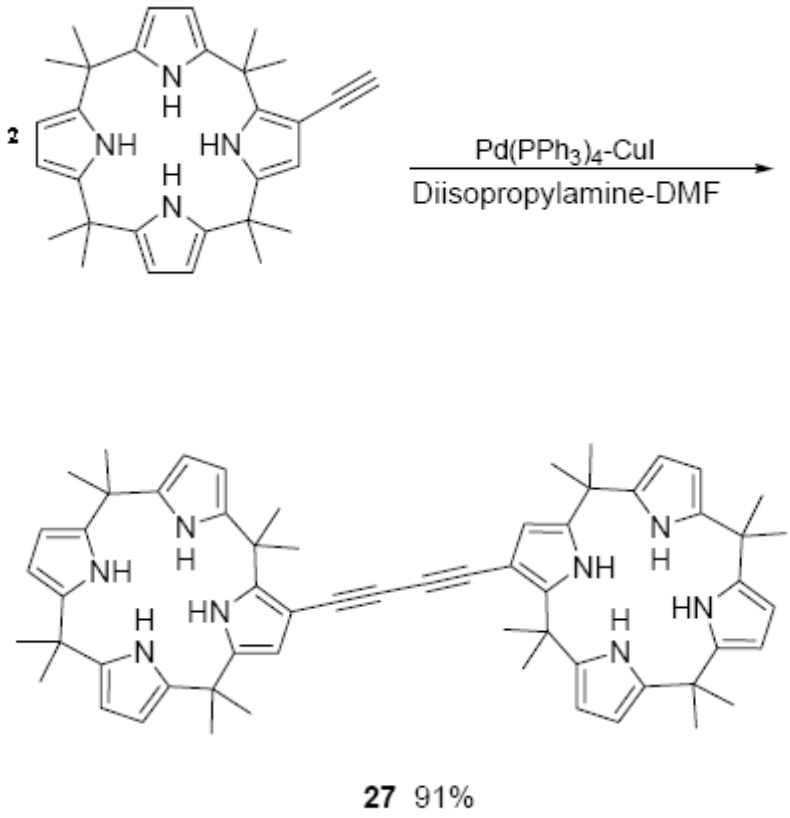
Tablo.1.2.3.1'de görüldüğü gibi 1 ekivalent MeI kullanıldığında, mono-N metiielnmiş türev 16, 2 ekivalent kullanıldığında ana ürün 1,3 dimetillenmiş 18 olmakla beraber bis, tris, tetrakis türevleride oluşamktadır. 18 ürün görüldüğü üzere katı halde 1,3-alterne konformasyonda bulunmaktadır.



Şekil.1.26. 1,3-N-dimetilkalik[4]pirol bileşiğinin X-ışınları kristalografisi

1.2.3.4 Dimerizasyon

Kaliks[4]piroller, uygun geometrilerde polianyon sübstratların bağlanması ile dimerik bileşikler oluşur.

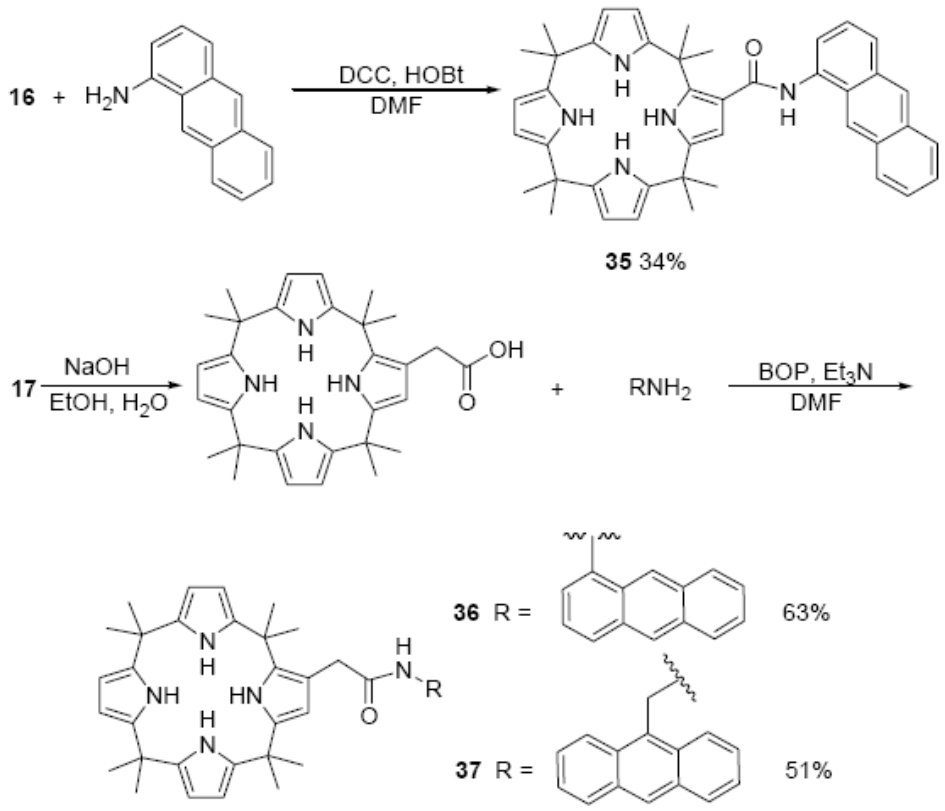


Şekil1.27. Dimer Yapıda Kaliks[4]pirol Sentezi

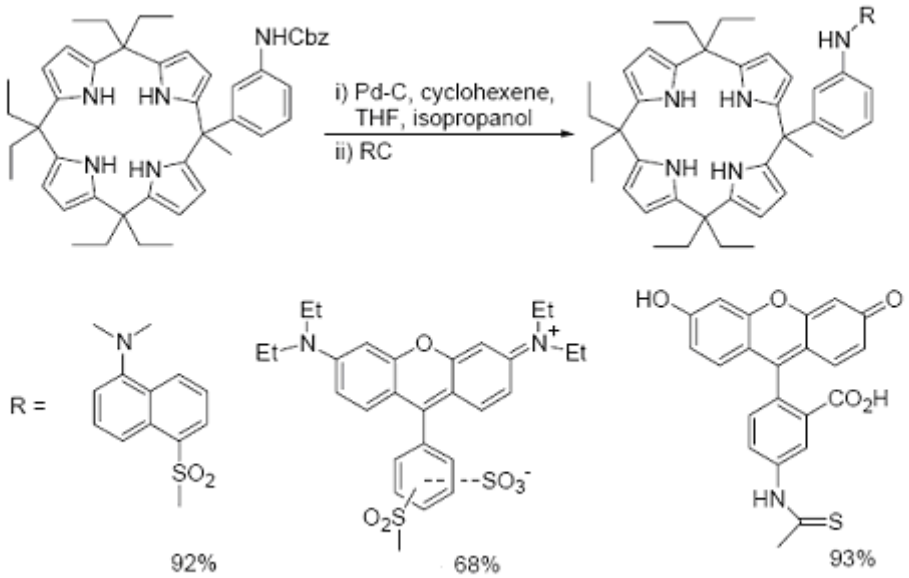
1.2.4 Kaliks[4]pirol ve Türevi Bileşiklerin Uygulama Alanları

1.2.4.1 Kaliks[4]pirol kaplı optik sensörler

Bulding blocks kaliks[4]pirol bileşiklerine çeşitli kromofor veya floresans grup takılarak çok sayıda optik anyon sensörü sentezlenmiştir. 35-37 nolu anyon sensörleri, β-monosübstitüe kaliks[4]pirol bileşiklerinden türetilmiştir. 16 nolu bileşiğin disiklohekzilkarboimidine(DCC) ve hidroksilbenzotriazole(HOBt) kullanılarak 1-aminoantrasen ile bileşiği ile reaksiyonundan %34 verimle kaliks[4]pirol-antrasen bileşiği elde edilmiştir. 17 nolu bileşiğin bazik ortamda asidine dönüştürüldükten sonra, 1-aminoantrasen ve 9-aminoantrasen bileşiğini bağlayarak %63 ve %51 verimle bileşikler sentezlenmiştir. Kalik[4]pirol-antrasen konjugasyonlarının farklı anyonlarla titrasyonu yapıldığında, bileşiklerin yapısındaki amit-alkil bağları aracılıyla antrasen florophere transfer edilmesiyle elektronik değişiklik sağlanmıştır.

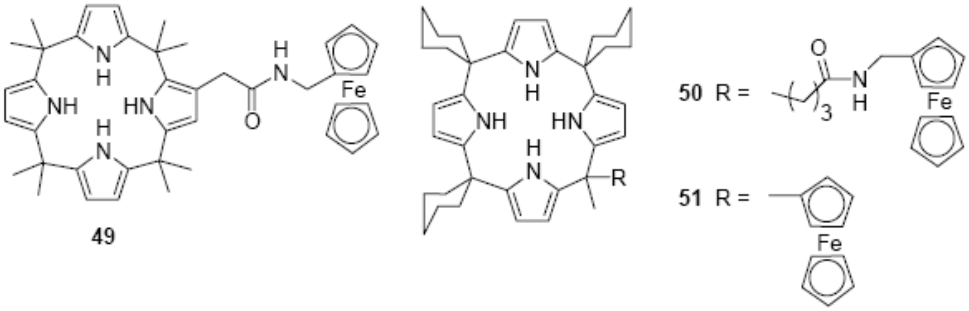


Kaliks[4]pirol bileşiklerine kromofor grubun *meso* pozisyonundan bağlandığı anyon sensörleride sentezlenmiştir. Pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected 3-aminoasetofenonun asit katalizörlüğünde reaksiyonundan elde edilen bileşiğin hidroliz reaksiyonundan 3-aminofenilkalikspirol bileşiği sentezlenmiştir.



1.2.4.2 Kaliks[4]pirol kaplı elektrokimyasal sensörler

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda kaliks[4]pirol bileşiklerinin β veya meso pozisyonlarından fonksiyonlandırılması ile elektrokimyasal sensör olarak kullanılan bileşikler sentezlenmiştir. 49, 50 ve 51 nolu bileşikler elektrokimyasal sensör olarak kullanılmaktadır.

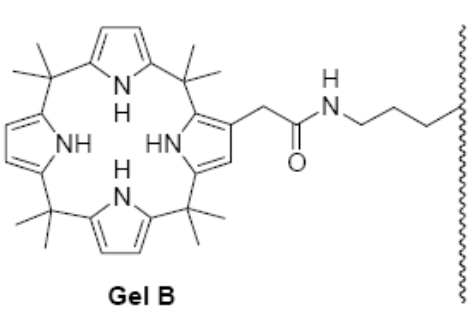


51 nolu bileşik, pirol, siklohekzanon ve asetilferrosenin hetereo kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Bu bileşikle yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucu aşırı miktarda dihidrojenfosfatın asetonitril/DMSO(9:1 v/v) 'daki çözeltisinin eklenmesiyle 100Mv 'a kadar katodik kayma gözlemlendi.

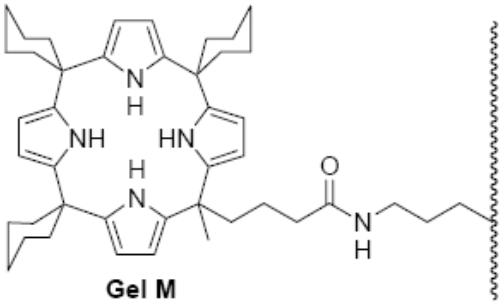
Kaliks[4]piroller, PVC-based membranları kaplayarak iyon seçici elektrot olarak olarakta kullanılmaktadır. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiği içeren bir iyon seçici elektrot ile yapılan potansiyometrik çalışmalarda düşük pH'larda (3.5-5.5) Br^-, CI^- ve $H_2PO_4^-$ güçlü anyonik cevap gösterirken, F^- daha az göstermektedir. Bu çalışmalar sonucunda kalik[4]pirol ve türevi bileşiklerin PVC- based iyon seçici elektrot yapımında önemli rol oynar.

1.2.4.3 Kaliks[4]pirol kaplı HPLC destekleri

Kalks[4]pirol bileşikleri silikajele modifiye edildiğinde, katı faz HPLC destek olarak davranırlar. Gel B ve Gel M F^-, CI^-, Br^-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ ve Cbz-protected anyonik aminoasitlerin ayrımı için etkin iken, hemde nükleoidlerin ve oligonükleoidlerin ayrılmasında kullanılır.



Gel B



Gel M

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çalışmanın Amacı

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması, kompleksler "özellikle vic-dioksim kompleksleri" üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oldukça geniş kullanım sahası olan oksimlerin bir kısmı ilaçların imalatında hammadde olarak kullanılır iken bir kısmının da ilaçların yapımında etkinliği artırıcı katkı maddesi olarak kullanılması bu yöndeki çalışmaları hızlandırmıştır. Özellikle yapılarında pirol grubu ihtiva eden oksimlerin biyokimya, tıp ve ilaç kimyasında yaygın kullanımı söz konusudur. Son zamanlarda pentapirolik makrosiklik bileşiklerin potansiyel kanser ilaçları olarak aktivite göstermeleri alanındaki çalışmalar, bizim yapısında kalikspirol grubu ihtiva eden vic-dioksim ligandı ve komplekslerinin sentezi ile ilgili yeni bir çalışma alanı oluşturmamıza ışık tutmuştur. Bu çalışmalarımız sonucunda uygun pozitif çıktıların alınması durumunda sentezlenen bileşikler, patent çalışmalarına bir zemin teşkil edecektir. Çalışma sonuçları patent altında korunabildiğinde ülke ekonomisine hem mali hem de saygınlık açısından çok fazla yarar sağlayacaktır.

Son zamanlarda kaliks[4]pirol bileşiğinin meso pozisyonuna kromofor grup bağlanarak ikinci jenerasyon kaliks[4]pirol anyon sensörlerinin sentezlenmesi, bizim yeni çalışmamızın yönünü belirleyen önemli faktörlerdendir. İleriki çalışmalarda, sentezleyeceğimiz yeni vic-dioksim ligandının anyon seçicilik özelliği araştırılarak sensör özellikleri incelenebilir. Bu çalışmalar da vic-dioksim ligandlarının ve geçiş metal komplekslerinin kullanım alanının artmasına önemli katkılar sağlayacaktır.

2.2. Literatür Özetleri

Geçiş metalleri ile elektron verici gruplara sahip ligandlardan meydana gelen komplekslerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi ve yapılarının aydınlatılması biyokimya, ilaç kimyası, boyar maddeler, polimer kimyası ve tarım gibi birçok alanda önem kazanmaktadır (Bekaroğlu 1978). Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan vic-dioksim komplekslerinin sentezi ile ilgili günümüze kadar pek çok çalışma yapılmıştır (Özcan ve Mirzaoğlu 1988, Karataş ve ark., 1992, Gürsoy ve ark., 2000, Köysal ve ark., 2004). Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayide kullanım alanının artması özellikle vic-dioksim

kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Durmuş ve ark., 2004).

Özcan ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, amphi-klorogliokSim, antiklorogliokSim ile 4-butilanilin ve 4-fenilazoanilin reaksiyonları sonucu yeni vic Dioksim ligandları sentezleyerek, bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II), Sentezledikleri ligandlarının Cd(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir. ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR, kütle spektrumu teknikleriyle aydınlatmışlardır. Kurtoğlu ve Serin (2002) yaptıkları çalışmada, monokloro-anti-glioksimden çıkarak etoksi grubu içeren yeni bir vic-Dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandın Co(II), Cu(II), Ni(II) metal iyonlarıyla komplekslerini elde etmişlerdir.Sentezledikleri ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, UV-VIS, IR,-^{1}HNMR, teknikleriyle aydınlatmışlardır. Aydoğdu ve ark., (2002) yaptıkları çalışmada yeni bir glioksim ligandının Ni(II) metal iyonu ile 1:2 oranda metal kompleksini izole etmişlerdir. Bu kompleksin elektriksel ve optik özelliklerini inceleyerek anorganik yarı iletken özelliğe sahip olduğunu göstermişlerdir. Oksim bileşiklerinin tıp ve ilaç kimyasında kullanılmasıyla ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan en çok dikkat çekeni pirol grubu ihtiva eden oksim bileşikleri ile ilgili çalışmalardır. 1-metil-2-asetilpirolün oksim bileşiğinin ağrı kesici etkilerinin yanı sıra lokal anastezik etkilerinin de bulunduğu görülmüştür (Abele 2004).

Bu proje kapsamında sentezlenmesi planlanan vic-dioksim ligandı ve komplekslerinin yapısında yer alan kaliks[4]pirol bileşiği türevleri ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. 1886' da Baeyer'in aseton ile pirolün asidik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonundan tetrametilkaliks[4]pirol bileşiğinin sentezlenmesi ile başlayan kalikspirol çalışması günümüze kadar bir çok yeni kalikspirol bileşiklerinin sentez çalışmalarına öncülük etmiştir. Bu araştırmaların sonucunda kalikspirol gibi nötral non-aromatik poliprotik makrosikliklerin anyon bağlayıcı özellikleri araştırma konusu olmuştur. Daha sonraki çalışmalarda, kalikspirol bileşikleri incelenerek bu bileşiklerin sadece anyon bağlama özelliği olmadığı aynı zamanda kısa zincirli alkollerle, amidlerle ve oksijen içeren nötral bileşiklerle de kompleks oluşturdukları anlaşılmıştır.

Kaliks[4]pirol bileşiklerinin C-iskeleti (β pozisyonu), N-iskeleti ve meso pozisyonlarından fonksiyonlandırılması ile sentez kimyası açısından önemli makrosiklik bileşikler elde edilmiştir. Pirol, siklohekzanon ve metil 4-asetilbütiratın 2:1:1 oranında asidik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonundan monoestersübstitüekaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiğin hidrolizinden oluşan asit türevinin hidrojen köprüleri ile kaliks[4]pirol dimeri oluşturduğu rapor edilmiştir (Sessler ve ark., 1996). Monoestersübstitüekaliks[4]pirol bileşiği ile 1-aminoantrasen bileşiği reaksiyonundan anyon sensörü olarak kullanılan kaliks[4]pirol-antrasen bileşiği yüksek verimle sentezlenmiştir. Meso-oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin 4 ekivalent n-bütillityum ile reaksiyonundan elde edilen bileşik etilbromasetat ile muamele edildiğinde β pozisyonlarından mono yada poli-alkilasyon reaksiyonu gerçekleşmiştir. Kaliks[4]pirol bileşiğinin meso pozisyonuna kromofor grup bağlanarak ikinci jenerasyon kaliks[4]pirol anyon sensörleri sentezlemiştir. Bu çalışmada pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected 3-aminoasetofenon bileşiklerinin asidik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonundan kaliks[4]pirol türevi bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiğin karbonilklorit veya isotiyosiyanat grubu içeren bileşikler ile reaksiyonundan iyi verimle sensör özelliği gösteren bileşikler izole edilmiştir (Anzenbacher ve ark., 2000). Pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected 3-aminoasatofenon bileşiğinin asidik ortamdaki reaksiyonu sonucu oluşan ürünün %40 KOH çözeltisi ile hidrolizi sonucunda 3-aminofenilkalikspirol bileşiği sentezlemiştir.

Kaliks[4]pirol bileşiklerinin elektokimyasal sensör özelliklerinin incelendiği çalışmalar yapılmıştır. Karbon pasta elektrot ve iyon seçici elektrotlar kullanılarak ferrosen bileşiği ile fonksiyonlandırılmış kalikspirol (redoks aktif reseptör) kullanılarak sulu çözeltilerde anyon tayini yapılmıştır (Szymanska ve ark., 2006). Pirol, siklohekzanon ve asetilferrosenin kondenzasyon reaksiyonundan ferrosen sübsitüe kaliks[4]pirol sentezlenmiş ve CV tekniği kullanılarak elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır (Gale ve ark., 2001).

Woodward ve ark., (1960) tarafından pentapirolik makrosiklik bileşiklerin senteziyle, genişletilmiş porfirin ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Bu bileşiklerin Co(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda, pentaprolik makrosiklik bileşiklerin metalasyonu ($RhCI_3$ ve $IrCI_3$) ile rodyum ve iridyum dikarbonilklorür tuzu kompleksleri sentezlenmiştir (Sesler ve ark., 1991). Önceki yıllarda yapılan çalışmalarda, safirinlerin metalasyonu ile elde edilen bileşikler makrosiklik bileşikler arasında önemli bir yer teşkil etmezken, son zamanlarda hidrofilik safirinlerin potansiyel kanser ilaçları olarak biyolojik aktivite göstermeleri bu alandaki çalışmaların artmasına sebep olmuştur

Son zamanlarda proje yürütücüsü tarafından, makrosiklik grup ihtiva eden vic-dioksim ligandları ve metal komplekslerinin sentezlenmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada maddelerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler hidroksilaminhidroklorür, sodyum karbonat, kloral hidrat, sodyum hidroksit, derişik sülfürik asit, potasyum hidroksit, hidroklorik asit, etanol, metanol, dietil eter, kloroform, n-hekzan, etilasetat, p-aminoasetofenon, benzilkloroformat, pirol, 3-pentanon, $BF_3.Et_2O$, NaCl, Na_2SO_4, $NiCI_2.6H_2O$, $CoCI_2.6H_2O$, $CuCI_2.2H_2O$, trietilamin, silikajel, piridin, diklormetan Merck firmasından temin edilmiş ve yeniden saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

İnfrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer 1600 series FT-IR

^{1}HNMR Spektrometresi: Varian 400 MR

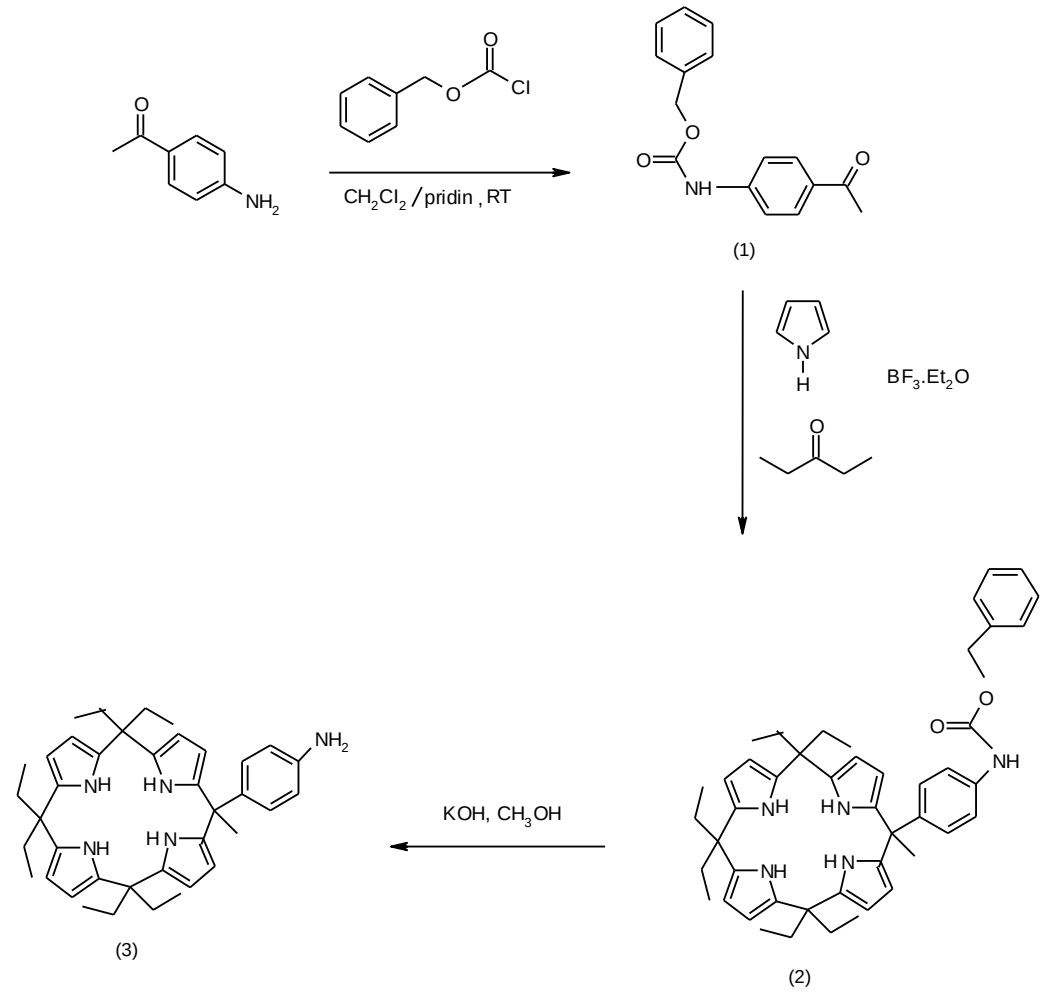
S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi SMP-20.

3.3. Yöntem

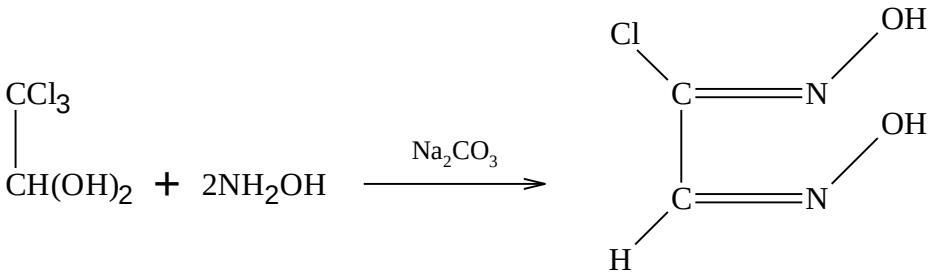
3.3.1. 4-aminofenilkaliks[4]pirol Sentez Yöntemi

Bu çalışmada p-aminoasetofenondan çıkarak 4-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir. Sentez reaksiyonları aşağıda verilmiştir. (Anzenbacher, Jr. ve ark., 2006)

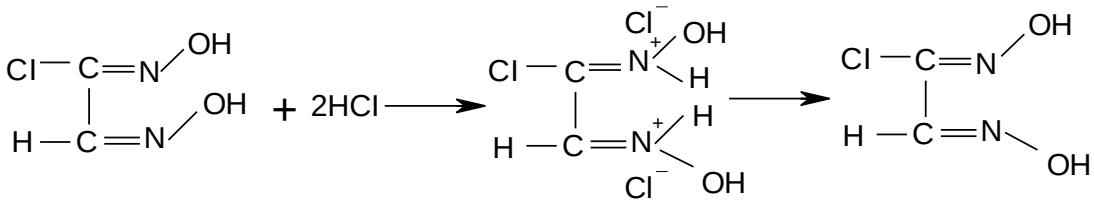


3.3.2. Ligantların ve Komplekslerinin Sentezi

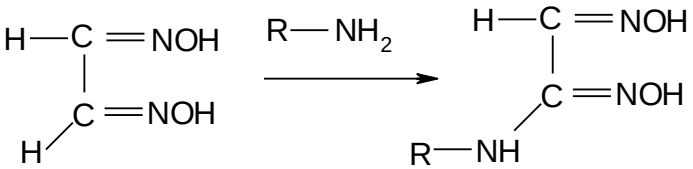
Bu çalışmada sentezlenen *vic*-dioksim bileşiklerini ve komplekslerini oluşturmak için öncelikle hidroksilaminhidroklorür, sodyum karbonat ve kloral hidrattan çıkarak amphi-klorglioksim elde edildi.



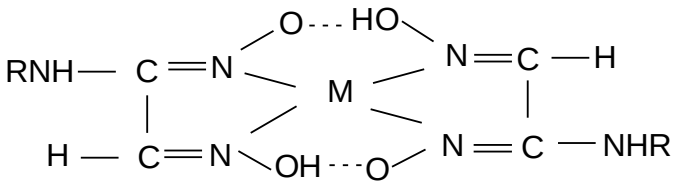
Daha sonra amphi-klorogliokximin,derişik HCI ile reaksiyonundan anti-klorogliokxim elde edildi.



Anti-klorogliоksim elde edildikten sonra, amin grubu içeren kaliks[4]pirol (R) bağlanarak yeni dioksim türevi elde edildi.



Sentezlenen ligandın geçiş metalleri (M) ile kompleksleri elde edildi.



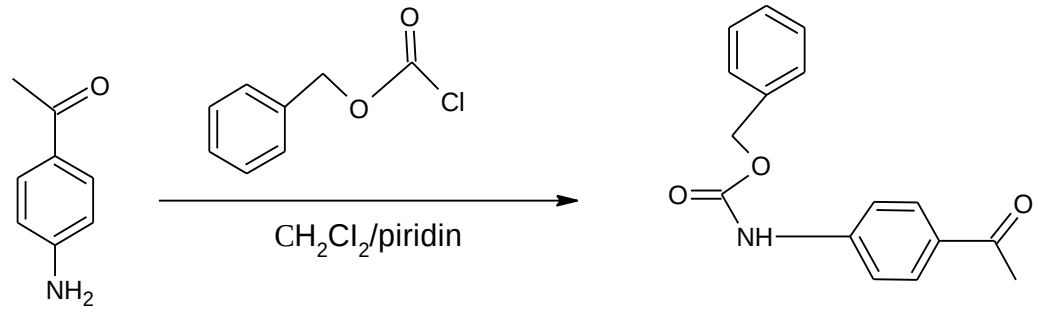
4.DENEYSEL KISIM

4.1.Benziloksikarbonil-p-aminoasetofenon Sentezi

1,5 g p-aminoasetofenon 52,5 mL CH_2Cl_2 +1,5 mL piridin karışımında çözülür. Daha sonra çözeltiye %95'lik benzilkloroformat (yaklaşık 1,8 mL) damla damla ilave edilir. Oluşan turuncu renkli çözelti oda sıcaklığında geri soğutucu altında 1 gün karışmaya bırakılır. Çözelti ilk önce 40 mL saf su ile ekstrakte edilir. Alınan organik faz 0,1M HCl ile (3x30 mL) ile yıkanır,daha sonra doygun $NaHCO_3$ ile yıkanır. Alınan organik fazın çözücüsü evapratörde uzaklaştırılır. Oluşan açık sarı renkli çökelti sıcak etanolden kristallendirilir. Oluşan kristaller süzülür ve açık havada kurumaya bırakılır.

Verim: 2,0414 g (% 68,5)

Erime Noktası: 126 ^oC

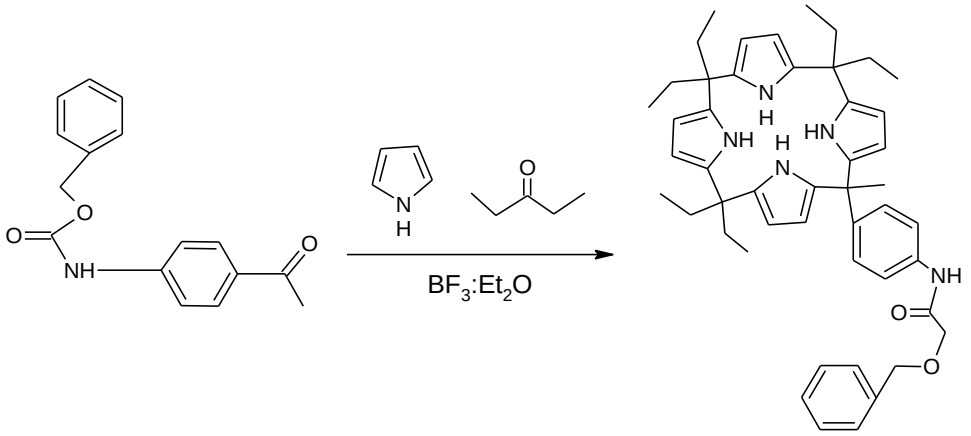


4.2. Benziloksikarbonilkaliks[4]pirol Sentezi

Sentezlenen benziloksikarbonil-p-aminoasetofenon bileşiğinden 1,5 g alınır ve 60 mL metanol + 60 mL CH_2Cl_2 karışımında çözülür. Daha sonra çözeltiye 1,5 mL pirol ve 2,4 mL 3-pentanon ilave edilir. Katalizör olrak $BF_3.ET_2O$ (1,8 mL) ilave edilir. Çözelti oda sıcaklığında geri soğutucu altında 2 gün karıştırılır. Çözeltinin yarısı evapratörde uzaklaştırılır, geriye kalan çözelti 30 mL $CHCl_3$ + 30 mL $NaHCO_3$ ile ekstrakte edilir. Organik faz alınır ve tekrar $NaHCO_3$ ile ekstrakte edilir. Alınan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulur. Çözeltinin bir kısmı uzaklaştırıldıktan sonra madde kolon kromotografisi (3:1 n-hekzan,etilasetat) ile saflaştırılır.

Verim:0,3970 g (%10)

Erime Noktası: 89 ^oC

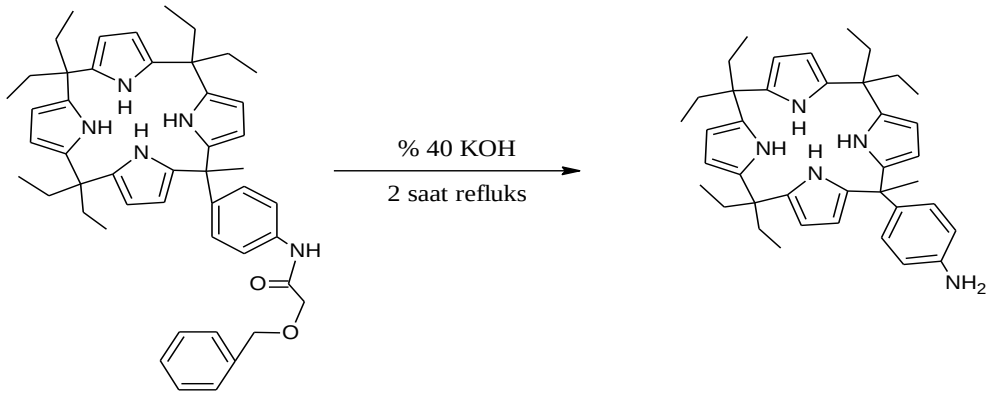


4.3. 4-aminofenilkaliks[4]pirol Sentezi

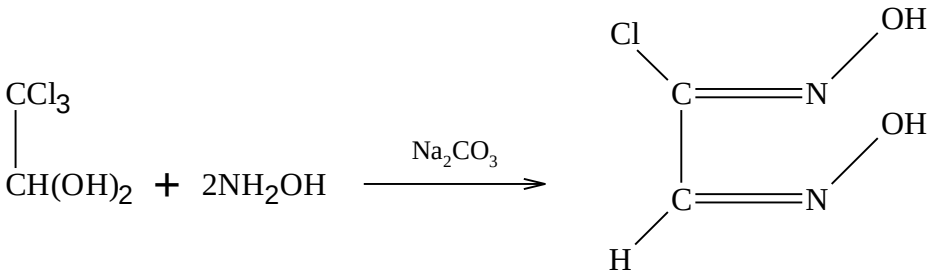
0,15 g benziloksikarbonilkaliks[4]pirol maddesinden alınır ve 15 mL etanolde çözülür. Daha sonra karışıma yavaş yavaş %40'lık KOH çözeltisinden 15 mL ilave edilir. Madde geri soğutucu altında kademeli ısıtılarak 3 gün karıştırılır. Çözelti daha sonra eter ile (25 x 3) ile yıkanır. Eter fazına alınan madde doygun NaCl çözeltisi (3x 50) ile yıkanır.Madde kolon kromotografisi (4:1 n-hekzan, etilasetat) ile saflaştırılır. Beyaz renkli kristaller elde edilir.

Verim: 0,0518 g (% 42,5)

Erime Noktası: 222 ^{o}C



4.4. Klor-amphi-Glioksim Sentezi

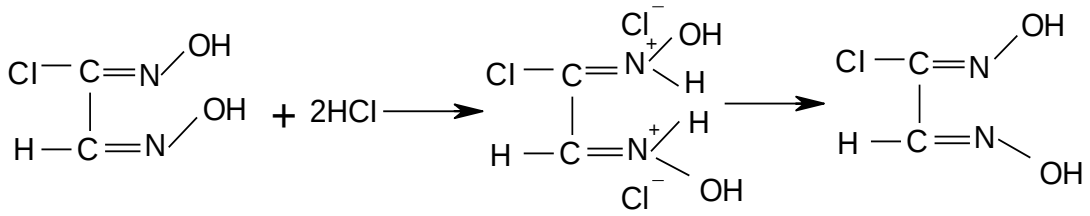


Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Britzinger ve Titzman 1952, Grundmann ve ark. 1965). 63g (0,9 mol) $NH_2OH.HCI$ 200 mL suda

çözülür ve 48 g (0,45 mol) Na_2CO_3 ile yavaş yavaş nötralleştirilir. Bu çözeltiye 50 g. kloralhidrat ilave edilip bir gece kendi haline bırakılır. Derişik çözeltide tabakalar halinde beyaz kristaller oluşur. Buz-tuz karışımı ile çözelti -15^oC 'ye kadar soğutulur sonra 54 g NaOH 'ın 100 mL sudaki çözeltisi damla damla mekanik karıştırıcıyla sürekli karıştırarak sıcaklığı -5^oC 'i aşmayacak şekilde ilave edilir. Soğutulan çözeltiye 32 ml %98 'lik H_2SO_4 damla damla sürekli karıştırılarak ilave edilir. Rengi sarı olan lapamsı kristaller bir gece dinlenmeye bırakılır. Oluşan madde trompta süzülürek kurutulur ve eter ile ekstrakte edilerek *amphi*-klorogloksim eter fazına alınır. Eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde renksiz kristaller oluşur ve 60 ^oC civarında sudan tekrar kristallendirilir. Oluşan uzun parlak kristaller vakum desikatöründe kurutulur.

Verim: 23g (%63), e.n.150^oC (Lit: 150^oC)

4.5. Anti-klorglioksim Sentezi



Literatürde bulunan bu madde aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır(Huorben ve Kaufman 1913, Steinkopf ve Jurgens 1911, Grundmann, C. 1965).

29,5 g *amphi*-klorglioksim 190 mL %36.5 'lik HCI de çözülür. Çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzülür ve kurutulur. Bu madde 169-171 ^oC de bozunmaktadır. (Lit: 169-171 ^oC)

4.6. Ni(II) Kompleksinin Sentezi

0.1 mmol ligandın etanoldeki çözeltisinin üzerine 0.05 mmol $NiCI_2.6H_2O$'un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4.5-5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan gül kırmızısı çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu.

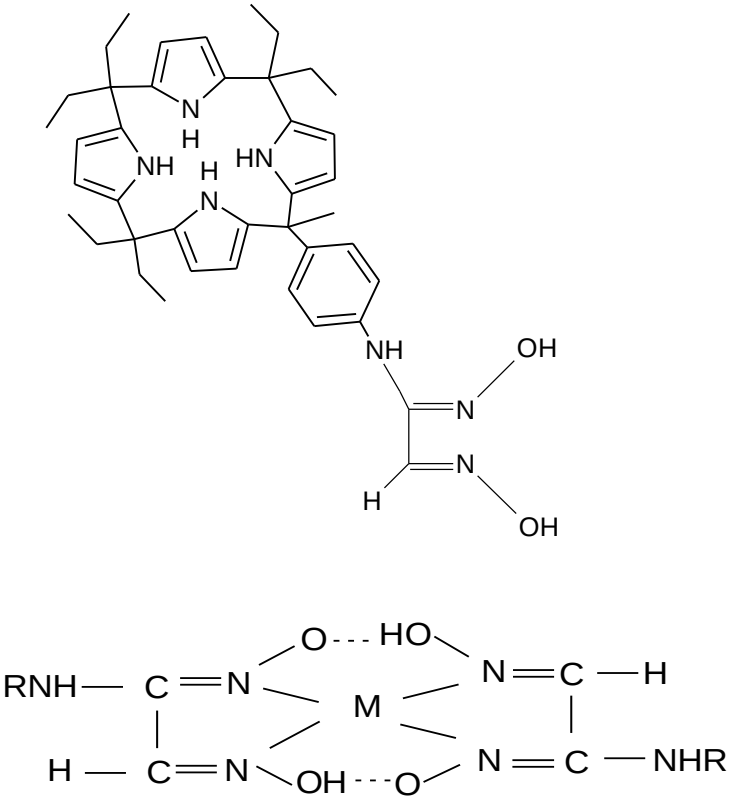
4.7. Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0.1 mmol ligandın etanoldeki çözeltisinin üzerine 0.05 mmol $CuCI_2.2H_2O$' un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4.5-5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan

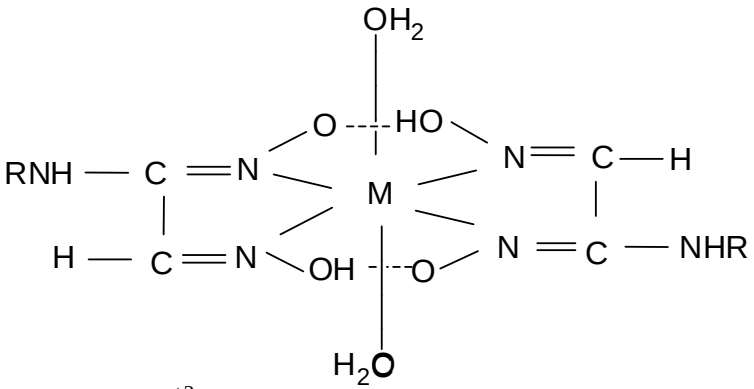
petrol yeşili çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu.

4.8. Co(II) Kompleksinin Sentezi

0.1 mmol ligandın etanoldeki çözeltisinin üzerine 0.05 mmol $CoCI_2.6H_2O$' un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4.5-5 oluncaya kadar 0.1M NaOH ilave edildi. Oluşan koyu yeşil çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil.28: Ni^{+2}, Cu^{+2} kompleksleri molekül yapısı



Sekil. 29: Co^{+2} kompleksi molekül yapısı

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

5.1. Spektral Analiz Yorumları

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler katı halde olduklarından, IR spektrumları KBr disk ile kaydedilmiştir. Sentezlenen (**1**) nolu bileşiğin IR spektrumundan elde edilen pikler maddenin yapısını açıklamamıza yardımcı olmuştur. Bileşiğin yapısında bulunan amid N-H gerilme titreşimi 3284 cm^{-1}'de, karbonil pikleri 1719 cm^{-1} ve 1666 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. (**2**) nolu bileşiğin IR spektrumundan okunan karakteristik pikler olan amid N-H gerilme titreşimi 3438 cm^{-1}'de, karbonil piki ise 1707 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. Bu bileşiğe ait (–C-O) gerilmesi ise 1213 cm^{-1}'de okunmuştur. 4-aminofenilkaliks [4]pirol bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında ise **(2)** bileşiğinde 1707 cm^{-1}'de okunan karbonil pikinin hidrolizle kaybolduğu ve bileşiğin yapısında bulunan $–NH_2$ grubunun gerilme titreşimi ise 3297 cm^{-1}'de ortaya çıktığı gözlenmiştir. Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, intramoleküler hidrojen köprülerinin varlığına işaret eden (O…H-O) eğilme titreşimleri 1700 cm^{-1} civarında çıkmıştır. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinde, N,N-metal koordinasyon bağından dolayı ν(C=N) bandı 1615-1623 cm^{-1} arasında görülmüştür. Kare düzlem yapıda olan Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde O-H absorpsiyon bandları gözlenmezken, oktahedral yapıda olan Co(II) kompleksinde sırası ile 3400 ve 3415 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandları, su molekülünün varlığını göstermiştir.

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

Sentezlenen (**1**), (**2**) ve (**3**) nolu bileşiklerin yapıları ^{1}H-NMR tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır.(**1**) nolu bileşiğin NMR sonucunda 2,56 ppm'de singlet olarak okunan pikin CH_3 grubuna, 5,21 ppm'de singlet olarak okunan pikin CH_2 grubuna ve 7,36 ppm' de singlet olarak okunan pikin ise NH grubuna ait oldugu gözlenmiştir. (**2**) nolu bileşiğin yapısında bulunan CH_3 grubuna ait pikler 0,62 – 0,66 ppm arasında multiplet olarak, pirol halkasında bulunan CH_2 ve benzen halkasına yakın olan CH_3 grubuna ait pikler ise 1,26 – 1,83 ppm'lerde multiplet olarak gözlenmiştir.Yapıda bulunan NH grubuna ait ^{1}H-NMR piki ise 6,61 ppm'de gözlenmiştir. (**3**) nolu bileşiğe ait ^{1}H-NMR sonuçları incelendiğinde (**2**) nolu bileşikteki 5,18 ppm'de okunan OCH_2 grubuna ait pikin kaybolduğu gözlenmiştir. Yapıda bulunan NH_2 grubuna ait pikin 3,50 ppm'de okunduğu gözlenmiştir. Pirol halkasında bulunan NH grubuna ait pikler ise 7,04 – 7,20 ppm'de gözlenmiştir.Bu bileşiklere ait olan ^{1}H-NMR sonuçları ek olarak verilmiştir.Metal kompleksleri

çözünmediğinden ^{1}H-NMR spektrumları alınamamıştır. Bileşikler $CDCl_3$ çözeltisi ile çözülerek ^{1}H-NMR cihazında okutulmuştur.

6. KAYNAKLAR

ABELE E., Abele R., Lukevies E., Pyrrole Oximes: Synthesis, Reactions and Biological Activity., Chemistry of Heterocyclic Compounds, Ann.Chem., 687, 191, (2004).

AIHARA M., Nishi Y., Omatsu H., Nonaka Y., The Electrochemical Behavior of BR_2-linked Bis(glyoximato)nickel(II) Complexes in a Nonaqueous Solvent, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 757-58, (1985).

ANZENBACHER, P.Jr., Ryuhei, N., Manuel, A.P., 2006, N-confused calix[4]pyrroles, Coordination Chemistry *Reviews*, 250, 2929-2938.

ANZENBACHER P., Jurskova, J.R., Sesler, J.L., Second Generation Calixpyrrole Anion Sensors, J. Am. Chem. Soc., 122, 9350-51, (2000).

ARSLAN H., Özpozan N., Tarkan N., Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data of P-Toluidino-p-Chlorophenylglyoxime and Some Complexes, Thermochimica Acta, 383, 69-77, (2002).

AYDOGDU, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A.,Taş, E and Çukurovalı A.,2002, "Electrical and optical properties of newly synthesized glyoxime complexes", Solid State sciences., 4, 879-883.

BAEYER A., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 19, 2184, (1886).

BEKAROGLU O., Sarıbasan S., Koray A., Nuber B., Weindenhammer K., Weıss J., Ziegler M., The Crystal Structure of Tris(oxamideoxime)Cobalt(II) trichloride $Co(C_2H_6N_4O_2)_3CI_3$, Acta Cryst.B., 34, 3591 (1978).

BIERLEİN, T. K., Lingafelter, E. C., 1951, "The Crystal Structure of Acetoxime", Acta Cryst., 4, 450.

BHUYAN M., Laskar M., Gupta B.D., Biphenyl-Bridged Dicobaloximes Synthesis, NMR, CV and X-Ray Study, Organometallics, 27, 594-601, (2008).

BORDWELL F.G and 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.

BURAKEVICH J. V., Lore,A. M. and Volpp G.P., Phenylglyoxime Seperation, Characterization and Structure of Three Isomers, J.Org.Chem.36, 1, (1971).

CANPOLAT E., and Kaya M., The Synthesis and Characterization of N-{2-[(1,4-dioxaspiro[4.5]-dec-2-methyl)amino]ethyl}-N'-hydroxy-(hydroximino)ethanimidamide and some of its Transition Metal Complexes, J. Coord. Chem., 57, 1, (2003).

CARLOS, D.D., David. A., 1972, "Oximes as Accelators for the Amine Curing of Epoxy Resins", Amer. Pat. N: 370 34 97 [Chem. Abs. 78, 30843e, 1973]

CHAKRAVORTY, A., 1974, Coordination Chemistry Rev.,13,1.

COŞKUN A., Yılmaz F., Akgemici E.G., Synthesis, characterization and electrochemical investigation of a novel vic-dioxime ligand and its some transition metal complexes, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 60, 393-400, (2008).

DEVECİ, M.A. and İrez, G., 1994, "Derivatives of Dithiooxamides, Synthesis of Their Ni(II), Co(II), Cu(II) Complexes and İnvestigation of TheirStructure", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 24(10), 1763.

DEVECİ, M.A., Hosseinzadeh, A., and İrez, G., 1991, "Synthesis of Four New Substituted Bis(diaminoglyoximes) and Their Complexes With Some Transition Metals", Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem., 21, 1073

DEVECİ P., Özcan E., Taner B. ve Arslan Ö., Synthesis and Complexation of Two New Phenylaminoglyoxime Ligands, J. Coord. Chem., 61, 857-864, (2008).

DURMUŞ M., Ahsen, V., Luneau, D., Pecaut, J.,Synthesis and Structures of Morpholine Substituted New vic-dioximes Ligand and Ni(II) Complexes, Inorganica Chimica Acta, 357, 588-594, (2004).

DUTTA G., Kumar K., Gupta B.D., Cobaloximes with Bis(thiophenyl)glyoxime: Synthesis and Structure-Property Relationship Study, Organometallics, 28, 3485-91, (2009).

ERTAS M., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroglu, Ö., Novel [10] Ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and Its Ni(II) Complexes. J. of Organometalic Chem., 335, 105-08. (1987)

FURUSHO Y., Kawasaki H., Nakanishi S., Aida T., Takata T., Tetrahedron Lett. 39, 3537, .(1998).

GALE P.A., Hursthouse, B.M., Light, E.M., Sesler, J.L., Warriner, C.N., Zimmerman, R.S., Ferrocene-substituted Calix[4]pyrrole: A New Electrochemical Sensor for Anions Involving CH….Anion Hydrogen Bond, Tetrahedron Letters, 42, 6759-62, (2001).

GALE P.A., Sesler J.L., Kral V., Calixpyrroles, Chem. Commun., 1, (1998).

GALE P.A., Sesler J.L., Kral V, Lynch V., Calix[4]pyrroles: Old Yet New Anion-Binding Agents, J. Am. Chem. Soc., 118, 5140-41, (1996).

GALE P.A., Anzenbacher P., Sessler J.L., Calixpyrroles II, Coord. Chem. Rew., 222, 57-102, (2001).

GALE P.A., Sessler J.L., Allen W.E., Tvermoes N.A., Lynch V., Calix[4]pyrroles: C-rim substitution and tunability of anion binding strength, Chem. Commun, 665, (1997).

GODYCKİ, E. ve Rundle, R. E., 1953, Acta,Cryst., 6. 478.

GOK Y., Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of some New α-Dioximes, Synth. React. Inorg. Met.Org. Chem., 11, 621-31, (1981).

GORDON M. S., Sojka, S., Krause, J. G., Carbon-13 NMR of para Substituted Hydrazones, Phenylhydrazones, Oximes, and Oxime Methyl Ethers, Substituent Effects on the Iminyl Carbon, J. Org. Chem., 49, 97, (1984).

GRUNDMANN, C. And Grunger, P., 1971, "The Nitrile Oxides", p. 160, Springer Verlag, New York

GRUNDMANN, C., Mini, V., Dean, J.M. and Frommeld, H. D., 1965, "Dicyan-di-N-oxyd", Ann. Chem., 687, 191.

GUPTA B.D., Yamuna R., Debaprasad M., Cobaloximes with Mixed Dioximes of Glyoxime and Diphenylglyoxime: Synthesis, Characterization, CV, X-ray Studies, and Crystal Packing, Organometallics, 25, 706-14, (2006).

GÜRSOY, S., Koçak, M., Cihan, A., Gül, A., Bekaroğlu, B. 2000, "Synthesis and Complexation of a Novel Soluble vic-Dioxime with Hydroxyethyl Pendant Arms", Transition Metal Chem., 25, 474-477.

HAUSER, C.R., and Hoffenberg, D.S., 1955, "Formation of certain mesityl ketoximes from ketimines", J. Am. Chem. Soc., 77, 4885.

İREZ, G ve Bekaroğlu, Ö.,1983, "The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diamoglyoxime", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 13(6), 781.

KARATAŞ, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., and Bedük, A.D., 1991, "The Synthesisof Some New Bis(1,2-dioxime) and Their Some Polymeric Metal Complex", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 21, 1031.

KARATAŞ İ., Uçan, H.İ ve İrez G., Synthesis of Some Substiteted Bis(*vic*-dioxime) and Their Polymeric Metal Complex, Chim. Acta Turcica, 20, 167, (1992).

KARATAŞ, İ., and Uçan İ., 1998, "The Synthesıs of Biphenylglyoxime and Bis(phenylglyoxıme) and Their Complexes With Cu(II), Ni(II) and Co(II)", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 28(3), 383-391.

KARATAŞ, İ., Tüzün, C., 1989, "Terephthalohydroximoyl Chloride", Org. Prep. Proced. Int., 21, 517.

KARAPINAR E. ve Özcan E., Synthesis of N'-[4'-Benzo(15-Crown-5)]-4-tolylamino glyoxime and Synthesis of 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, (2003).

KOYSAL Y., Işık Ş., Sarıkavaklı N., Erduran, F., Anti-1-(Benzylamino) Glyoxime, Acta Crystallographica, 515-516, (2004).

KURTOĞLU, M., Serin, S. 2002, "Synthesis and Characterization of 4-(11-chloro 3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), and Cobalt (II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 32(3), 629- 637.

ÖZCAN, E., Karapınar, E., Demirtaş, B. 2002, "Synthesis of Four New vicDioximes and their Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II) and Cadmium(II) Complexes", Transition Metal Chem., 27, 557-561.

ÖZCAN E. ve Mirzaoğlu R., Synthesis of Four New Substitued Arylaminoglyoxime and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.,18, 559. (1988).

ÖZCAN E., Mirzaoğlu, R. Synthesis of Four New Substituted Arylaminoglyoxime and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II). Synth React. Inorg. Met. Org. Chem.,18, 559, (1998).

PATAI S.,.The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond, London,(1970).

PANTANI O., Anxolabehere Mallart E., Aukauloo A., Millet P., Electroactivity of Cobalt and Nickel Glyoximes with Regard to the Electro-Reduction of Protons into Molecular Hydrogen in Acidic Media, Electrochemistry Communication, 9, 54-58, (2007).

PFEİFFER, P., 1930, "Die Konstitution des Dimethylglyoxim-nickels", Ber., 63, 1811.

RAMANUJAM V.V., Alexander V., Vitamin B_{12} and Coenzyme B_{12} Models. 1. Synthesis and Physical Characterization of Alkyl- and (Non-alkyl)cobalt(III) Complexes of 3,8-Dimethyl-5,6-benzo-4,7-diazdeca-3,7-diene-2,9-dione Dioxime, Inorg. Chem., 26, 3124-34, (1987).

RHEINBOLDT, H. Und Schmitz-Dumont, O., 1925 "Über die Reactionsweisen des Nitrosylchlorids", Ann. Chem., 444, 113.

SAKI N., Akaya, E., Synthesis p-nitrophenolate Complexation and Competitive Anion Signaling of Novel Calixpyrrole Dimer, J. Inc. Pheo. Chem., 53, 269-273, (2005).

SARIBASAN, S., 1975, "Diaminoglioksim ile Bazı Transition Metallerinin Değişik Gaz Atmosferindeki Reaksiyonları ve Kompleks Formasyonu", Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.

SERİN, S., and Bekaroğlu, Ö., 1983," The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydoximino)-Imidazoline", Z. Anorgem. Allg. Chem., 496, 197.

SESSLER J.L., Andrievsky A., Gale P.A., Lynch V., Anion Binding: Self-Assembly of Polypyrrolic Macrocycles, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 2782-85, (1996).

SILVERSEIN R. M., Bassier, G. C., Morril, T. C., Spectrometric İdentification of Organic Compounds, Fourt Edition, John Wiley, Canada, (1981).

SMITH P.A.S.,The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds,.Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 19, 29-68**,** (1966).

SZYMANSKA, I., Radecka, H., Radecki, J., Gale, P.A., Warriner, C.N., 2006, Ferrocenesubstituted calix[4]pyrrole modified carbon paste electrodes for anion detection in water, Journal of Electroanalytical Chemistry**,** 591, 223-228.

TURNER B., Botoshansky M., Eichen Y., Extended Calixpyrroles: meso-Substituted Calix[6]pyrroles, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 37, 2445-48, (1998).

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

UÇAN H.I., Değişik Substituent İhtiva Eden vic-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi , Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (1989).

UÇAN, H.I. and Mirzaoğlu,R., 1990."Synthesis and Complexes Formation of six new unsimetrical vic-dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437-449.

UÇAN, H.I., and Karataş I., 1991, 'The Synthesıs of Five New Bis(Aminophenylglyoxime) and Their Polimeric Complexes With Cu(II), Ni(II) and Co(II)', Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 21, 1083-1091.

UNGNADE H. E., Fritz, B., Kissinger, L. W., Structure and Physical Properties of Glyoximes, Tetrahedron, 19, 235, (1963).

VARHELYI Jr. Cs., Pokol G., Gömöry A., Ganescu A, Sohar P., Liptay G., Varhelyi Cs., On The Oximine Complexes of Transition Metals, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 83, 701-707, (2006).

VOTER C.R., Banks V.C., Fassel A.V., Kehres W.P., Nature of the Hydrogen Bond in 1,2-Bis(vic-dioximo-N,N')Nickel(II) Compounds Infrared Spectrophotometric Study, Anal. Chem., 23, 12, 170-35, (1951).

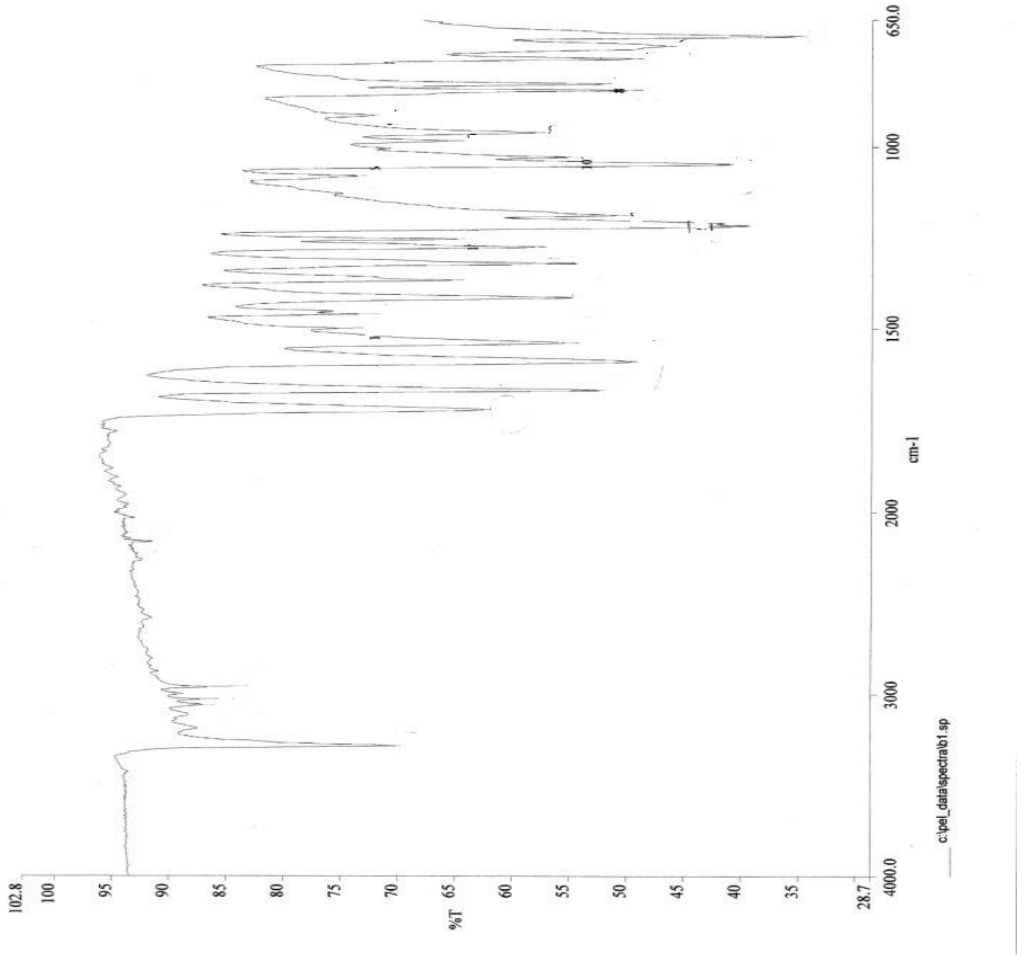
YUKSEL F., Gürek A.G., Durmuş M., Gürol İ., Ahsen V., Jeanneau E., Luneau D., New insight in coordination of vic-dioximes: Bis- and tris(E,E-dioximato)Ni(II) complexes, Inorganica Chimica Acta , 361, 2225-2235, (2008).

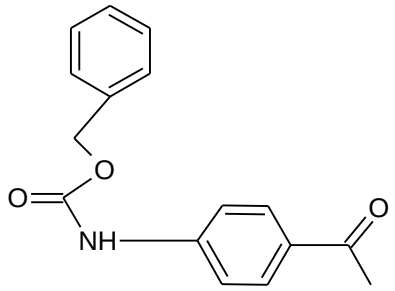
WEILAND, H., 1907, "Über Acethydroxamsaurechlorid", Ber., 40, 1667.

WENZHI Y., Zhenming Y., Chun-Hua W., Chengyun H., Jiaqi H., Xiaoqing Z.,Jin-Pei C., New redox anion receptors based on calix[4]pyrrole bearing ferrocene amide, Tetrahedron, 64, 9244-54, (2008).

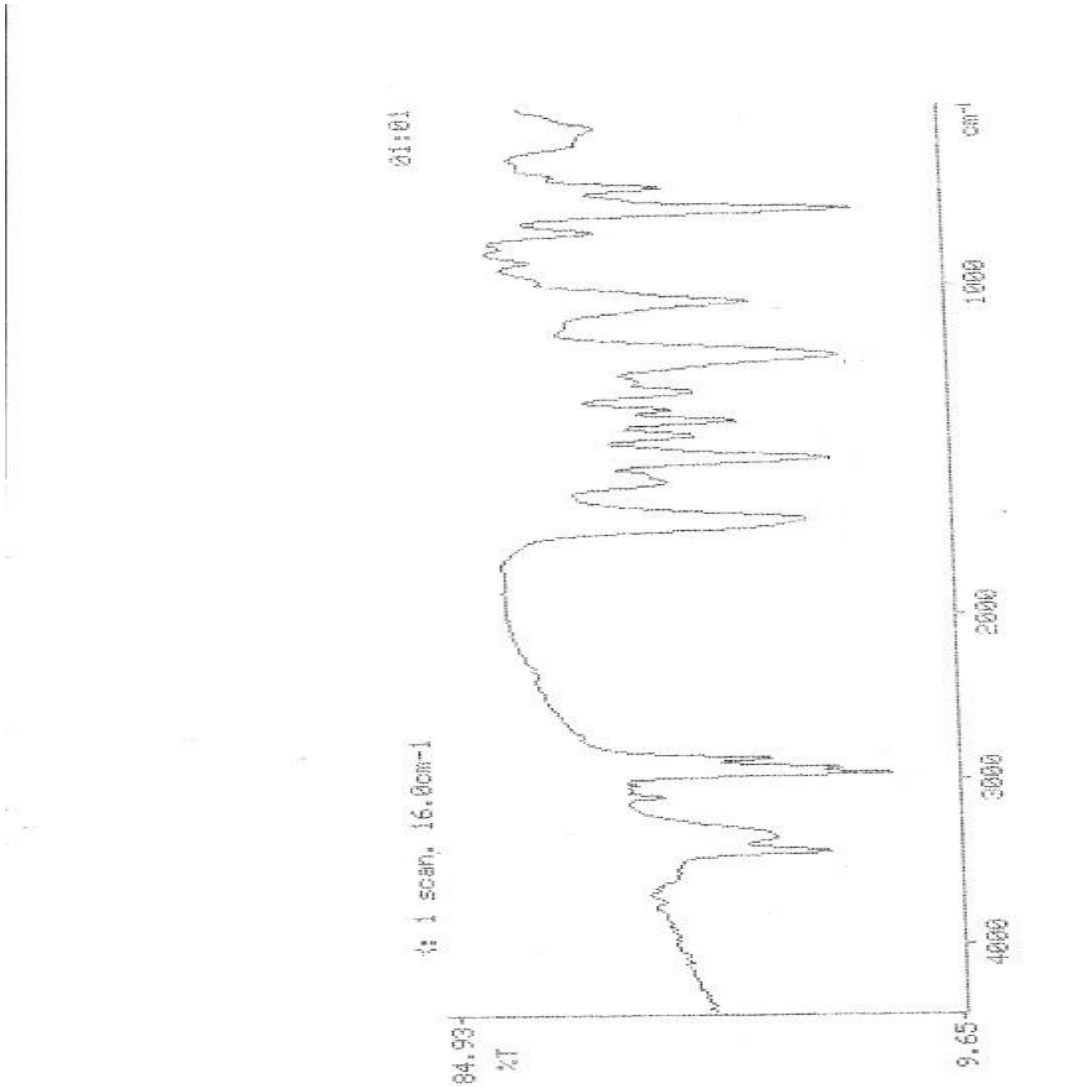
EKLER

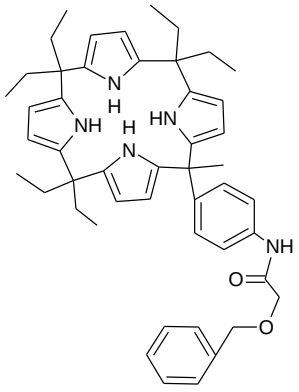
EK-1 Benziloksikarbonil-p-aminoasetofenon bileşiğinin IR spektrumu



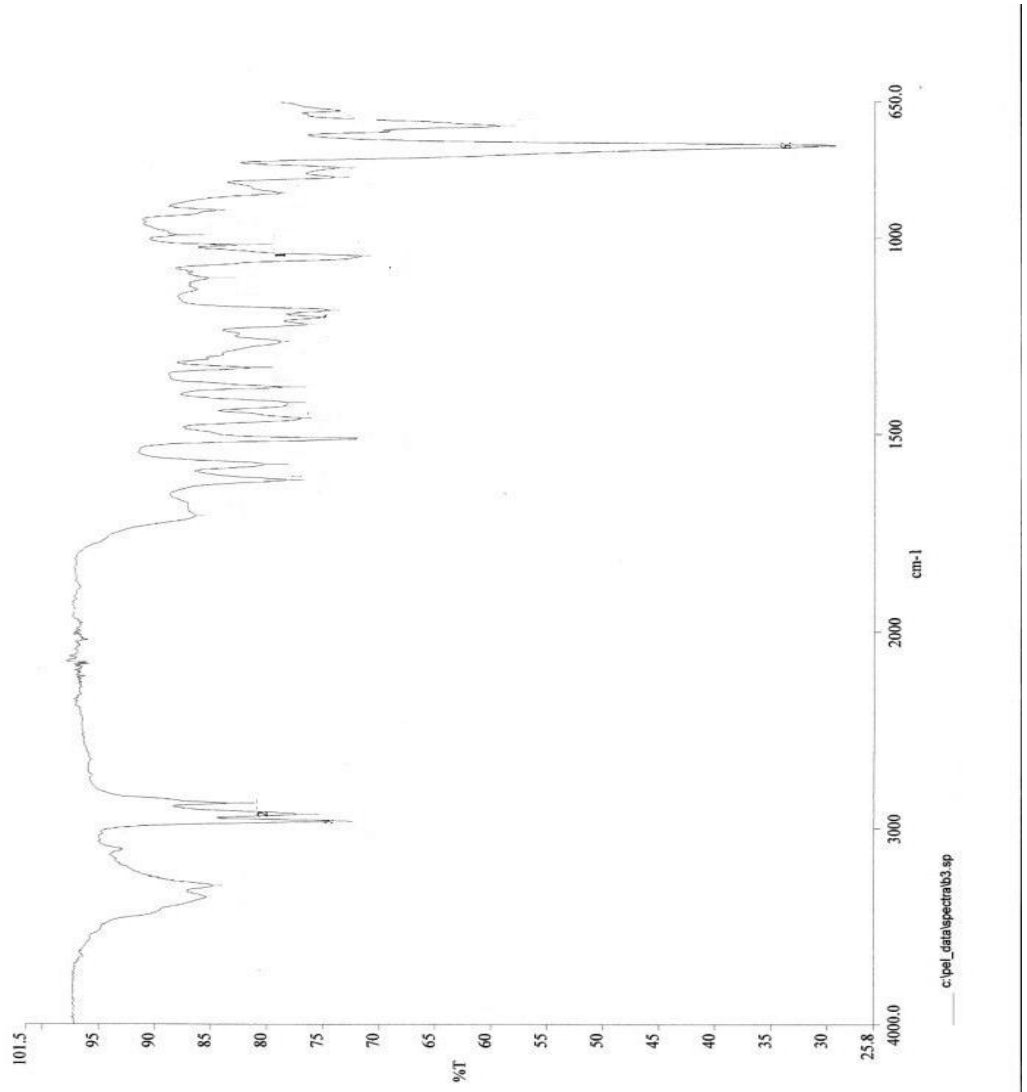


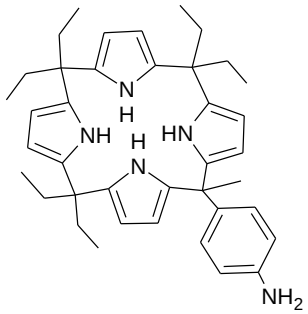
EK-2 Benziloksikarbonilkaliks[4]pirol bileşiğinin IR spektrumu



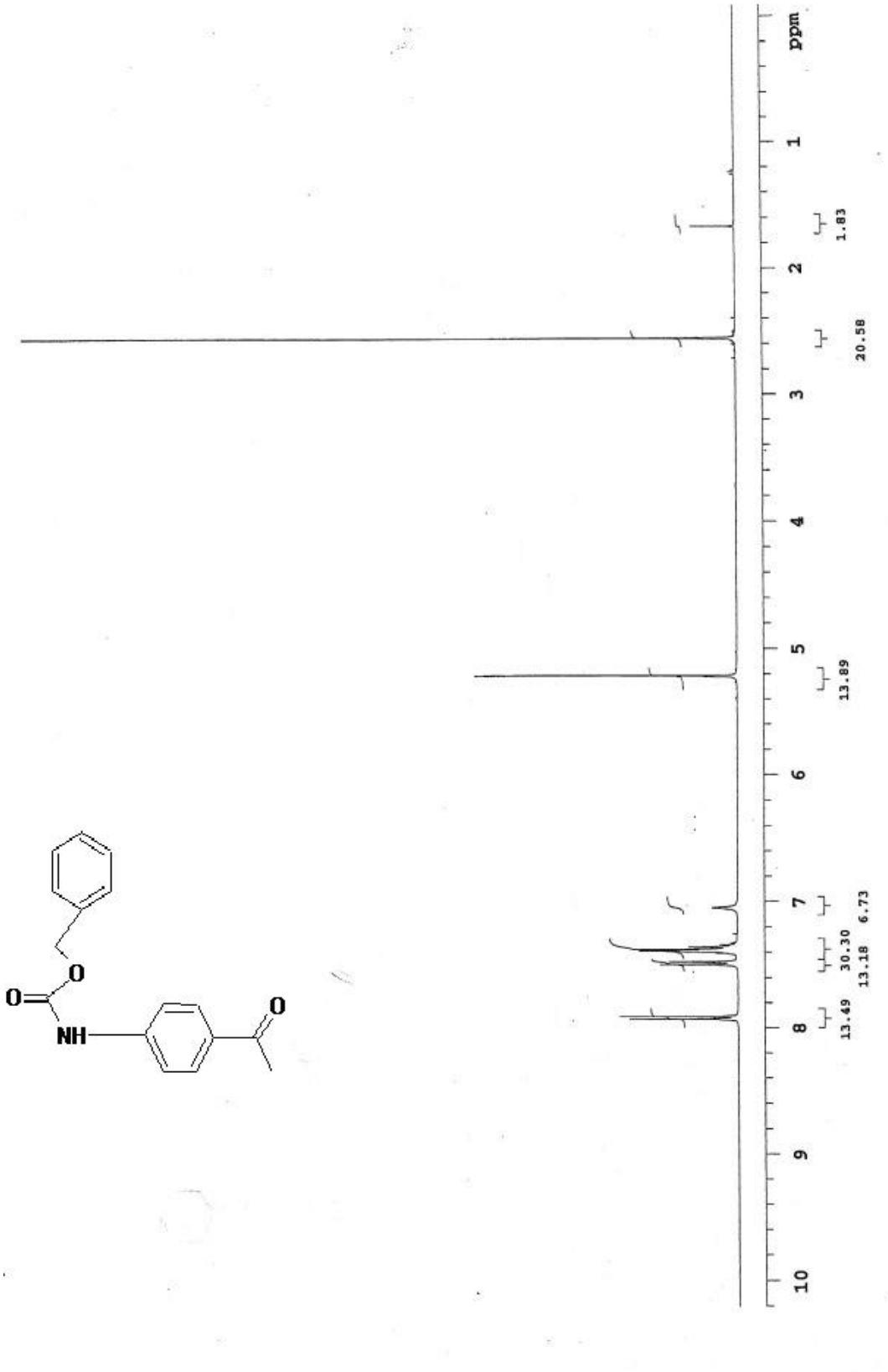


EK-3 4-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiğinin IR spektrumu



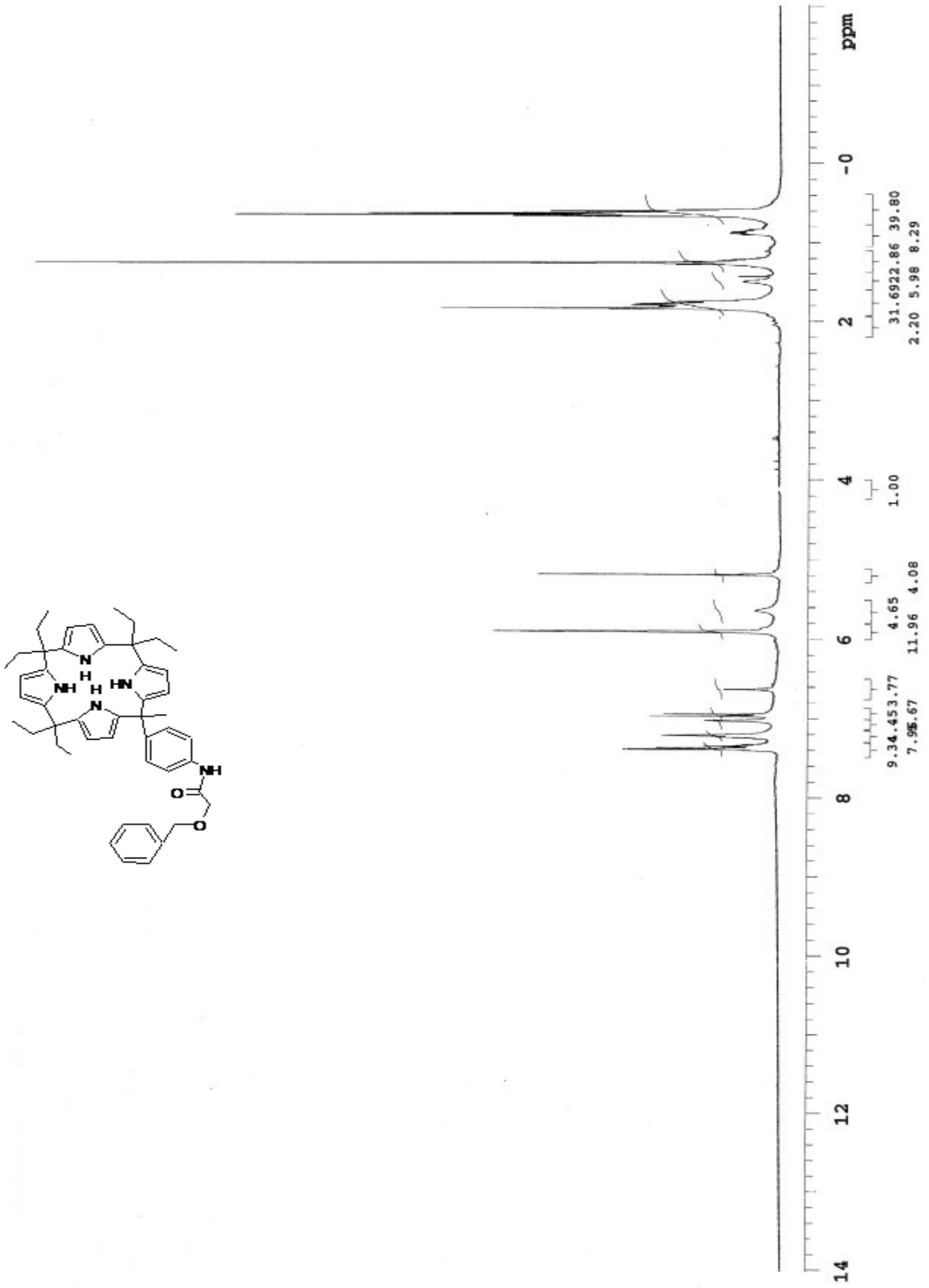


EK-4 Benziloksikarbonil-p-aminoasetofenon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

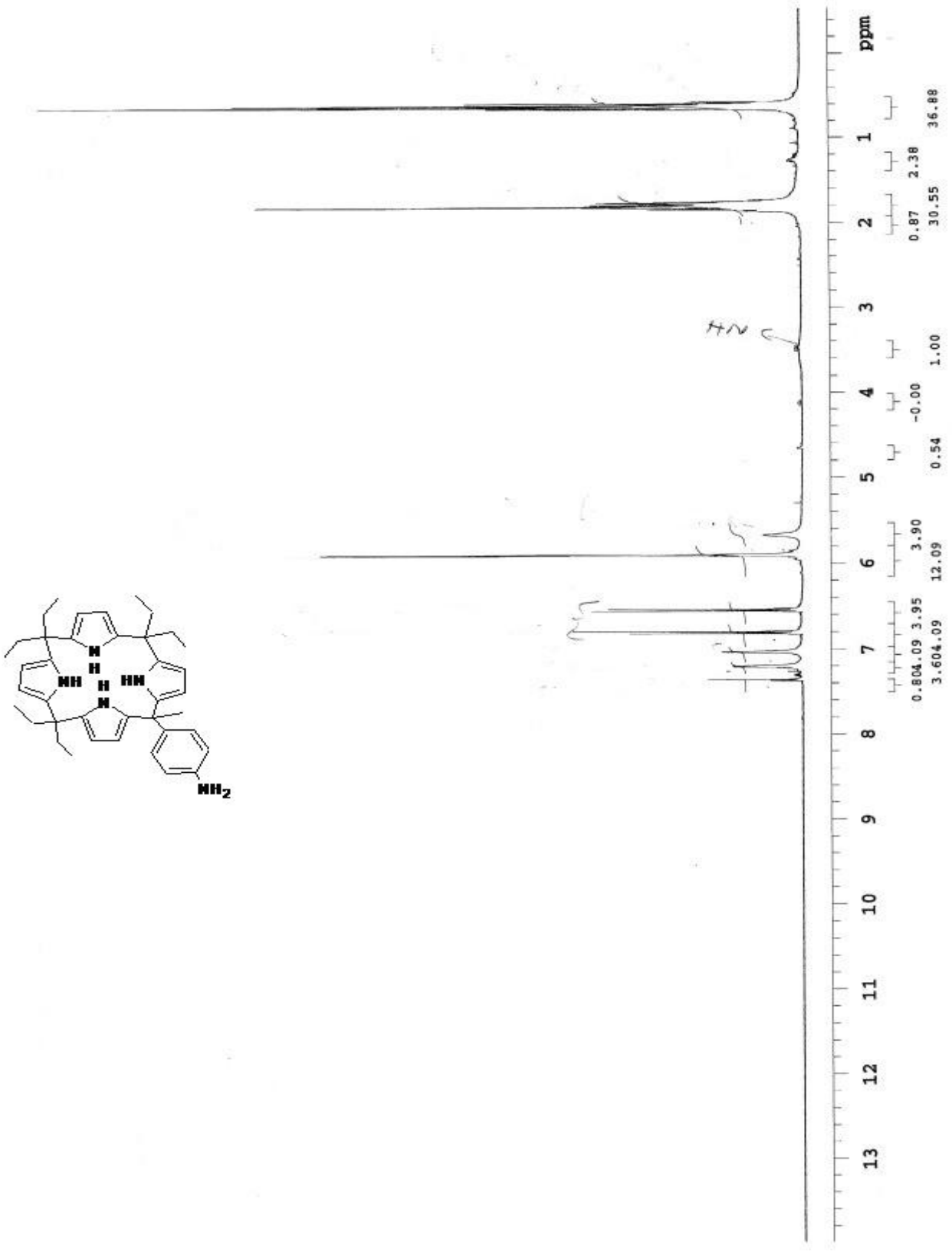


E

K-5 Benziloksikarbonilkaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



EK-6 4-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Soner BEREKET
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Afyonkarahisar 1985
Telefon	**:**	0 554 846 50 96
Faks	**:**	0 262 528 10 95
e-mail	**:**	sonerbereket@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Milli Piyango Anadolu Lisesi Merkez/A.Karahisar	2004
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Selçuklu / Konya	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bil. Enstitüsü Selçuklu/Konya	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2011	Standart Laboratuarlar İşl. Ltd. Şti.	Kimyager / Yönetici Yardımcısı

UZMANLIK ALANI

Analitik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

1) Asuman Uçar, Pervin Deveci, Bilge Taner, Mükerrem Fındık, Soner Bereket, Emine Özcan, 'Synthesis, characterization thermal and redox properties of novel *vic*-dioxime and its metal complexes' Journal Of Coordination Chemistry,
2) Bilge Taner, Pervin Deveci, Soner Bereket, Ali Osman Solak, Emine Özcan,'The First Example of Calix[4]pyrrole Functionazed vic-Dioxime Ligand: Synthesis, Characterization, Spectroscopic Studies and Redox Properties of The Mononuclear Ni (II), Co (II) and Cu (II) Complexes' Inorganic Chimica Acta,