



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ *vic*-DİOKSİM LİGANDI VE KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Burcu Dilyüz KARAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kasım-2015
KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Burcu Dilyüz KARAMAN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ *vic*-DİOKSİM LİGANDI VE KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Burcu Dilyüz KARAMAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine ÖZCAN

2015, 115 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Doç. Dr. Pervin DEVECİ
Yrd. Doç. Dr. Renan ŞEKER

Bu çalışmada amino grubu taşıyan 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ile 4-(fenoksi)klorofenilglioksim bileşiğinin reaksiyonu sonucu *vic*-dioksim ligandı sentezlenmiştir. Elde edilen *vic*-dioksim ligandının Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, ^{1}H- NMR, ^{13}C-NMR, kütle spektroskopi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: geçiş metal kompleksleri, kaliks[4]pirol, oksimler, *vic*-dioksim

ABSTRACT

MS THESIS

OBTAINED OF NEW *vic*-DIOXIME LIGAND AND ITS COMPLEXES

Burcu Dilyüz KARAMAN

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

Advisor: Prof. Dr. Emine ÖZCAN

2015, 115 Pages

Jury
Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Doç. Dr. Pervin DEVECİ
Yrd. Doç. Dr. Renan ŞEKER

In this study, *vic*-dioxime ligand was synthesized by the reaction of 3- aminophenylcalix [4]pyrrole compound including amino groups and 4-(phenoxy)chlorophenylglyoxime. Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) complexes of the vic-dioxime ligand have been synthesized. The structures of the obtained compounds were characterized by using elemental analysis, FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, mass spectrometry.

Keywords: transition metal complexes, calix[4]pyrrole, oximes, *vic*-dioxime

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Emine ÖZCAN danışmanlığında tamamlayarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmamın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Emine ÖZCAN' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca devamlı yardım ve desteğini gördüğüm, bilgi ve deneyimleri ile tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Pervin DEVECİ ve Dr. Bilge TANER' e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başladığım günden itibaren bana her konuda yol gösteren, fikir veren, her durumda yardımlarını esirgemeyen, emeklerine, çalışkanlıklarına, yüreklerine saygı duyduğum değerli doktorlarım Dr. Asuman UÇAR' a , Dr. Mükerrem FINDIK' a ve değerli yoldaşım Merve KILINÇ' a çok teşekkür ederim.

Lisanstan itibaren unutulmayacak anılar yaşatan ve her durumda yanımda olan değerli dostlarım Hatice KORKMAZ' a, Havvanur ALTUN' a ve Sevil ÇAN' a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi tüm desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan canım anneme, biricik babama ve güzel ablama sonsuz teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca her koşulda maddi ve manevi desteğini gördüğüm ve ömrüm boyunca sonsuz şükran duyacağım canım abim Umut KARAMAN' a yüksek lisans tezimi ithaf ederim.

Burcu Dilyüz KARAMAN
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLER LİSTESİ....x

ÇİZELGE LİSTESİ.... xii

1. GİRİŞ....1

1.1. Oksimler....3
1.1.1. Oksimlerin adlandırılması....3
1.1.2. Oksimlerde geometrik izomeri....4
1.1.3. Oksimlerin genel özellikleri....6
1.2. Oksimlerin Eldesi....8
1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan....8
1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden....9
1.2.3. Nitrosolama metodu ile....9
1.2.4. Kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan....10
1.2.5. Disiyan-di-N-oksit katılması ile....10
1.2.6. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile....11
1.2.7. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan....12
1.3. Oksimlerin Reaksiyonları....12
1.3.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi....12
1.3.2. Oksimlere asitlerin etkisi....13
1.3.3. Beckmann çevrimi....13
1.3.4. Oksimlerin indirgenmesinden....15
1.3.5. Oksimlerin yükseltgenmesinden....15
1.3.6. Oksimlerin klorlanması....15
1.3.7. Oksimlerin diazonyum kenetleme reaksiyonu....18
1.4. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri....19
1.4.1. Monooksimler....21
1.4.1.1. Karbonil oksimler....21
1.4.1.2. Nitrozofenonlar (Guinonmonooksimler)....22
1.4.1.3. İmin oksimler....23
1.4.1.4. Piridin oksimler....23
1.4.1.5. Hidroksi oksimler....24
1.4.2. Dioksimler....24
1.4.2.1. Halkalı dioksimler....25
1.4.2.2. Halkalı olmayan dioksimler....25
1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri....26
1.5.1. Ultraviyole visible spektrumları....26
1.5.2. İnfrared spektrumları....27
1.5.3. ^{1}H-NMR spektrumları....28
1.5.4. ^{13}C-NMR spektrumları....28
1.6. Oksimlerin Kullanım Alanları....30
1.7. Kaliks[4]piroller....31
1.7.1. Kaliks[4]pirollerin molekül yapısı....33
1.7.2. Kaliks[4]pirollerin sentezi....35
1.7.2.1. [1+1+1+1] kondenzasyon metodu....35
1.7.2.2. [2+2] kondenzasyon metodu....39
1.7.2.3. [3+1] kondenzasyon metodu....40
1.7.3. Kaliks[4]pirollerin modifikasyonu....41

1.7.3.1. C-iskeletinin modifikasyonu....41
1.7.3.2. N-iskeletinin modifikasyonu....43
1.7.3.3. Meso modifikasyonu....43
1.7.3.4. Dimerizasyon....44
1.7.4. Kaliks[4]pirol ve türevi bileşiklerin uygulama alanları....45
1.7.4.1. Kaliks[4]pirol kaplı optik sensörler....45
1.7.4.2. Kaliks[4]pirol kaplı elektrokimyasal sensörler....45
1.7.4.3. Kaliks[4]pirol kaplı HPLC destekleri....45

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI....46

2.1. Çalışmanın Amacı....46
2.2. Literatür Özetleri....46

3. MATERYAL VE YÖNTEM....52

3.1. Yapı Aydınlatılmasında Kullanılan Cihazlar....52
3.2. Kullanılan Kimyasallar....52
3.3. Maddelerin Sentez Yöntemi....53
3.3.1. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim sentezi....53
3.3.2. 3-Aminofenilkaliks[4]pirol (3AFKP) bileşiğinin sentezi....53
3.3.3. *vic*-Dioksim ligandının sentezi (3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminodifeniletergliokSim) (L_1)....53
3.3.4. *vic*-Dioksim komplekslerinin sentez yöntemi....54

4. DENEYSEL BÖLÜM....56

4.1. Oksim Çıkış Maddelerinin Sentezi....56
4.1.1. 4-(kloroasetil)difenileter (3) sentezi....56
4.1.2. 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür (4) sentezi....56
4.1.3. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim (5) sentezi....57
4.2. Kaliks[4]pirol Türevlerinin Sentezi....58
4.2.1. Benziloksikarbonil-m-aminoasetofenon (6) sentezi....58
4.2.2. Benziloksikarbonil-kaliks[4]pirol (7) sentezi....58
4.2.3. 3-aminofenilkaliks[4]pirol (8) sentezi....58
4.3. *vic*-Dioksim Ligandının Sentezi....60
4.3.1. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil kaliks[4]pirol)benzoaminodifenileter glioksim (L_1) ligandının (9) sentezi....60
4.3.2. NiL_1 komplesinin (10) sentezi....61
4.3.3. CuL_1 kompleksinin (11) sentezi....62
4.3.4. CdL_1 komplekslerinin (12) sentezi....63
4.3.5. ZnL_1 kompleksinin (13) sentezi....64
4.3.6. CoL_1 komplesinin (14) sentezi....65

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....66

5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları....66
5.2. Spektral Analiz Yorumları....66
5.2.1. FTIR spektrumları ile ilgili yorumlar....66
5.2.1.1. Oksim çıkış maddeleri....66
5.2.1.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ve çıkış maddeleri....68

5.2.1.3. L_1 (9) ve kompleksleri 69
5.2.2. Sentezlenen bileşiklerin NMR ve kütle spektrumları ile ilgili yorumlar 72
5.2.2.1. Oksim çıkış maddeleri 72
5.2.2.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ve çıkış maddeleri 74
5.2.2.3. L_1 (9) ve kompleksleri 75
5.3. Öneriler 79

KAYNAKLAR 80

EKLER 89

ÖZGEÇMİŞ 115

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü 3
Şekil 1.2. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması 3
Şekil 1.3. Oksimlerin R grubuna göre *syn*- ve *anti*- gösterimleri 4
Şekil 1.4. Basit aldoksimlerde geometrik izomeri 4
Şekil 1.5. Ketoksimlerde geometrik izomeri 5
Şekil 1.6. *vic*-dioksimlerde geometrik izomeri 5
Şekil 1.7. Nitrolama yöntemiyle oksim sentezi 9
Şekil 1.8. İzonitroso oksimlerin amin ile olan reaksiyonundan oksim sentezi 10
Şekil 1.9. Kloralhidrattan oksim sentezi 10
Şekil 1.10. Disiyandioksit ile oksim sentezi 11
Şekil 1.11. *anti*-benzaldoksimin benzamit ve benzoik asite ayrışımı 13
Şekil 1.12. α - Hidrojenli oksimlere ısı etkisi.....13
Şekil 1.13. HCl etkisiyle *syn*- ve *amphi*- izomerlerin *anti*- izomerine dönüşüm reaksiyonu 13
Şekil 1.14. Beckmann çevrilmesi 14
Şekil 1.15. Beckmann çevrilmesinin mekanizması 14
Şekil 1.16. Diazonyum kenetlenme reksiyonu 18
Şekil 1.17. Nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı 19
Şekil 1.18. Oktahedral dimetilglioksim ve kare düzlem diaminoglioksim kobalt kompleksi 20
Şekil 1.19. Oksimlerin hibrit yapısı ve *vic*-dioksim metal komplekslerinin genel gösterimi 21
Şekil 1.20. Karbonil oksim 21
Şekil 1.21. Karbonil oksimlerin kare düzlem ve tetrahedral yapılardaki metal kompleksi 22
Şekil 1.22. 2-Nitrosofenon 22
Şekil 1.23. Nitrozofenonların Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri.....22
Şekil 1.24. İmin oksim ve metal kompleksi 23
Şekil 1.25. Piridin oksimlerin metal kompleksleri 23
Şekil 1.26. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi.....24
Şekil 1.27. *amphi*- ve *anti*- dioksimlerin Ni(II) kompleksleri.....24
Şekil 1.28. Siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksleri.....25
Şekil 1.29. N, N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksleri.....25
Şekil 1.30. H_2LH ligandının yapısı 29
Şekil 1.31. *meso*-oktametil kaliks[4]pirol 31
Şekil 1.32. Kaliks[4]pirol ve porfirinojen arasındaki fark 32
Şekil 1.33. Kaliks[4]pirolün ve kaliks[4]arenin konformasyonları 33
Şekil 1.34. 1, 3-alterne konformasyon 34
Şekil 1.35. Kaliks[4]pirollerin koni konformasyonu 34
Şekil 1.36. Kaliks[4]pirolün metanol ve DMF ile konformasyonları 34

Şekil 1.37. Kaliks[4]pirolün konformasyon değişimleri 35
Şekil 1.38. Kaliks[4]pirol sentezinin reaksiyonu 36
Şekil 1.39. Karbonil grubunun asitlendirilmesi 36
Şekil 1.40. Kaliks[4]pirolün sentez mekanizması 37
Şekil 1.41. Simetrik homo kondenzasyon reksiyonu 38
Şekil 1.42. Asimetrik homo kondenzasyon reksiyonu.....38
Şekil 1.43. Hetereo kondenzasyon reaksiyonu 39
Şekil 1.44. [2+2] kondenzasyon reksiyonu 39
Şekil 1.45. [2+2] kondenzasyon reksiyonuyla elde edilen makrosiklik kaliks[4]pirol bileşiği 40
Şekil 1.46. [3+1] kondenzasyon reaksiyonu 41
Şekil 1.47. *meso*-oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin β- mono fonksiyonlandırılması...42
Şekil 1.48. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin bromlanma reksiyonu 42
Şekil 1.49. *meso*-oktametilkaliks[4]pirolün N-rim modifikasyonu 43
Şekil 1.50. meso- modifikasyon izomerleri 44
Şekil 1.51. Dimer yapıda kaliks[4]pirol bileşiği 44
Şekil 2.1. Kaliks[4]pirol türevi bileşiğin $H_2PO_4^-$ anyonu bağlama şekli 49
Şekil 2.2. Ferrosen bağlı kaliks[4]pirol bileşiğinin anyon bağlama şekli.....49
Şekil 2.3. Şaki ve ark. tarafından sentezlenen kaliks[4]pirol türevi bileşik 50
Şekil 2.4. Wenzhi ve ark. tarafından sentezlenen redoks anyon reseptörü 51
Şekil 3.1. L_1 ligandının sentezi 54
Şekil 3.2. *vic*-Dioksim ligandlarının sentezi 55
Şekil 4.1. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim (5) bileşiğinin sentez yöntemi 57
Şekil 4.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol (8) bileşiğinin sentez yöntemi 59
Şekil 4.3. L_1 ligandının (9) sentezi 60
Şekil 4.4. NiL_1 kompleksinin sentezi 61
Şekil 4.5. CuL_1 kompleksinin sentezi 62
Şekil 4.6. CdL_1 kompleksinin sentezi 63
Şekil 4.7. ZnL_1 kompleksinin sentezi 64
Şekil 4.8. CoL_1 kompleksinin sentezi 65
Şekil 5.1. 9 numaralı bileşiğin kütle spektrumu 77

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Mono oksim ve *vic*-dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri 8
Çizelge 1.2. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C-NMR değerleri (ppm) (Gordon,1984) ...29
Çizelge 3.1. Yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar 52
Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları 66
Çizelge 5.2. Bileşiklerin **(3-5)** karakteristik FTIR spektrum verileri 67
Çizelge 5.3. Bileşiklerin **(6-8)** karakteristik FTIR spektrum verileri 69
Çizelge 5.4. Bileşiklerin **(9, 10-14)** karakteristik FTIR spektrum verileri 71
Çizelge 5.5. 3-5 numaralı bileşiklerin karakteristik ^{1}H-NMR spektrum verileri 72
Çizelge 5.6. 6-8 numaralı bileşiklerin karakteristik ^{1}H-NMR spektrum verileri 74
Çizelge 5.7. 9 numaralı bileşiklerin karakteristik 1H-NMR spektrum verileri 76
Çizelge 5.8. 10 numaralı bileşiklerin karakteristik 1H-NMR spektrum verileri 78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

cm^{-1}: Dalga sayısı
°C: Derece Santigrad
D_2O: Döteryum
g: Gram
I: Spin kuantum sayısı
M^+: Moleküler iyon
ml: Mililitre
mmol: Milimol
p-: Para
pH: Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
pKa: Asidik ayrıştırma sabitinin eksi logaritması
ppm: Milyonda bir

Kısaltmalar

AAS: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
3AFKP: 3-aminofenilkaliks[4]pirol
CdL_1: 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminodifenil etergliokSim Cd(II) kompleksi
^{13}CNMR: Karbon nükleer manyetik rezonans
CoL_1: 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminodifenil etergliokSim Co(II) kompleksi
CO_2Me: Metoksi karbonil
CP-MAS NMR: Cross polarization magic angle spinning nuclear magnetic resonance
CuL_1: 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminodifenil etergliokSim Cu(II) kompleksi
DMF: Dimetilformamid
DNA: Deoksiribonükleik asit
DSC: Diferansiyel taramalı kalorimetri
EDX: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
4FKFG: 4-(fenoksi)kolorofenilglioksim
^{19}F-NMR: Fluorine nuclear magnetic resonance
FT-IR: Fourier transform infrared spektroskopisi
GC: Gaz kromatografisi
^{1}H NMR: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
HPLC: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IR: İnfrared spektroskopisi
L_1: 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminodifenil etergliokSim
m-: Meta
NBS: N-bromosüksinimid
NiL_1: 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminodifenil etergliokSim Ni(II) kompleksi
NMR: Nuclear magnetic resonance
OMe: Metoksi
R: Alkil, aril vb.

scCO2: Süper kritik karbondioksit
SEM: Taramalı elektron mikroskopu
SN_2: Nükleofilik yerdeğiştirme 2
TEM: Geçirmeli elektron mikroskobu
TFF: Tetratiafulvalen
TG-DTA: Termogravimetrik diferansiyel termal analiz
THF: Tetrahidrofuran
TLC: İnce tabaka kromatografisi
UV-VİS: Ultraviyole görünür bölge
v-DOCS: *vic*-dioksim kitosan
vic-: Visinal (komşu)
ZnL_1: 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminodifenil etergliokSim Zn(II) kompleksi
X-Ray: X-ışınları difraktometresi
XRD: X-ışınları kırınımı (X-Ray difraksiyonu)

1. GİRİŞ

1913 yılında Nobel ödülü alan Alfred Werner 1893 yılında kendi adı ile anılan ve bugün de koordinasyon kimyasının temelini teşkil eden Werner teorisini ortaya atmıştır (Bekaroğlu, 1972).

1905 yılında Tschugaeff dimetilglioksimin Ni(II) iyonları ile verdiği reaksiyonları tanımlamasıyla oksim kompleksleri konusundaki çalışmaları başlatmıştır (Smith, 1996). Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B_{12} vitamini ve B_{12} koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak kobalt atomu, kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksimin kullanılmış olması, *vic*-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur (Schrauzer ve Windgassen, 1987; Tan ve Bekaroğlu, 1983). Son zamanlarda taç eter, tiyo eter, ferrosen gibi farklı gruplar bağlı değişik özellikte *vic*-dioksim ligandı ve kompleksleri sentezlenmiştir.

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksimler ve *vic*-dioksim komplekslerinin eldesi çeşitli özellikleri nedeniyle bilimsel ve ticari bakımdan büyük ilgi görmüş böylece fonksiyonel oksim grubu içeren bileşiklere diğer başka fonksiyonel grupların katılması ile elde edilen ligandlar, koordinasyon kimyasında daha da büyük ilgi uyandırmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapısında makrosiklik gruplar ve redoks aktif grup ihtiva eden *vic*-dioksim ligandlarının ve metal komplekslerinin sentezleri tasarlanmıştır. Makrosiklik bileşikler arasında azacrown eter türevleri, ilginç özellikleri ve alkali, toprak alkali ve ağır metal katyonlarıyla kompleks oluşturabilme kabiliyetleri nedeniyle oldukça önemli bir yere sahiptir.

Bazı *vic*-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı iletkenlerin imalinde kullanılması, bazılarınında sıvı kristal özelliğe sahip olması; biyokimya, boyar maddeler, ilaç kimyası, polimer kimyası ve tarım gibi birçok endüstriyel alanda kullanılması bu konular üzerideki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Önemli bir makrosilik grup olan kaliks[4] pirol grubu içeren *vic*-dioksim ligandı ilk olarak 1886'da Baeyer tarafından oktametilkaliks[4]pirolün sentezlenmesiyle başlamıştır ve bu bileşiğe asetonpirol adı verilmiştir.

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubu olan *vic*-dioksim komplekslerinin olağanüstü stabilitesi ve eşsiz elektronik özellikleri *vic*-dioksim komplekslerini bilimsel bakımdan çok önemli bir duruma getirmektedir. Literatürde bulunan bu bileşiklere yeni ilaveler yapmak, elde edilen *vic*-dioksim ve komplekslerinin geometrik yapılarını

açıklayarak bu alandaki çalışmalara fayda sağlamak bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Bu çalışmada amino grubu taşıyan 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ile 4-(fenoksi)klorofenilglioksim bileşiğinin reaksiyonu sonucu *vic*-dioksim ligandı **(10)** sentezlenmiştir. Sentezlenen *vic*-dioksim ligandının Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, ^{1}H- NMR, ^{13}C-NMR, kütle spektroskopi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

1.1. Oksimler

Oksim kelimesi oksi-imin kelimesinden türetilmiş genel bir isimlendirmedir. Oksimler; aldehitlerin ve ketonların hidroksilaminle oluşturdukları bir kondenzasyon ürünü olan ve yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Genel formülasyonu RCH=NOH veya R^1R^2C=NOH şeklindedir.

Oksimler yaygın olarak O ve N atomları üzerinden merkez atomuna bağlanabilen çok yönlü ligandlar olarak da tanımlanabilir (Ramadan ve ark., 1997).

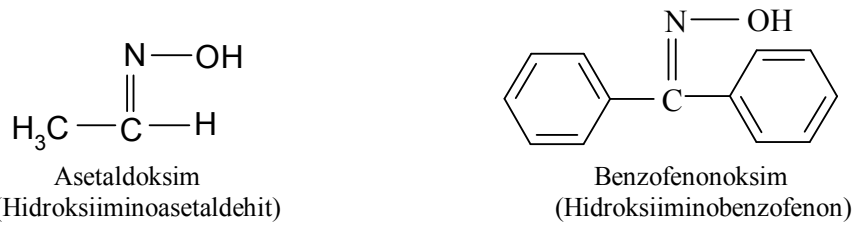
Bir organik molekülde, oksim grubu sayısına göre; mono, di, tri, tetraoksim söz konusu olmasına rağmen, koordinasyon kimyasında ligand olarak en çok monooksimler ve *vic*-dioksimler kullanılır. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü aşağıda verilmiştir (Şekil 1.1.) (Başkale, 2007).



Şekil 1.1. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü

1.1.1. Oksimlerin adlandırılması

Oksimler önceleri aldehit ve ketonlardan sentezledikleri için aldehit ve keton adının sonuna "oksim" kelimesi getirilerek adlandırılmıştır. Bu adlandırma şekli bugün de bazı yazarlar tarafından kullanılmaktadır (Şekil 1.2.) (Bo-Chan Kao, 1991; Szymanowski, 1988; Bruno, 1989; Charalambous, 1996).



Şekil 1.2. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

Bazı literatürlerde oksimler adlandırılırken "hidroksiimino" eki yardımıyla da adlandırılmaktadır (Koçak, 1984; Gök, 1988; Ertaş, 1987).

CH_3-(C=NOH)-COOH 2-Hidroksiimino propiyonik asit

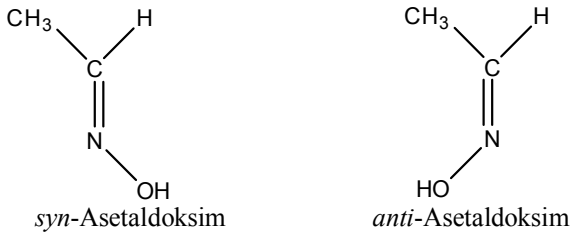
1.1.2. Oksimlerde geometrik izomeri

Oksimlerde izomerizm ilk olarak 1890 yılında Werner tarafından tarif edilmiştir (Werner ve ark., 1980). Geometrik izomerinin nedeni ise karbon ile azot arasında çifte bağın (C=N) bulunması ve karbon atomuna alkil, aril vb. farklı iki grubun bağlı olmasıdır. Monooksimlerde *syn*- ve *anti*- olmak üzere iki tip streoizomer bulunmaktadır (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Oksimlerin R grubuna göre *syn*- ve *anti*- gösterimleri

Aldoksimler (aromatik aldoksimler hariç) en çok *syn* izomeri formunda bulunurken, ketoksimler her iki izomer formunda bulunabilmektedir (Pappoport ve ark., 2009). Asimetrik aldehit veya ketonlardan meydana gelen oksimlerin ayırt edilmesi gerekir (Moller, 1966). Aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- önekleri getirilerek ayrılır. *syn*-(Z; Almanca Zusammen 'beraber') öneki, oksimin çifte bağı çevresinde bulunan H ve OH gruplarının düzleminin aynı tarafında bulunduğunu, *anti*- (E; Almanca Entgegen 'karşı') öneki ise düzlemin zıt tarafında bulunduğunu belirtir (Şekil 1.4.).



syn-Asetaldoksim *anti*-Asetaldoksim

Şekil 1.4. Basit aldoksimlerde geometrik izomeri

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde bu ekler referans olarak alınan sübstitüentin yerine göre seçilir (Şekil 1.5.) (Moller, 1966).

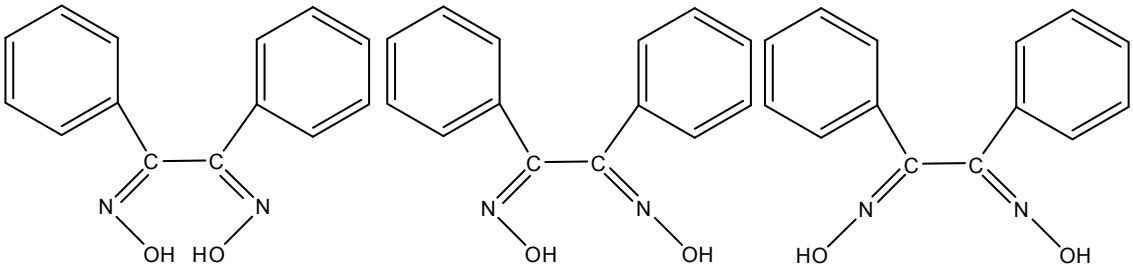


Anti-Metil etil ketoksim
Syn-Etil metil ketoksim

Syn-Metil etil ketoksim
Anti-Etil metil ketoksim

Şekil 1.5. Ketoksimlerde geometrik izomeri

vic-dioksimlerde OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonları dikkate alınarak üç izomeri olduğu tespit edilmiştir. Bunlar; *anti, amphi* ve *syn* izomerleridir (Chakravorty, 1974; Macit, 1996; Özcan, 1985). -OH grubunun aynı tarafa yönlendiği yapılar *syn-,* birbirlerine paralel yönlendiği yapılar *amphi-* ve zıt tarafa yönlendiği yapılar *anti-* öneki alarak adlandırılır (Şekil 1.6.).



syn-fenilglioksim *amphi*-fenilglioksim *anti*-fenilglioksim

Şekil 1.6. *vic*-dioksimlerde geometrik izomeri

Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak çoğunlukla az olduğundan, bu formları (*syn-, anti-* ve *amphi-*,) ayrı ayrı izole etmek güç, ancak; bazılarını ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bu güne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni *vic*-dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız *anti-* ve *amphi-* formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan *anti-* formu izole edilebilmiştir (Bekaroğlu, 1990).

Oksim konfigürasyonlarında *anti*-formu *amphi*-formuna göre daha düşük enerjili yani daha kararlıdır. Oksimlerin geometrilerindeki bu değişiklik aynı R grubu ihtiva eden oksimin erime noktalarının farklılaşmasına sebep olmaktadır (Avdeenko, 2006; Robinson, 1989; Kukushkin, 2000; Serin, 1983). *anti-* formlarının erime noktası, *amphi-* ve *syn-* formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve ark., 1987; Papafil ve ark., 1956;

Gök ve Bekaroğlu, 1981). Ancak bunun istisnaları vardir (Chakravorty, 1974). Karbon atomuna asimetrik grupların bağlanmasıyla oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine neden olmaktadır. Örneğin *anti*- formlar *amphi*-formlara göre daha asidik karakterdedir.

Aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görülür. Oksim streoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. *amphi*- ve *syn*- formları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben *anti*- formuna dönüşebilmektedir (Gök, 1980).

İzomerlerin konfigürasyonlarının teşhisinde; genellikle kromatografik, spektroskopik ve kimyasal yöntemler kullanılır. Oksimlerin konfigürasyonlarının belirlenmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biri stereospesifik olan Beckmann çevrilmesidir (Haney ve ark., 1977; Bodor ve ark., 1979; Gnichtel ve ark., 1981; Benz ve ark., 1979). Günümüzde oksimlerin konfigürasyonlarının tayininde kullanılan yöntemler ise NMR spektroskopisi ve X-ışınları kristallografi tekniğidir. İzomerlerin NMR spektrumlarındaki en belirgin farkı, oksim grubu oksijeniyle aynı tarafta bulunan α- hidrojenlerinin kimyasal kayma değerinin daha düşük alanda gelmesidir.

1.1.3. Oksimlerin genel özellikleri

1) Oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu nedeniyle de zayıf bazik özelliğe ve bu nedenle amfoterik karaktere sahiptirler; çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar (Zirngibl, 1983; Kroeger ve ark., 1991).

2) Oksimler, yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, derişik mineral asitlerde zor çözünürler, suyla seyreltme durumunda çökerler ve hidroklorür kristalleri oluşur (Karipcin, 2001). Oksimler, zayıf asidik karakterli oluşu nedeniyle de sulu NaOH' ta çözünür ve CO_2 ile çökerler.

3) Oksimlerin hidroksil protonundan dolayı ayrışma (dissosiyasyon) sabitleri 10^{-10} - 10^{-12} arasında değişir. Alifatik oksimlerin asitliği genellikle molekül ağırlığının artmasıyla azalırken, oksim grubuna komşu karbonil grubunun varlığı asitliği arttırmaktadır. Aromatik oksimlerde asitlik derecesi, aromatik halkanın sübstitüentlerine bağlı olarak değişir (Migrdichian, 1957).

4) Oksimlerin hidrojen bağı yapmaları da asitliklerini ve erime derecelerini etkileyen bir diğer faktördür. Oksimler yapılarındaki hidroksil grubu ve azot atomundan

dolayı hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen alıcısı hemde hidrojen donörü olarak davranabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilir (Kukushin ve ark., 1997; Prushan, 2001; Constantinos ve ark., 2005).

5) Oksimler katı fazda genellikle intermoleküller (moleküller arası) hidrojen bağı yaparlar (Singh ve ark., 1979). İntramoleküler hidrojen bağı ise α-karbonuna bağlı hidroksil veya amin gruplarının bulunması halinde gerçekleşir (Migrdichian, 1957; Ashbrook, 1975). Hidrojen bağı genellikle O-H---N arasında olmakla birlikte, N-O---H arasında da mümkündür (Jerslev, 1957).

6) Uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozunmalar sonucu ana karbonil bileşiği ve azotlu organik maddeler meydana gelebilir. Ayrıca kuvvetli ısıtmalarda da bozunmaya uğrar. Örneğin benzofenon oksim, ısı ile bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.

7) Amid oksimlerde, R gruplarından birinin yerini NH aldığından molekülün bazikliğinin biraz artmasına rağmen bu oksimlerde amfoterdir (Chakravorty, 1974).

8) Oksimler yapılarında donör grupları taşımaktadır, bu nedenle çeşitli metallerle kompleks yapabilme özellikleri bulunmaktadır. Oksimler bu özellikleri nedeniyle eser miktarda metal iyonlarının tayininde kullanılırlar (Singh ve ark., 1979).

9) Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme ve oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki etkinlikleriyle bilinmektedir (Miller ve ark., 1995).

10) Oksimlerin bakır tuzları ile mavi-yeşil renk vermesi, Griess reaktifiyle muameleleri sonucu açığa çıkan nitröz asitin belirlenmesi ve iyotla oksidasyonu önemli teşhis reaksiyonlarıdır.

11) *vic*-Dioksimler monooksimlerden daha asidiktir ve pKa değerleri 7-10 arasında değişir. Çünkü *vic*-dioksim bileşiklerinde NOH grupları komşu karbonlara bağlı durumdadır. Yapıda bulunan α-keto grupları asit gücünü artırmaktadır. Bundan dolayı *vic*-dioksim kompleksleri, monooksim komplekslerine göre daha asidiktir (Green ve ark., 1956). Çizelge 1.1' de bazı oksimlerin pKa değerleri verilmiştir (Özcan, 1985).

Çizelge 1.1. Mono oksim ve *vic*-dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

Monoksim	**PKa**
Asetaldehit oksim	12.3
Aseton oksim	12.42
3-Pentanon oksim	12.6

***vic*-Dioksim**	**pKa**
Dihidroksiglioksim	6.81
Bifenilglioksim	8.5
Glioksim	8.88
Difurilglioksim	9.51
Dimetilglioksim	10.14

12) Dikloroglioksimler 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*- izomerlerinin *anti* izomerlerden daha asidik oldukları *syn*- ve *anti*- benzaldehit oksimlerin pKa değerlerinin sırası ile 10.68 ve 11.33 olduğu belirlenmiştir (Bordwell ve Ji, 1992).

1.2. Oksimlerin Eldesi

Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının pH'ı çok önemlidir. Reaksiyon hızı çözelti pH'ına bağlı olarak incelendiğinde nötral noktaya yakın yerde maksimum olduğu gözlenir (Nakamura, 1979). Zor çözünen ketonlardan oksim sentezinde, hem baz hem de çözücü görevini, piridin yapar (Gül ve Bekaroglu, 1982).

Oksimlerin birçok sentez yöntemleri vardır. Bunlardan önemli olanları aşağıda kısaca açıklanmıştır (Deveci, 2006).

1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan

Oksimler; aldehit ve ketonların, hidroksilamin ile alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarındaki reaksiyonlarından elde edilebilmektedir (Erdik ve ark., 1987). Reaksiyonda NaOH, Na_2CO_3 gibi inorganik veya piridin gibi organik bazlar; çözücü olarak genellikle su ve etanol gibi polar çözücüler kullanılır. Reaksiyon SN_2 mekanizmasına göre yürür ve reaksiyon geri dönüşlüdür; fakat denge durumunda genellikle oksim ürünü elde edilir (Rexjkovic-Tadic ve Hranisavljevic-Jacovljevic, 1963; Wagner ve Zook, 1953). Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir.

Genellikle bu pH 4' tür. Hidroksilamin hidroklorürle uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır (Smith, 1996).

$$R_2C{=}O + NH_2OH.HCl \xrightarrow{NaAc} R_2C{=}N{-}OH + NaCl + AcH \quad (1.1)$$

$$(C_6H_5)_2C{=}O + NH_2OH.HCl \xrightarrow{NaOH} (C_6H_5)_2C{=}N{-}O^-Na^+ \xrightarrow{H^+} (C_6H_5)_2C{=}N{-}OH \quad (1.2)$$

$$R\text{-}CHO + NH_2OH.HCl \xrightarrow{AcONa} R\text{-}CH{=}N{-}OH + NaCl + AcOH \quad (1.3)$$

$$Ar\text{-}CHO + NH_2OH.HCl \xrightarrow{NaOH} Ar\text{-}CH{=}N{-}O^-Na^+ \xrightarrow{H^+} Ar\text{-}CH{=}N{-}OH \quad (1.4)$$

1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Bu oksim sentez yönteminde hidrojen peroksit (H_2O_2) ya da caros asidi (H_2SO_5) kullanılmaktadır. Primer aminler, sodyum tungstat varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verir (Esen, 2002; Jones, 2005).

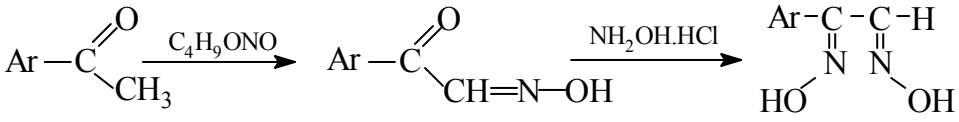
$$R\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{H_2O_2 \text{ veya } H_2SO_5} R\text{-}CH{=}NOH \quad (1.5)$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{H_2O_2/Na_2WO_4/\text{sulu alkol}} R\text{-}CH{=}NOH \quad (1.6)$$

1.2.3. Nitrosolama metodu ile

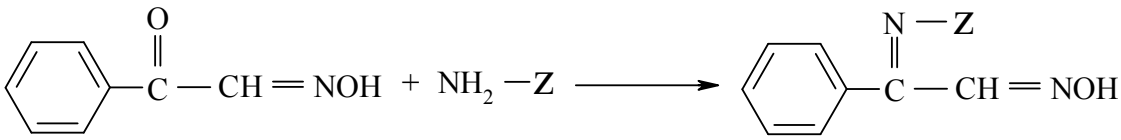
α-Keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerden yararlanılır. Bu yöntemle sentez Şekil 1.7' de verilmiştir (Burakevich ve ark., 1971).

α-Keto oksimlerin karbonil grubunun hidroksil amin ile reaksiyonundan *vic*-dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990).



Şekil 1.7. Nitrosolama yöntemiyle oksim sentezi

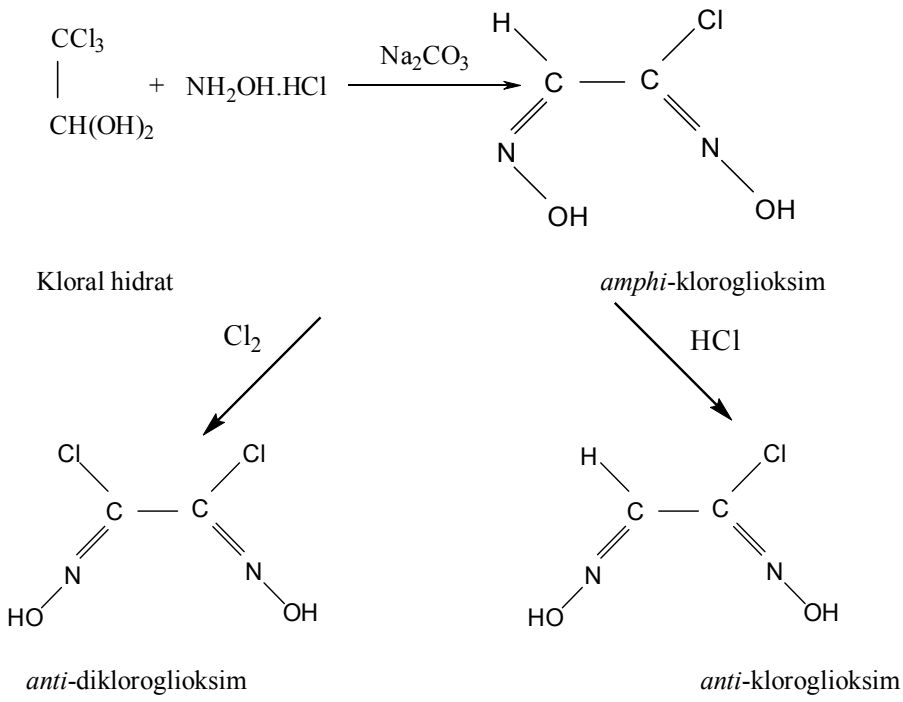
İzonitroso oksimler, hidroksil aminle olduğu gibi; hidrazin, amin v.b. bileşiklerle de çeşitli oksim türevlerini verirler (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.8. İzonitroso oksimlerin amin ile olan reaksiyonundan oksim sentezi

1.2.4. Kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan

Kloralhidratın hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonundan dioksimler sentezlenebilir. Bu yolla sentez çok kullanılmakta olup birkaç ara basamak sonucunda *anti*-klorogliokssime ve *anti*-diklorogliokssime kadar yürütülebilir (Steinkopf, 1911).

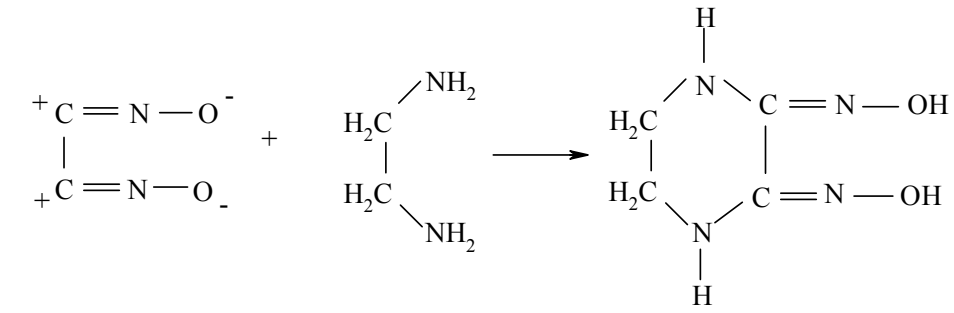


Şekil 1.9. Kloralhidrattan oksim eldesi

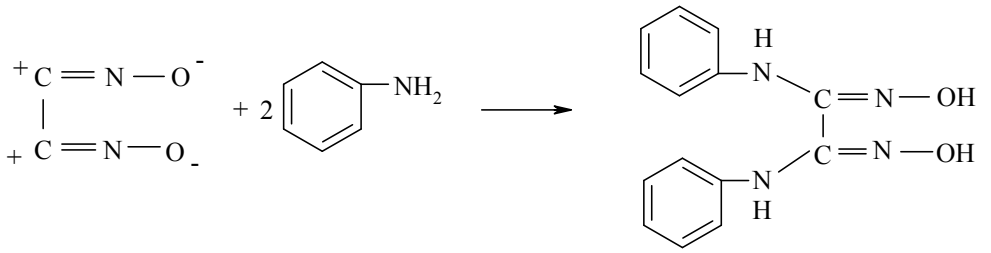
1.2.5. Disiyan-di-N-oksit katılması ile

Bu yöntem dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yoldur. Her ne kadar siyonojen-di-N-oksit ile ilk olarak 1911 yılında çalışılmış olsa da özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Aminlere ve 1, 2-diaminlere siyonojen-di-N-oksit katılması ile sübstitüe amiddoksimler elde edilmiştir (Grundmann ve ark., 1965; Alexandrou ve ark., 1969).

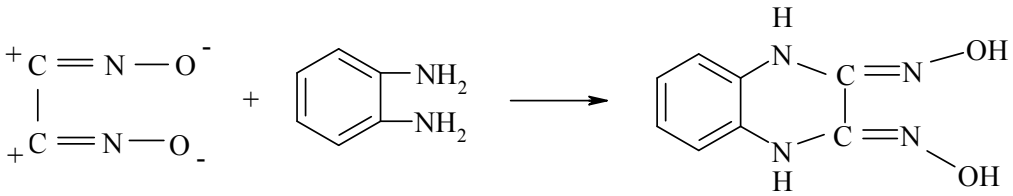
Siyonojen-di-N-oksit; diklorglioksimin metilenklorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0°C'nin altında 1N Na_2CO_3 çözelti ilavesiyle elde edilir. Siyonojen-di-N-oksit çözeltisi 0°C' nin üzerinde patlama tehlikesi gösterir (Papafil ve ark., 1956).



(a)



(b)

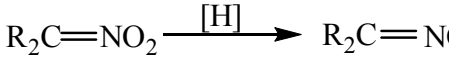


(c)

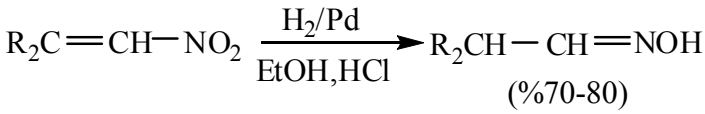
Şekil 1.10. Disiyandioksit ile oksim eldesi

1.2.6. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile

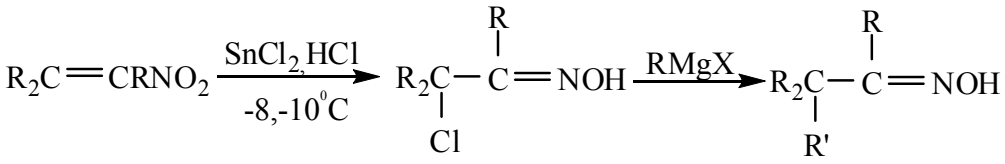
Sodyum, kalay klorür, sodyum amalgamı, alüminyum amalgamı indirgen olarak kullanılan nitrolu bileşiklerden oksim elde edilmektedir (Çelik, 2006; Abiraj, 2004; Çolak, 1999).



(1.7)



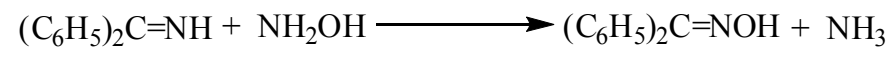
(1.8)



(1.9)

1.2.7. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

Oksimler, aldehit ve ketonlarla olduğu gibi yine hidroksilaminle beraber ketiminlerden (keton-imin) elde edilebilir. Ketonlara göre daha kolay elde edilirler. Ketiminler -C=NH içeren bileşiklerdir (Taş, 1997).

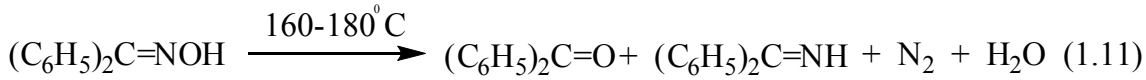


(1.10)

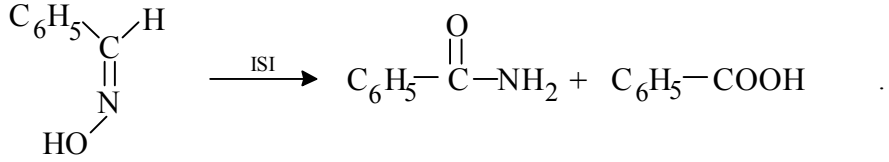
1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

1.3.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi

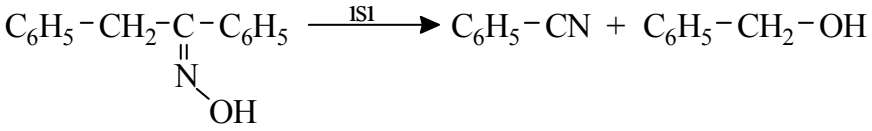
Oksimler yapılarında bulunan aktif atomlar (N, O) sebebiyle çabuk bozulabilmektedirler. Isı ve ışık etkisine maruz kalmasalar dahi bozunup ana karbonil bileşiği ve azotlu inorganik maddelerin karışımı haline gelmektedirler. α hidrojenine sahip olmayan oksimler bozunduklarında amonyak, azot, yapıdaki uygun keton ve imine ayrışırlar; fakat yapıda α hidrojeni varsa bozunma ürünleri alkol ve nitril olmaktadır (Purtaş, 2006; Constantinos, 2005).



(1.11)



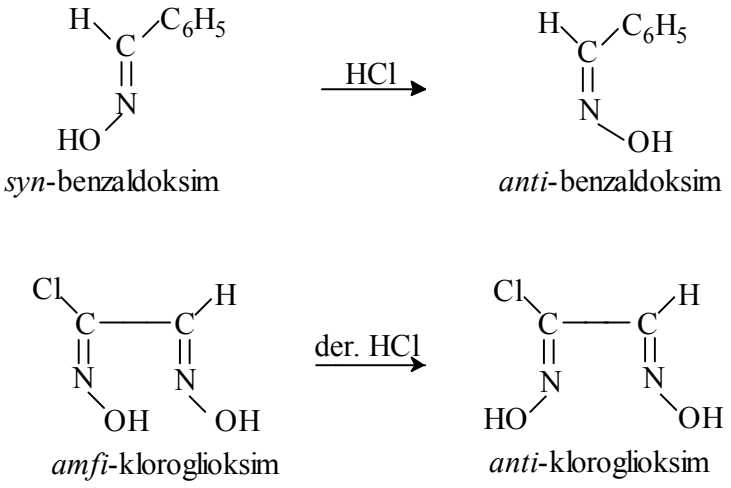
Şekil 1.11. *anti*-benzaldoksimin benzamit ve benzoik asite ayrışımı



Şekil 1.12. α - Hidrojenli oksimlere ısı etkisi

1.3.2. Oksimlere asitlerin etkisi

Oksimlerin tuzları, kuvvetli mineral asitlere olan reaksiyonu sonucu meydana gelir. Bunlar kolaylıkla izole edilebilen tuzlardır. İzomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. *amphi*- İzomer ile HCl ile etkileştirildiğinde *anti*- izomerine dönüşür (Gök ve Serin, 1988).

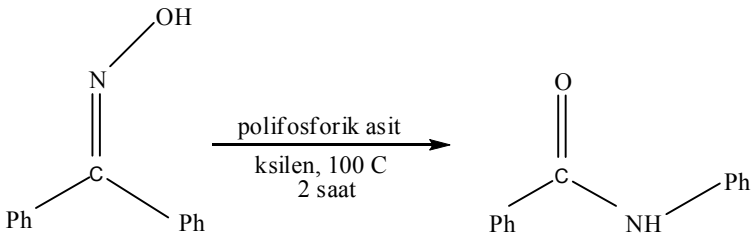


Şekil 1.13. HCl etkisiyle *syn*- ve *amphi*- izomerlerin *anti*- izomerine dönüşüm reaksiyonu

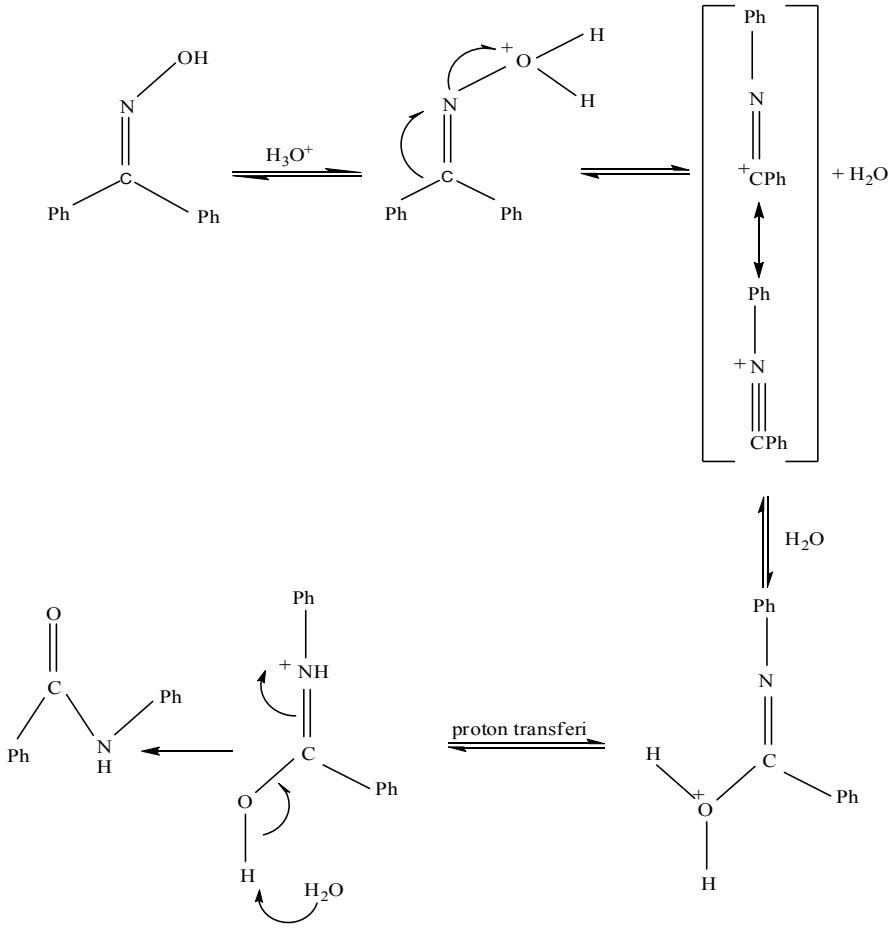
1.3.3. Beckmann çevrimi

Bir ketondan oluşmuş ketoksim ile başlar ve güçlü bir asit beraberinde amit elde edilir. Bu reaksiyon zayıf oksijen-oksijen bağının kırılması değil, iyi bir çıkıcı grup olan suyun çıkmasıyla gerçekleşir. Bu çıkıcı grup, asit tarafından protonlanan oksimin OH

grubu gibi reaksiyonun ilk basamağında oluşur. Molekül içi düzenleme, su tarafından tutulan çok iyi bir rezonans ara ürünün oluşumuna neden olur ve son üründen de proton çıkmasıyla amit oluşur (Jones, 2005).



Şekil 1.14. Beckmann çevrilmesi



Şekil 1.15. Beckmann çevrilmesinin mekanizması

1.3.4. Oksimlerin indirgenmesinden

Oksimler; Ni, Pd, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, kuru HCl, raney Ni, Pt katalizörlüğünde H_2 ve $LiAlH_4$ indirgenme reaktiflerle imin basamağından primer aminlere kadar indirgenebilir. Ketoksimler, rutenyum karbonil kompleks katalizörlüğünde ketiminlere indirgenebilirler. Aynı şekilde *vic*-dioksimler de diaminlere indirgenebilirler (İrez ve Bekaroğlu, 1983; Esen, 2002).

$$Ar-CH=NOH \xrightarrow{SnCl_2,HCl} Ar-CH_2-NH_2.HCl \qquad (1.12)$$

$$\begin{array}{l} Ar-CH=NOH \\ \quad | \\ Ar-CH=NOH \end{array} \xrightarrow{Na/C_2H_5OH} \begin{array}{l} Ar-CH-NH_2 \\ \quad | \\ Ar-CH-NH_2 \end{array} \qquad (1.13)$$

1.3.5. Oksimlerin yükseltgenmesinden

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

$$R-CH=NOH \xrightarrow{Pb(Ac)_4} R-C\equiv N^{+}-O^{-} \qquad (1.14)$$

$$\begin{array}{l} R-C=NOH \\ \quad | \\ R-C=NOH \end{array} \xrightarrow{(O)} \begin{array}{l} R-C=N^{+}-O^{-} \\ \quad | \qquad\quad \diagdown O \\ R-C=N \qquad\quad \diagup \end{array} \qquad (1.15)$$

1.3.6. Oksimlerin klorlanması

Oksim klorürleri genellikle oksimlerin uygun bir çözücü (eter, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3COOH, dioksan, CH_2Cl_2 gibi) içerisinde çözülüp soğukta (-20°C ile +10°C arasında) güneş ışığında kuru CI_2 gazı geçirilmesiyle elde edilir. Örneğin,

asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamoil klorür elde edilir (Weiland, 1907).

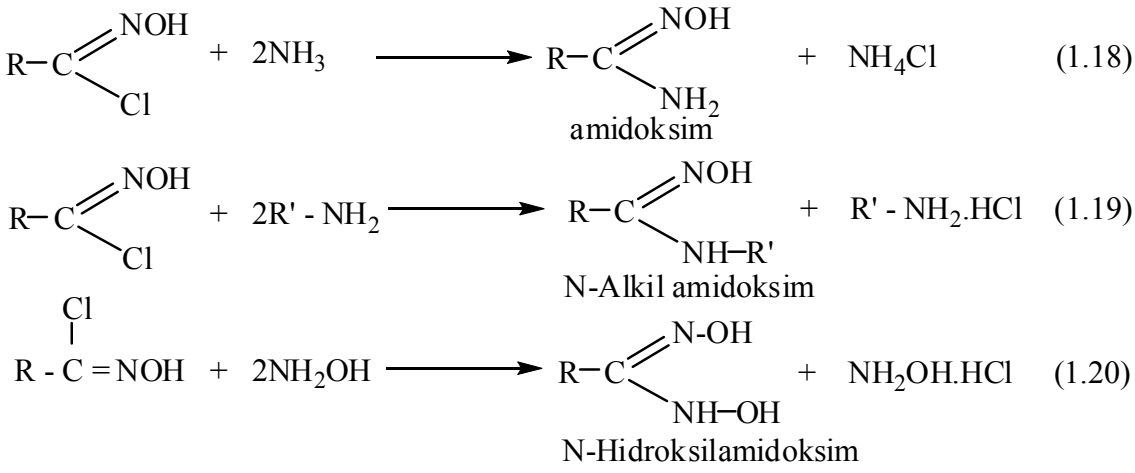
$$CH_3-CH=NOH \xrightarrow[\text{çözücü}]{Cl_2,h\nu} CH_3-\underset{Cl}{C}=NOH \qquad (1.16)$$

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 klorürlerinin klorlanması denklem 1.17' de gösterilmiştir. 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).

$$R\text{-}CH=NOH \xrightarrow[O^{o}C]{Cl_2} R\text{-}\underset{Cl}{\overset{H}{C}}\text{-}NO \xrightarrow[\text{eter}]{h\nu} R\text{-}\underset{Cl}{C}=NOH \xrightarrow{Cl_2} R\text{-}\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}\text{-}NO \qquad (1.17)$$

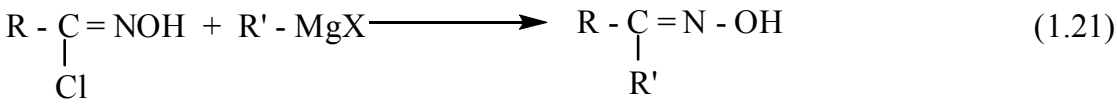
Hidroksamik asit klorürlerinin klorlanması

Hidroksamoil klorürler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi yapılarında bulunan klorun yerine başka gruplar geçmesi Denklem 1.18, 1.19, 1.20'de gösterilmiştir. Örneğin, amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstitue amidoksimleri, hidroksilamin ile de hidroksilamidoksimleri verirler.



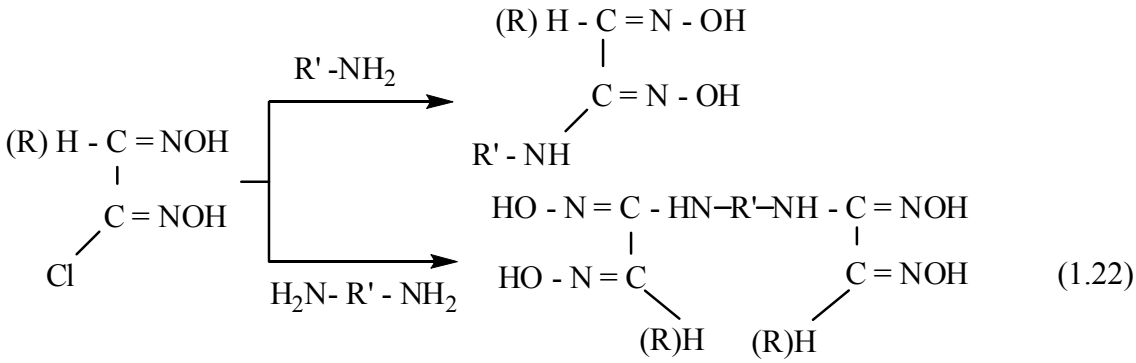
Hidroksamoil klorürün nükleofillerle reaksiyonu

Denklem 1.21'de aldoksihidroksamoil klorürlerin grignard bileşikleriyle ketoksim oluşumunu gösterir.



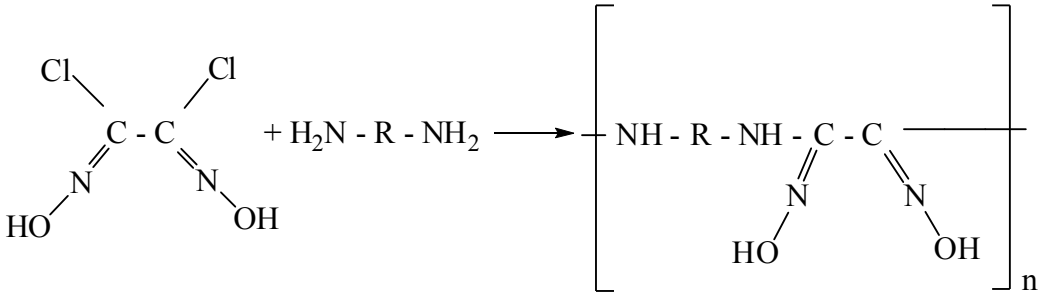
Grignard bileşikleriyle ketoksim oluşumu

Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan birçok dioksim ve tetra oksim türevi sentezi gösterilmiştir (Denklem 1.22.) (Grundmann ve Grunanger, 1971; Chakravorty, 1974; İrez ve Bekaroğlu, 1983; Deveci ve ark., 1991; Karataş ve ark., 1991).



Dioksim ve tetraoksim sentezi

Yine diklorglioksim ve tereftalohidroksamoil klorür gibi oksimler ile diaminlerin reaksiyonundan organik polimerler elde edilmesi Denklem 1.23'te gösterilmiştir (Karataş ve İrez, 1993; Grundmann ve ark., 1965).

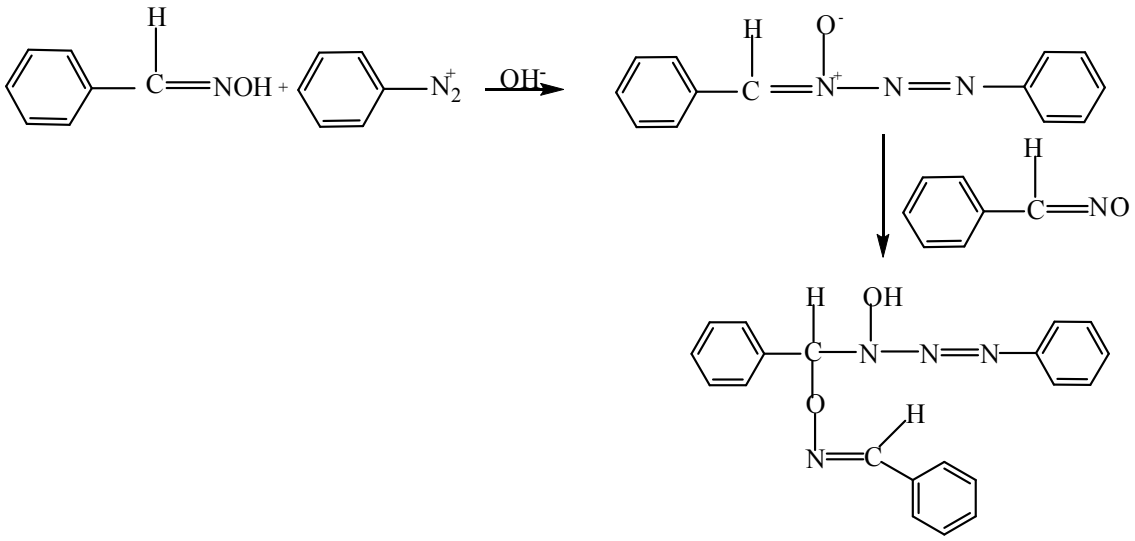


(1.23)

Organik polimer eldesi

1.3.7. Oksimlerin diazonyum kenetleme reaksiyonu

Diazonyum bileşikleri bazik ortamda, oksimlere karşı elektrofil olarak davranırlar. Reaksiyon ortamında bakır bileşikleri bulunduğu takdirde, oksim hidrojeni diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirir serbest radikal oluşturarak reaksiyon yürür (Purtaş, 2006; Macit, 1996).

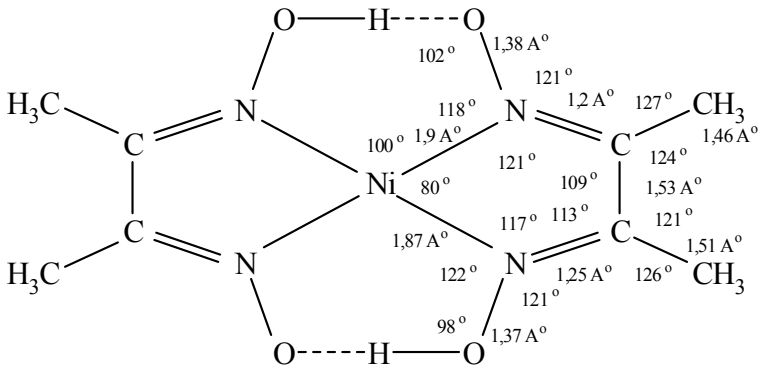


Şekil 1.16. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu

1.4. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri

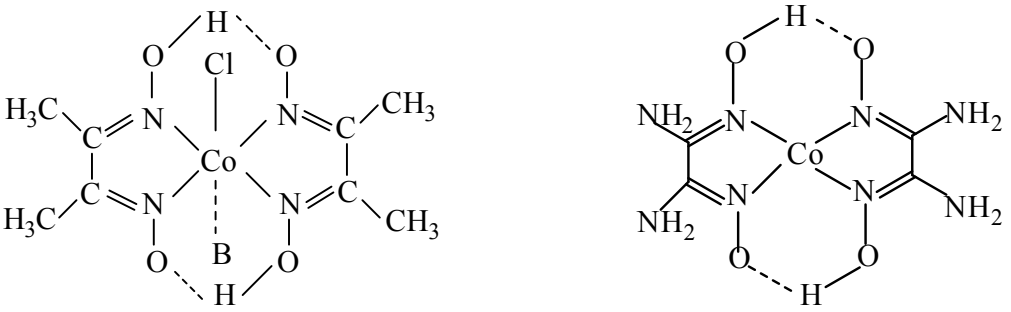
Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve *vic*-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. *vic*-Dioksimler ve çeşitli metallerle vermiş oldukları şelat bileşikleri üzerinde literatürlerde oldukça fazla çalışma görülür.

Oksimlerin kompleksleriyle ilgili yapılan ilk çalışmalar Hantzsch tarafından yapılmış, L.Tschugaeft tarafından 1905 yıllarında yapılan çalışmalardan sonra Ni metalinin dimetil glioksim ile verdiği kompleksin yapısı aydınlatılmış (Şekil 1.17) ve daha sonra günümüze kadar değişik oksim ve geçiş metalleri arasında meydana gelen komplekslerin yapıları araştırılmıştır (Jones, 2004; Kurtoğlu, 1999). 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksler Tschugaeff tarafından izole edilmesi biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olaydır.



Şekil 1.17. Nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verir. Dimetilglioksim ile havada $CoCl_2$ kullanmak suretiyle oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde diaminoglioksim ile ya üç diaminoglioksim ile üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminoglioksim ile kare düzlem bir kompleks meydana gelir. Bu iki tip şelat bileşiği arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil, stabilite bakımından da ileri gelmektedir (Kurtoğlu ve Serin, 2006).



B: Piridin, trifenilfosfin,imidazol

Şekil 1.18. Oktahedral dimetilglioksim ve kare düzlem diaminoglioksim kobalt kompleksi

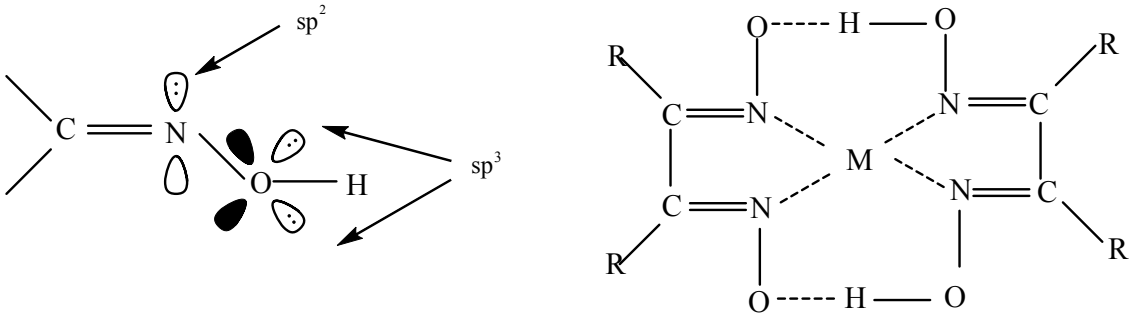
Bu komplekslerin formülleri Tschugaeff tarafından genel olarak $CoX(D_2H_2)B$ şeklinde verilmiştir. Burada X; bir asit anyonunu (Cl, Br v.b.) B; bir organik bazı (piridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde Co-X bağının reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüştür ve daha sonraki çalışmalar sonucunda kobalt atomunun, aynen B_{12} vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması açısından bis(dimetilglioksimato) kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanarak geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Bu kompleksin stabilitesi o kadar yüksektir ki kompleks bozunmadan kobalt atomu (I) değerliğine kadar indirgenebilmektedir. Böylece indirgenmiş kobalt ihtiva eden komplekse B_{12} vitaminine uygun olarak " kobaloksim" denmektedir.

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

syn-konfigürasyonundaki *vic*- dioksimlerin geçiş metalleriyle kompleks bileşik vermediği sanılıyordu. Son yıllarda *syn*- konfigürasyonunda *vic*-dioksimlerin de kompleks bileşikleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır (Ma ve Angelici, 1980).

Geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 1. 22' de verilmiştir. sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift

elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir. Geçiş metalleri (Lewis asitleri) bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks oluşumunu sağlarlar.



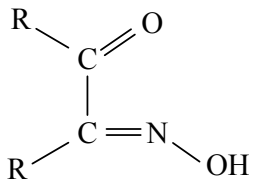
Şekil 1.19. Oksimlerin hibrit yapısı ve *vic*-dioksim metal komplekslerinin genel gösterimi

Günümüzde birçok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genel olarak metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemdedir (Şekil 1. 22). Oluşan moleküller arası polar hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını arttırır ve suda çözünmelerini engeller. Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir (Godycki ve Rundle, 1953).

1.4.1. Monooksimler

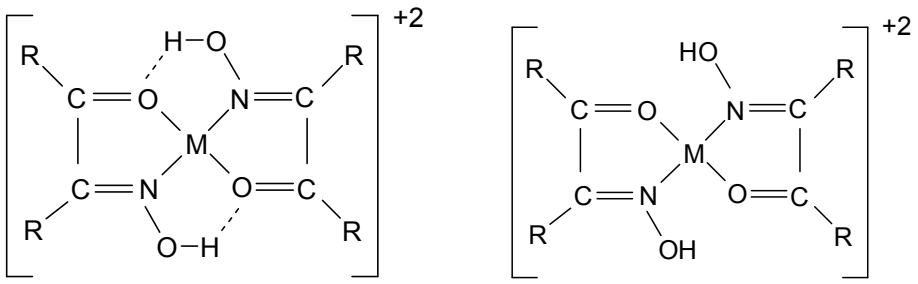
1.4.1.1. Karbonil oksimler

vic-Dioksimler, karbonil oksimlerin tekrar oksitlenmesiyle oluşur. Komşu karbonlar üzerinde oksim karbonili bulunduran bileşiklerin açık yapısı Şekil 1. 23' de gösterildiği gibidir (Chakravorty, 1974; Papafil ve ark., 1956).



Şekil 1.20. Karbonil oksim

Karbonil oksimler, geçiş metallerinden Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile $(LH)_2M$ şeklinde kompleksler oluştururlar ve bu yapılar genellikle kare düzlem veya tetrahedral şeklindedir.

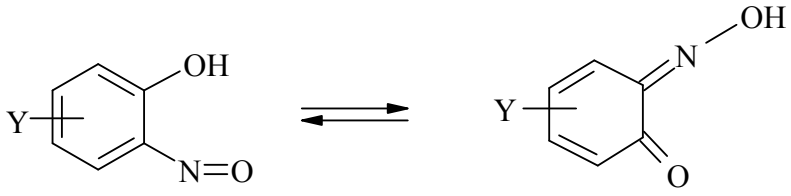


Kare düzlem Tetrahedral

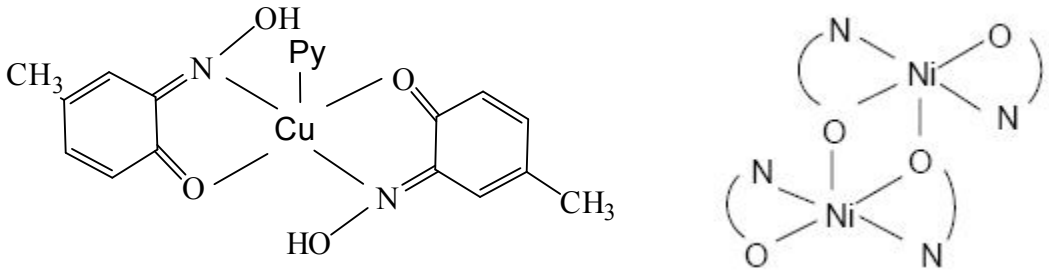
Şekil 1.21. Karbonil oksimlerin kare düzlem ve tetrahedral yapılardaki metal kompleksleri

1.4.1.2. Nitrozofenonlar (Guinonmonooksimler)

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



Şekil 1.22. 2-Nitrosofenon

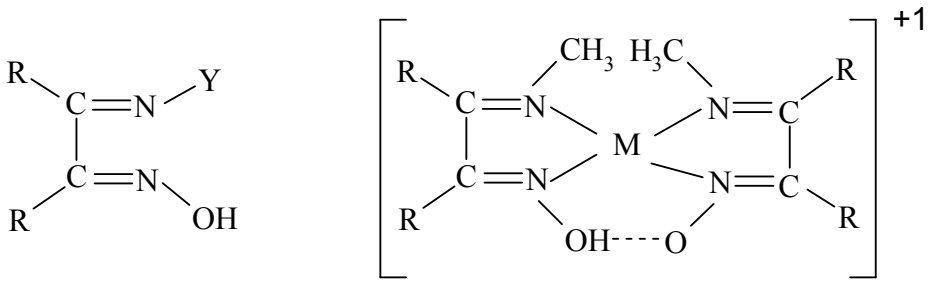


Şekil 1.23. Nitrozofenonların Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri

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

1.4.1.3. İmin oksimler

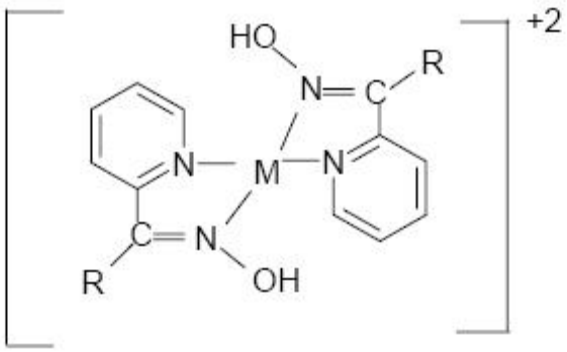
İmin oksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki -Y grubuna göre değişiklik gösterir. Y grubunun CH_3- olması durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden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



Şekil 1.24. İmin oksim ve metal kompleksi

1.4.1.4. Piridin oksimler

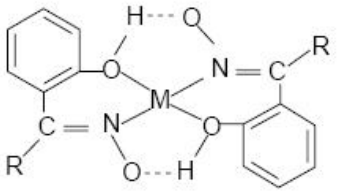
Bu tür ligandlar da bağlanma, halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.25. Pridin oksimlerin metal kompleksi

1.4.1.5. Hidroksi oksimler

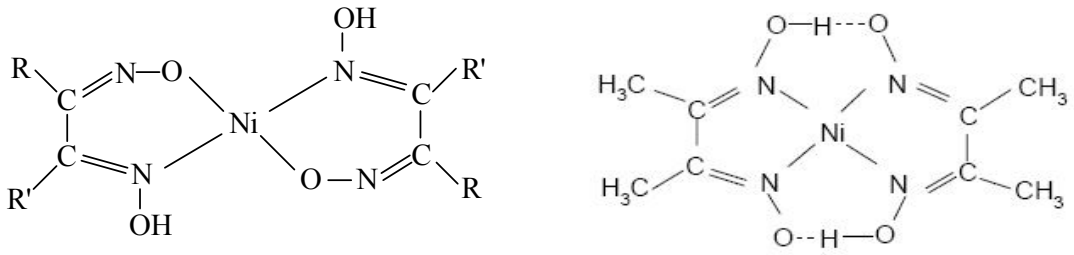
İki dişli ligand olarak davranan bu tür ligandlar, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.26. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

1.4.2. Dioksimler

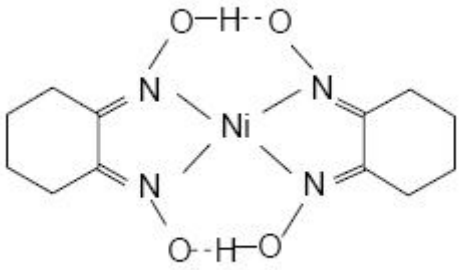
Dioksimlerin metallerle koordinasyonu, dioksimin *anti*- ve *amphi*- durumunda olmasına bağlı olarak, farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların *anti*- formundan sentezlenen Ni (II) kompleksleri kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır. *amphi*- dioksimler ise, Ni (II)'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



Şekil 1.27. *amphi*- ve *anti*- dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

1.4.2.1. Halkalı dioksimler

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

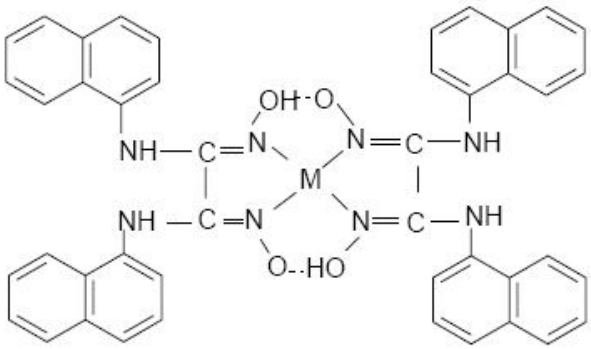


Şekil 1.28. Siklohegzanondioksimin Nikel (II) kompleksi

1.4.2.2. Halkalı olmayan dioksimler

Bu bileşikler; kloro ve diklorogliokSimin; -NH_2, -SH ve -OH gibi grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilirler. 1-Naftilaminin etil alkol içinde *anti*-klorogliokSim ile etkileştirilmesiyle N-(1-naftil)aminogliokSim, *anti*-diklorogliokSim ile etkileştirilmesiyle ise simetrik yapıda N, N'-bis(1-naftil)diaminogliokSim elde edilmiştir (İrez ve Bekaroğlu, 1983).

Bu yapıdaki kompleksler de metal ligand bağlanmaları N atomları üzerinden olur, iki H bağı oluşur ve kare düzlem yapı meydana gelir (İrez ve Bekaroğlu, 1983).



Şekil 1.29. N, N'-bis(1-naftil)diaminogliokSimin metal kompleksi

1.5. 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.

1.5.1. Ultraviyole visible spektrumları

Oksimlerin UV-Vis. spektrumlarında en önemli ve karakteristik absorbsiyon bandı C=N grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve yaklaşık 280-350 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmektedir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar daha uzun dalga boylarına kaymaktadır (Macit, 1996).

Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

Komplekslerin UV-Vis. spektrumları kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı olan d-d geçişlerini de içermektedir. Ancak bu geçişlerin yasaklı olması nedeni ile şiddetleri düşüktür. Ayrıca komplekslerin organik çözücülerde çözünürlüğünün düşük olması yapı aydınlatılmasında UV-Vis. spektrumlarının kullanılmasını güçleştirmektedir. Komplekse ait d-d geçişlerine ait bandlar bazen ligandlara ait bandlarla çakışabilmekte, bu ise bu spektrumların kullanılmasını daha da güçleştirmektedir (Bekaroğlu, 1972).

Matlin ve ark., (1990) levonorgestrel siklopentilkarboksilat oksimin izomerleri üzerinde yaptıkları bir çalışmada, her iki izomerin de 241 nm' de maksimum absorpsiyon gösterdiği; ancak *anti* izomerin *syn* izomere göre daha şiddetli, fakat daha dar bir absorpsiyon bandına sahip olduğu bildirilmiştir.

1.5.2. İnfrared spektrumları

Oksimlerin karakteristik IR bandları –O-H, –C=N–, =N-O bandlarıdır. IR titreşimlerinde C=N gerilme titreşimleri 1600-1665 cm^{-1} aralığında şiddetli pik olarak görülmektedir. İminooksimlerde imine ait azometin grubunun titreşim bandı oksim grubuna ait azometin grubunun titreşim bandından daha kuvvetli alanda gözlenmektedir. C=N bandının kompleks oluşumlarında genellikle daha düşük frekanslara kaymaktadır (Gök ve Serin, 1998; Macit ve ark., 1998).

N-O gerilme titreşimleri 910-1211 cm^{-1} aralığında, oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin niteliğine göre değişim göstermektedir. N-O bandları şiddetli veya orta şiddetli bir pik olarak gözlenmektedir. Kompleks oluşumu sonrasında N-O bandlarının daha düşük veya yüksek değerlere kayabilmektedir (Gök ve Serin, 1998; Macit ve ark., 1998). N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez; ancak oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimlerde 952 cm^{-1}, *anti*-klorglioksimlerde 978 cm^{-1}, *anti*-diklorglioksimlerde 1000 cm^{-1}' dir (Avram ve Mateescu, 1972).

O-H gerilme titreşimleri ise 3200-3500 cm^{-1} aralığında gözlenir. Ligant veya komplekslerde molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağı varsa O-H...O köprü titreşimi 1650-1750 cm^{-1} arasında görülürken bazen C=N titreşim bandının altında omuz şeklinde ortaya çıkabilmektedir. Kompleks oluşumları sonrasında kompleksin yapısında olabilecek H_2O molekülüne ait yayvan bandlar 3320-3550 cm^{-1} aralığında görülmektedir (Şekerci, 1999). Seyreltik çözeltide ve gaz halinde IR spektrumu alındığında O-H gruplarına ait gerilme bandları 3500-3600 cm^{-1} aralığında görülmüştür. Bunun sebebi OH grubunun serbest olmasıdır (Keeney ve ark., 1984).

vic-Dioksimlerde O-H grubunun birbirine göre farklı pozisyonda bulunmasından ötürü farklı frekanslarda çıkmaları söz konusudur. *anti*-Dioksimlerde O-H grupları birbirini zıt doğrultuda yöneldiklerinde *amfi*- formuna göre daha yüksek frekansta gözlemlenebilir (Avram ve Mateescu, 1972; Serin ve Bekaroğlu, 1983). Dioksimler eğer *amphi*- yapısında ise, oksim gruplarına ait protonlardan biri, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki O-H gruplarının çevreleri farklılaşmış olur. Komplekslerde 1175 cm^{-1}' de gözlenen absorbsiyon, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir (Meyer, 1969).

Sentez kimyasında, sentezlenen bileşiklerin oluşup oluşmadıklarının belirlenmesinde IR spektroskopisinden büyük yararlar sağlanır.

N, N'-Difeniletilendiamin'in *anti*-diklorоglioksim ile etkileştirilmesi sonucu elde elden 1, 6-difenil-2, 3-bishidroksimino-piperazin'in IR spektrumunda 3250 $cm^{-1'}$ de O-H, 1640 $cm^{-1'}$ de C=N ve 980 $cm^{-1,}$ de N-O bandlarının gözlenmesi ve N, N'-difeniletilendiamin'in 3230 cm^{-1} civarındaki amin piklerinin kaybolması, sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.

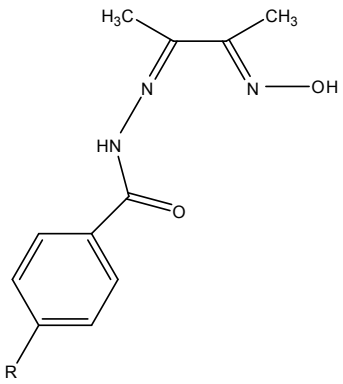
1.5.3. ^{1}H-NMR spektrumları

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait ^{1}H–NMR pikleri yaklaşık 9.00-13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti-, syn-* ve *amphi-* geometrik izomer durumlarına göre ^{1}H–NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti-* izomerler için 10.00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, *amphi-* izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve *syn-* izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve ^{1}H–NMR pikleri kaybolur (Karataş ve ark., 1991).

1.5.4. ^{13}C-NMR spektrumları

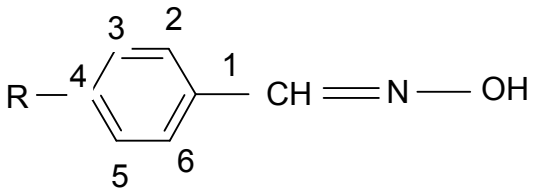
Oksimlerin ^{13}C-NMR spektrumlarına bakıldığında, -C=O pikinin 150-200 ppm, aromatik halkaya ait karbon pikleri 110-150 ppm, R-C=NOH karakteristik oksim pikinin ise 145-170 ppm ve C=N-NH- piki ise çevresindeki hidrojen atomlarına bağlı olarak 130 ppm civarı çıkar (Erdik, 1993).

Nahed ve ark. (2005), hidrazonoksimlerden sentezledikleri ligand ve komplekslerin ^{13}C-NMR spektrumlarını aldıklarında H_2LH ligandına ait (C=O) 154.71, (C=N-OH) 153.29, (C=N-NH) 141.47, 130.97, 128.66, 128.01 ve aromatik karbon piklerini ise 127.04 ppm de görüldüğünü rapor etmişlerdir.



Şekil 1.30. H_2LH ligandının yapısı

Gordon ve ark. (1984), tarafından sentezlenen bazı *anti*- oksim ve oksim eterleri için ^{13} C-NMR değerleri Çizelge 1.2' de verilmiştir. Bu bileşiklerde C=N-OH için ^{13}C-NMR piklerinin 140-150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Çizelge 1.2. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C-NMR değerleri (ppm) (Gordon, 1984)

R	**R**	**C=NOH**	**C-1**	**C-2-6**	**C-3-5**	**C-4**
H	.....	144.54	130.71	128.00	129.25	130.33
Cl	…..	144.24	131.67	129.19	129.11	143.92
OMe	54.93	145.28	123.77	132.36	113.38	160.13
CO_2Me	51.89	144.52	134.42	129.23	130.16	134.42

1.6. Oksimlerin Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşikleri canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Hayatın devamı için hemoglobindeki hemin prostetik grubu bu tür bileşiklere örnektir. Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksimler ve makrosiklik bileşikler çok değişik özellikler göstermektedir. Bu tür bileşikler bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli duruma gelmiştir (Constantinos ve ark., 2005).

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim türevlerinin fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları bilinmektedir (Esen, 2002).

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında motor yağlarında korozyonu önleyici madde olarak amidoksimler (Kara, 1995), boyaların, epoksit reçinelerin yapışma özelliğinin artırma (Carlos ve David, 1972), lastik gibi maddelerin bazı özelliklerini iyileştirme amacı ile katkı maddesi olarak, antioksidan ve polimer başlatıcı reaktifi olarak, yakıtlarda oktan miktarının arttırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için, hormonlarda, UV-stabilizatörlerinde, bazı reaksiyonda katalizör olarak (Carlos ve David, 1972; Zhang ve ark., 2006), biyoorganik sistemlerde (Wolkert ve Hoffman, 1999), katalizde (Mitchell, 1979), B_{12} vitamini gibi biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak (Chakravorty, 1974), elektrokimyasal ve algılayıcı olarak (Bakır, 1999), manyetik teyp bantlarının yapısında (Kurtoğlu ve Serin , 2006), gaz sensörlerin hazırlanmasında, sıvı kristal çalışmalarında kullanılmaktadır. Ayrıca herbisit olarak bilinen zirai ilaçlarda (Searle ve ark., 1971), fungisit olarak (Haken ve ark., 1980; Massolini ve ark., 1989), suni tatlandırıcı (Unterhalt ve Ghori, 1980), deri koruyucu olarak (Mathias, 1965), organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı (Sikder ve ark., 1992), fotoğrafçılıkta katkı maddesi olarak (Fuji Photo Film, 1965), parfüm sanayinde (Ochsner, 1984; Toyoda ve ark., 1993), karbon kağıtlarında (Moore Business Forms, 1978), tarımda pestisit olarak (Kuca ve ark., 2006), deterjan sanayinde (Küçükdumlu, 2010) oksimler kullanılmaktadır.

Oksim bileşiklerinin metalleri bağlama özelliği sebebiyle, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılmıştır. Tıpta ise; kas gevşetici (Aurberk ve ark., 2006), sakinleştirici (Karakurt ve ark., 2001), ağrı kesici ve iyileştirici olarak

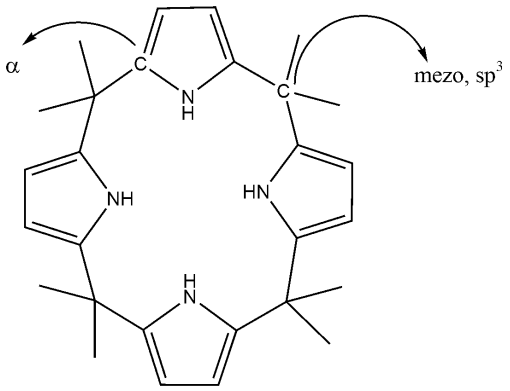
kullanılmaktadır. Bunun yanısıra epilepsi tedavisinde, kortison (Brooks ve ark., 1958), radyoaktif izotop (Steinmetz ve Schwochou, 1993), lokal anestezik ve analjezik (Kurihara ve ark., 1980; Gümüş, 1999) yapımında da kullanılır Kalp, beyin ve böbrek sintigrafisi görüntülemelerinde radyofarmasötik olarakta kullanılmaktadır.

Cu ve Mn içeren heteronükleer kompleksler, DNA yarılma ürünlerinin analizinde kullanılır. Oksim kompleksleri, nükleik asit çalışmaları için araştırma, geliştirme ve yeni kemoterapik ilaçların düzenlenmesinde, gen terapisinde,farmakoloji, moleküler biyoloji gibi alanlarda da önemlidirler (Sağlam ve ark., 2002).

Oksimler, H_2SO_4 katalizörlüğünde amidlere dönüşümü ile sentetik fiber monomerlerinin elde edilmesi mümkündür. Bu yöntemle Nylon-6, 6' nın monomeri olan siklohekzanon oksim Ɛ-kaprolaktam' a dönüştürülür (Guo ve ark., 2006).

1.7. Kaliks[4]piroller

Kaliks[4]piroller dört pirol halkasının birbirine α (2 ve 5 pozisyonları) veya diğer bir isimlendirme şekli ile *meso* pozisyonlardan sp^3 hibritleşmiş karbon atomları ile bağlı olduğu makrosiklik bileşiklerdir (Ralph ve ark., 2001).

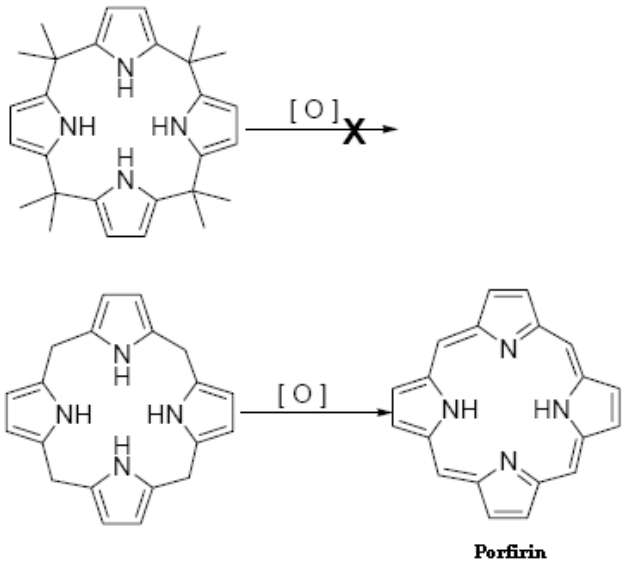


Şekil 1.31. *meso*-oktametil kaliks[4]pirol

1886 yılında Baeyer tarafından ilk kez kalikspirollerin en basit üyesi olan oktametilkaliks[4]pirol sentezlenmiştir. Bu yapı pirol ve asetonun HCl katalizörlüğünde kondenzasyonu ile beyaz kristal bir madde elde edilmiştir. 1950' li yıllardan sonra IR ve NMR tekniklerin gelişmesiyle farklı kaliks[4]pirol bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin bazılarında fonksiyonel grup bağlanmıştır. Bu farklı fonksiyonel gruplar, yapıya anyon veya nötral molekül bağlama özelliği kazandırmıştır. Bu özelliğin yanı

sıra biyokimyasal aktivite gösterebilirler ve kromatografik sistemlerde seçici sabit faz olarak kullanılabilirler. Bu özelliklerinden dolayı host-guest sistemleri açısından supramoleküler kimya, biyosensörlerin sentezi bakımından biyokimya ve yeni fonksiyonel türlerinin sentezi açısından sentez kimyacıları için son yıllarda ilgi çekmektedir.

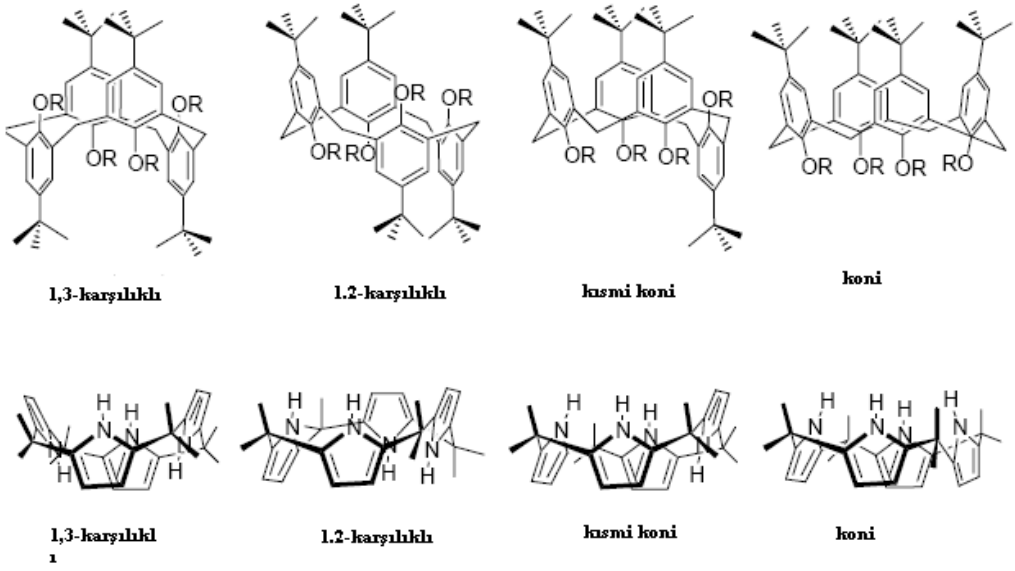
Oktametilkaliks[4]pirole başta asetonpirol adı verilmiştir. Daha sonra 1916 yılında sikliktetramerik bir yapı olduğunu Chelintzev ve Tronov tarafından ileri sürülmüş ve 1934 yılında H.Fischer tarafından α, β, γ, δ-oktametil-porfinojen olarak adlandırılmıştır. 1955 yılında Rothemund ve Gage tarafından bu yapı hidrojenolize ve pirolitik indirgenme yöntemleriyle incelenmiştir ve vardıkları sonuç dört karbon köprüsünden en az üçünün pirol çekirdeklerinin α konumuna bağlı olduğudur. Ancak bu bağlantının doğasındaki dördüncü karbon köprüsü konusunda şüphede kalınmıştır. Bileşiğin yapısı 1964 yılında Alsalph ve Arthur tarafından tamamıyla açıklanmıştır. Bu makrosikliklerin oluşum mekanizmaları Gale, Sessler ve Kral tarafından 1998 yılında yapılmıştır. Fakat bu makrosiklik yapı kaliks[4]arenler ile yapısal benzerliklerinden dolayı Sessler ve arkadaşları tarafından kaliks[4]piroller olarak adlandırılmıştır.



Şekil 1.32. Kaliks[4]pirol ile porfirinojen arasındaki fark

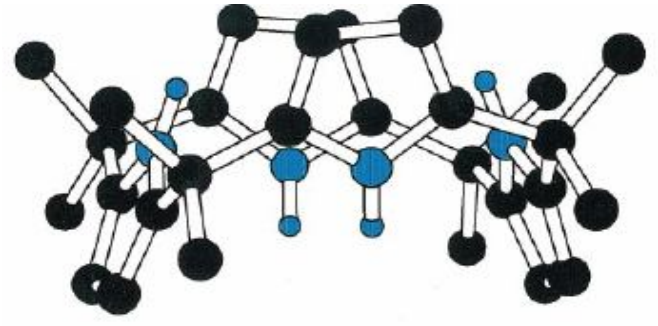
1.7.1. Kaliks[4]pirollerin molekül yapısı

Kaliks[4]pirol bileşiklerinde dört pirol halkasıda nötral olup bileşikte elektron dekolizasyonu yoktur. Kaliks[4]arenlere zıt olarak kaliks[4]pirollerde pirolik N-H grupları arasında hidrojen bağı zinciri bulunmamaktadır. Kaliks[4]pirollerin dört önemli konformasyon tipleri vardır. Bunlar 1, 3-alterna (değişimli); 1, 2-alterna (değişimli); kısmi koni ve koni konformasyonlarıdır.



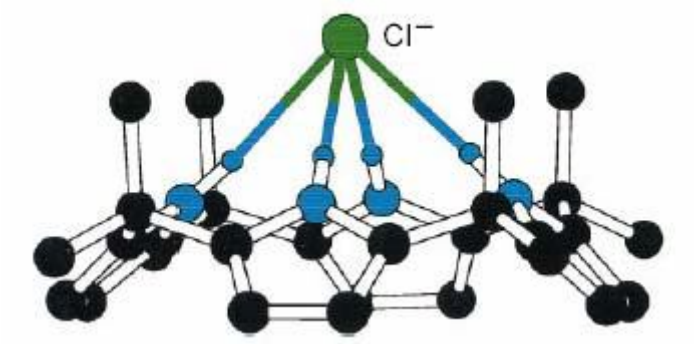
Şekil 1.33. Kaliks[4]pirolün ve kaliks[4]arenin konformasyonları

Gale ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yapılan kristalografik çalışmaların katı fazda ve apolar çözücü ile vakumda hazırlanan kaliks[4]pirolün 1, 3-değişimli alterne konformasyonda olduğunu göstermektedir. Bu yapı en kararlıdır ve yanyana olan pirol halkaları zıt yönlenmişlerdir. Herhangi bir substrat olmadıkça makrosiklik yapının kaliksarenlerde çok yaygın olan koni konformasyonunu almazlar.

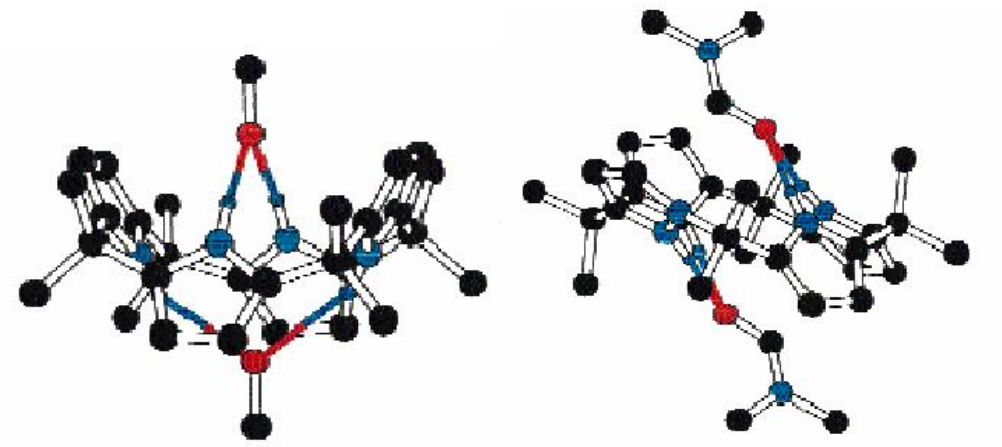


Şekil 1.34. 1, 3-alterne konformasyon

Kaliks[4]pirollerin anyonlarla yapmış olduğu hidrojen bağı koni konformasyonuna sebep olur. Ayrıca alkol ve amid gibi nötral moleküller ile kaliks[4]piroller kompleks verirler ve alkol ile komplekste en kararlı olan yapı 1, 3-değişimli; amid ile olan en kararlı yapı ise 1, 2-değişimli konformasyonudur.



Şekil 1.35. Kaliks[4]pirollerin koni konformasyonu

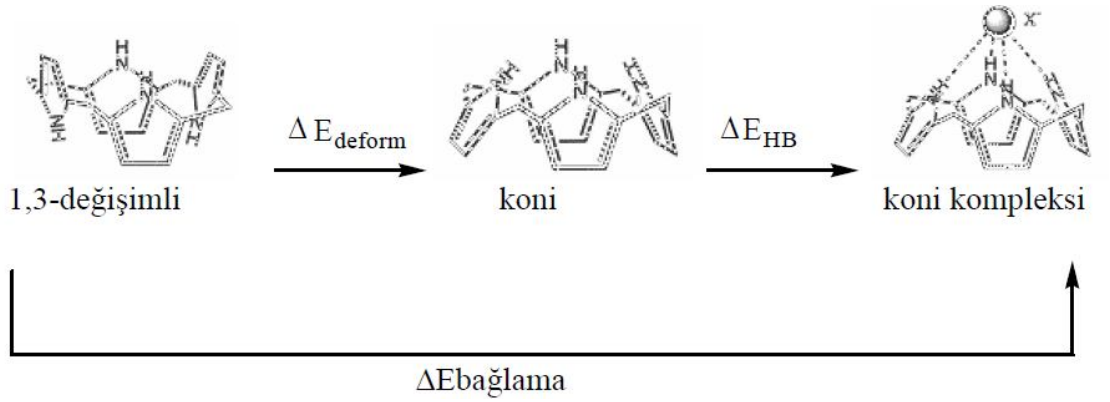


Metanol ile 1, 3- değişimli DMF ile 1, 2-değişimli

Şekil 1.36. Kaliks[4]pirolün metanol ve DMF ile konformasyonları

Bir solvent içerisinde çözündüklerinde veya katı haldeyken kaliks[4]pirol hidrojen bağı yapmıyorsa 1, 3-değişimli konformasyonu alır; ancak ortamda hidrojen bağı yapabileceği anyon veya nötral bileşik varsa koni konformasyonunu tercih ederler.

Kaliks[4]piroller enerjiyle farklı konformasyonlara dönüşebilirler.



Şekil 1.37. Kaliks[4]pirolün konformasyon değişimleri

1.7.2. Kaliks[4]pirollerin sentezi

Kaliks[4]pirol bileşiklerinin sentezi için üç metod uygulanmaktadır. Bunlar;

a) [1+1+1+1] kondenzasyon metodu

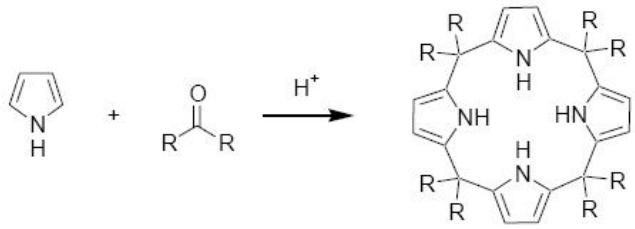
b) [2+2] kondenzasyon metodu

c) [3+1] kondenzasyon metodu

En sık kullanılan metod [1+1+1+1] kondenzasyon metodudur.

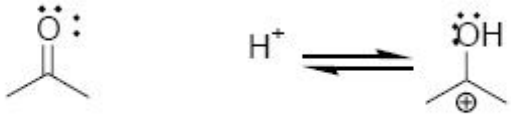
1.7.2.1. [1+1+1+1] kondenzasyon metodu

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, trifloroasetikasit ve borontriflorürdietileter kompleksidir (Joule ve ark., 1995). Pirolün asidik ortamda çabuk polimerleşmesinden dolayı asit katalitik miktarda çok az kullanılmaktadır. Ayrıca reaksiyonlar azot atmosferinde ve 0°C' ye yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilir.



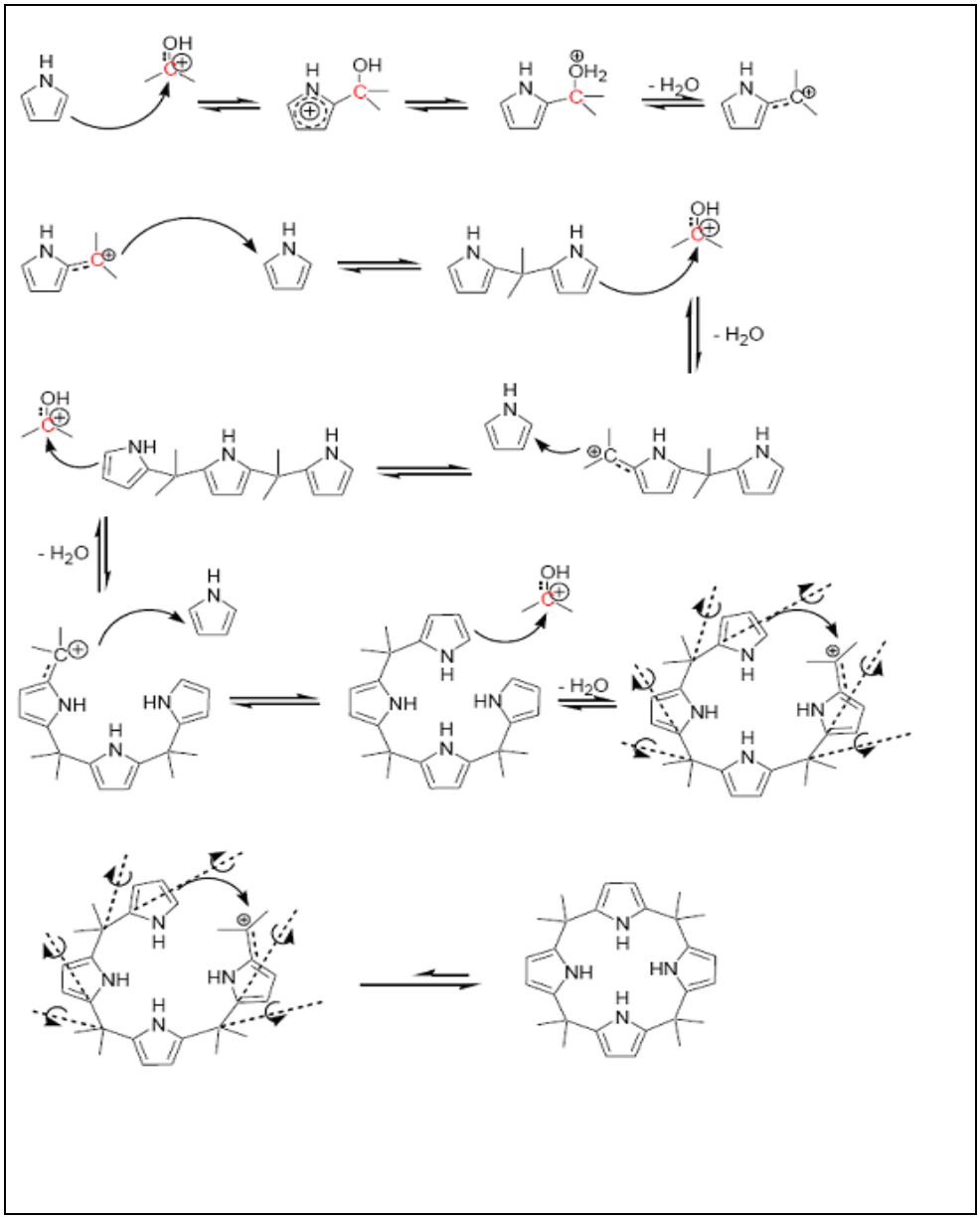
Şekil 1.38. Kaliks[4]pirol sentezinin reaksiyonu

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



Şekil 1.39. Karbonil grubunun asitlendirilmesi

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 mekanizması Şekil 1.40' ta görülmektedir.

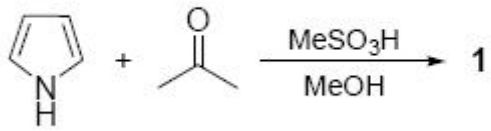


Şekil 1.40. Kaliks[4]pirolün sentez mekanizması

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.

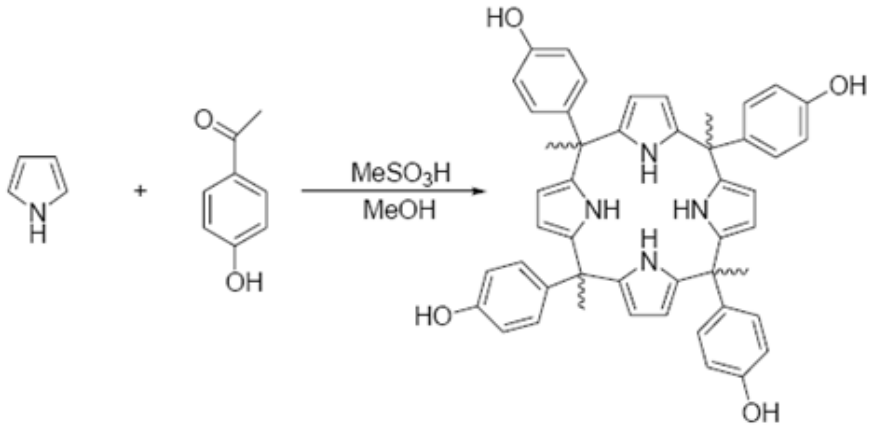
[1+1+1+1] kondenzasyon reaksiyonları homo ve hetereo kondenzasyon olmak üzere iki gruba ayrılır. Homo kondenzasyon reaksiyonları simetrik ve asimetrik olmak üzere iki gruba ayrılır. Simetrik homo kondenzasyon reaksiyonlarında; pirol ile simetrik bir ketonun 1: 1 oranda reaksiyonu gerçekleşir. Pirol ile asetonun 1: 1 oranında

metansülfonikasit katalizörlüğündeki reaksiyonu simetrik homo kondenzasyon reaksiyonuna örnek verilebilir (Gale ve ark., 1996).



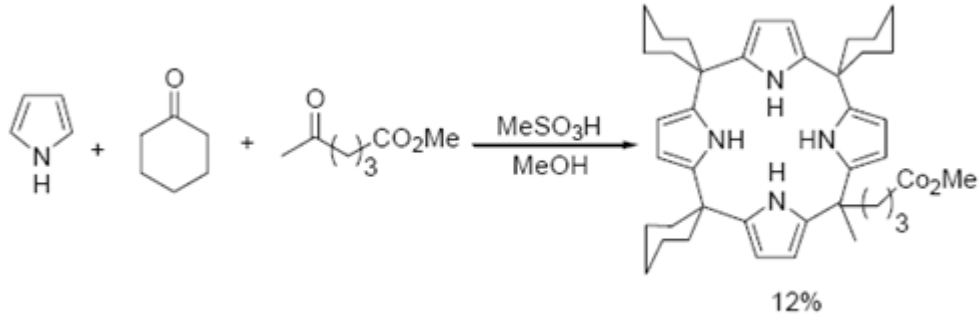
Şekil 1.41. Simetrik homo kondenzasyon reaksiyonu

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



Şekil 1.42. Asimetrik homo kondenzasyon reaksiyonu

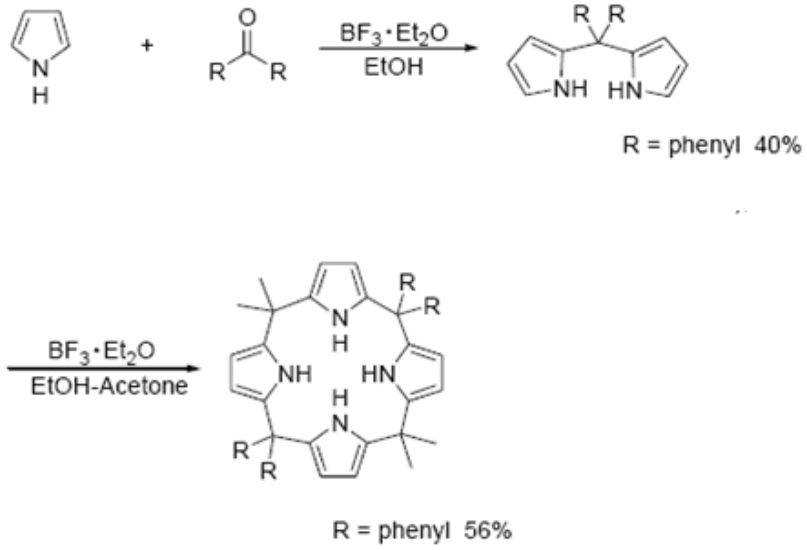
Hetereo kondenzasyon reaksiyonunda, pirol ile bir veya daha fazla ketonun asidik ortamdaki reaksiyonu söz konusudur. Hetereo kondenzasyon reaksiyonunun verimi düşüktür, bu nedenle reaktant oranı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Pirol, siklohekzanon ve metil-4-asetilbütüratın 2: 1: 1 metansülfonik asit katalizörlüğündeki reaksiyonu hetereo kondenzasyon reaksiyonuna bir örnektir (Sessler ve ark., 1996).



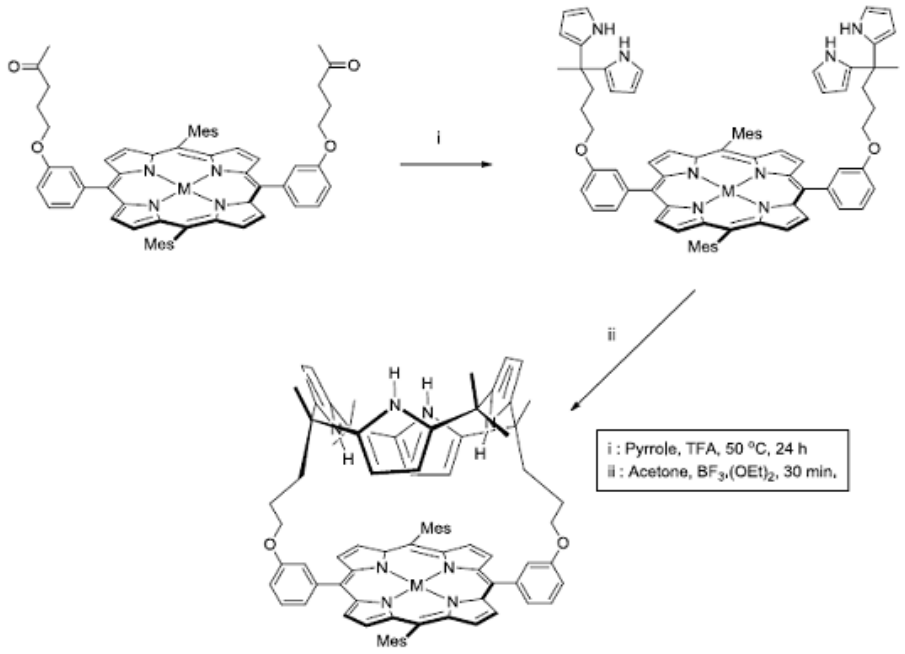
Şekil 1.43. Hetereo kondenzasyon reaksiyonu

1.7.2.2. [2+2] kondenzasyon metodu

[2+2] kondenzasyon reaksiyonunda, asit katalizörlüğünde iki dipirolmetan halkasının reaksiyonuyla gerçekleşir (Turner ve ark., 1998).



Şekil 1.44. [2+2] kondenzasyon reaksiyonu



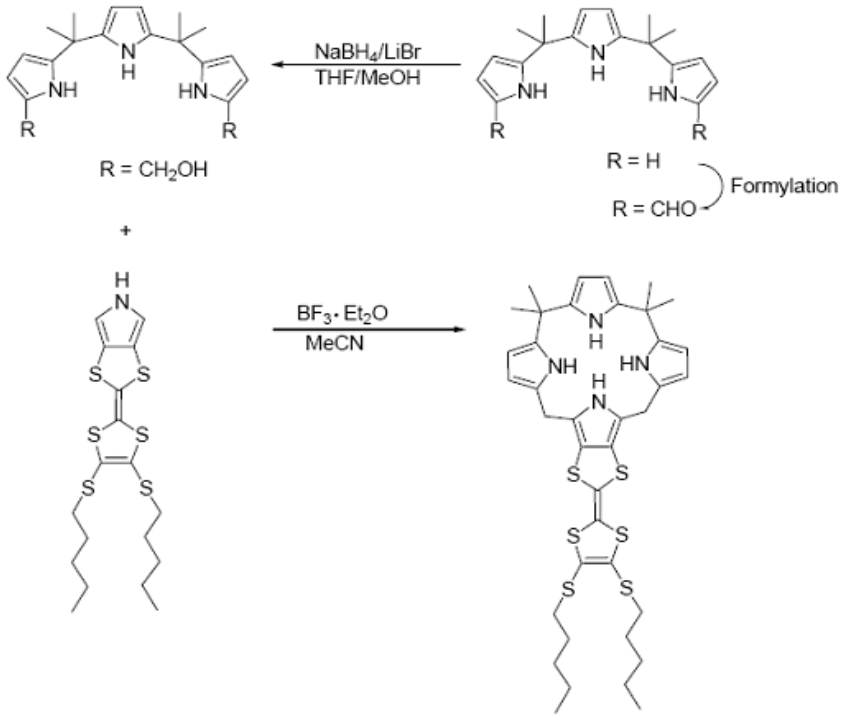
Şekil 1.45. [2+2] kondenzasyon reaksiyonuyla elde edilen makrosiklik kaliks[4]pirol bileşiği

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi makrosiklik kaliks[4]pirol dizisi veya sarılı tip makrosiklik bileşiklerin oluşturulmasında bu metod önem arzeder. Bu tip kaplanmış kaliks[4]piroller anyon tanımlada, ligand sabitlemede kullanılmaktadır. Bu metod [1+1+1+1] kondenzasyon reaksiyonu ile kontrol edilemeyen kaliks[4]pirol bileşiklerinin sentezi için uygundur.

1.7.2.3. [3+1] kondenzasyon metodu

Tripirol veya türevleri, bir asit katalizörlüğünde pirol veya pirol türevleri kullanılarak tipik [3+1] kondenzasyon yöntemiyle kondense edilir. Bu metodun dezavantajı ise tripirollerin asidik ortamlarda düşük kararlılıkta olması ve bu reaksiyonun düşük verimde gerçekleşmesidir. Genel olarak [3+1] kondenzasyon reaksiyonları kaliks[4]pirol türevlerinin detaylı sentezlerinde yer alır.

Pseudo, [3+1] kondenzasyon yaklaşımı ile kaliks[4]pirol bileşiğini sentezlemiştir (Şekil 1.49). Tripiran bileşiğinin formaldehit ile reaksiyonundan elde edilen bileşiğin indirgenmesiyle tripirandimetanol oluşur. Tripirandiolün, asidik ortamda tetrahiafulvaren içeren pirol ile sentezinden %21 verimle *mono*-TFF kaliks[4]pirol bileşiği meydana gelir. Bu bileşiğin, NMR spektroskopik ve elektrokimyasal teknikler kullanılarak anyon bağlayıcı özelliği incelenmiştir.



Şekil 1.46. [3+1] kondenzasyon reaksiyonu

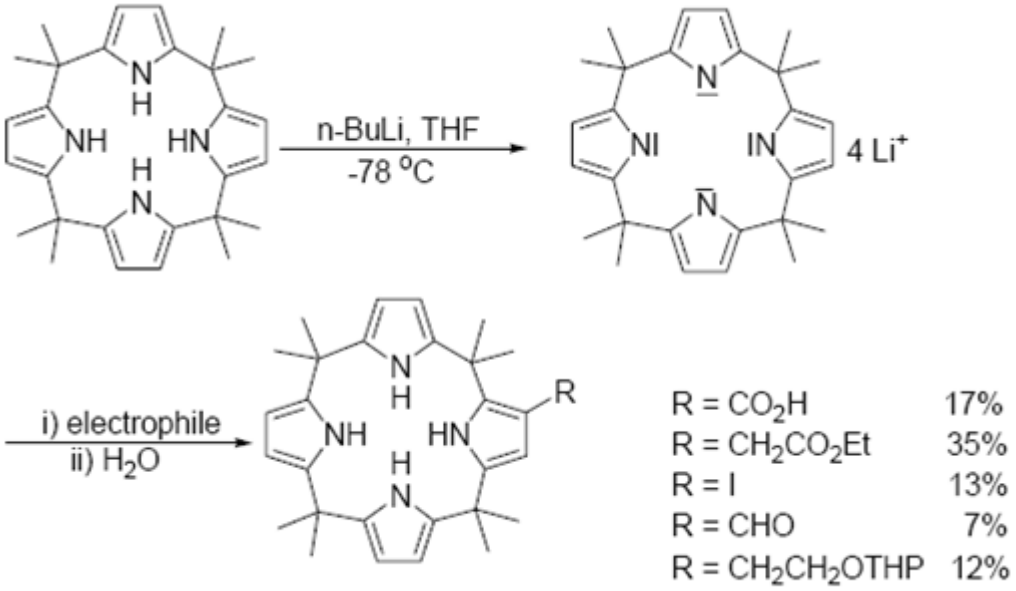
1.7.3. Kaliks[4]pirollerin modifikasyonu

Makrosiklik kaliks[4]pirol β-(*C-rim*), *N-rim* ve *meso* pozisyonlarında fonkiyonelleştirilebilir. Bu modifikasyonlar, özel kalikspirollerin eldesi için yapılacak fonksiyonelleştirmelerin öncüsü olmanın dışında taşıyıcıların ve katı faz anyon ayırma sistemlerin üretilmesinde de etkili olmaktadır. Ayrıca kaliks[4]pirollerin anyon bağlayıcı özelliklerini de etkilemektedir.

1.7.3.1. C-iskeletinin modifikasyonu

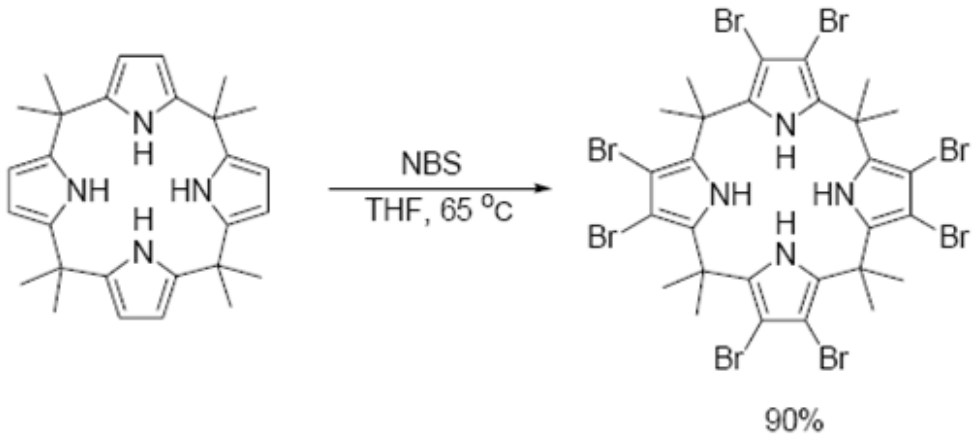
Kaliks[4]pirollerin pirol birimlerinin modifiyesindeki amaç β-modifiyeli kalikspirol ve türevlerinin elde edilmesidir. Özellikle oktametilkaliks[4]pirolün -78°C THF'de n-bütilityum ile tepkimesinden protonsuzlaştırmaya uğramış bir ara kalikspirol elde edildi. Daha sonra bu ürünün çeşitli elektrofillerle tepkimeye sokulduktan hemen sonra sulandırılmasıyla β-tek yerleşimli (β-*mono* substitüe) veya β-çift yerleşimli (β-disubstitüe) kalis[4]pirol ve türevleri elde edilmiştir (Anzenbacher ve ark., 2000).

Gale 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 yapmışlardır.



Şekil 1.47. *meso*-oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin β- *mono* fonksiyonlandırması

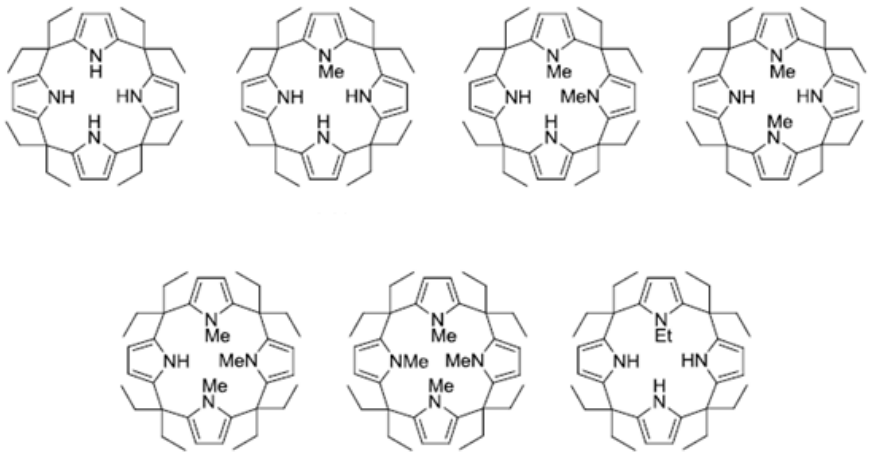
meso-oktametilkaliks[4]pirol 8 ekivalent NBS ile kuru THF'de geri soğutucu altında kaynatılmasıyla %90 verimle β-oktabromo-*meso*-oktametilkaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir. Oktametilkaliks[4]pirollere göre iki kat daha fazla bağlanma ilgisi vardır.



Şekil 1.48. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin bromlanma reaksiyonu

1.7.3.2. N-iskeletinin modifikasyonu

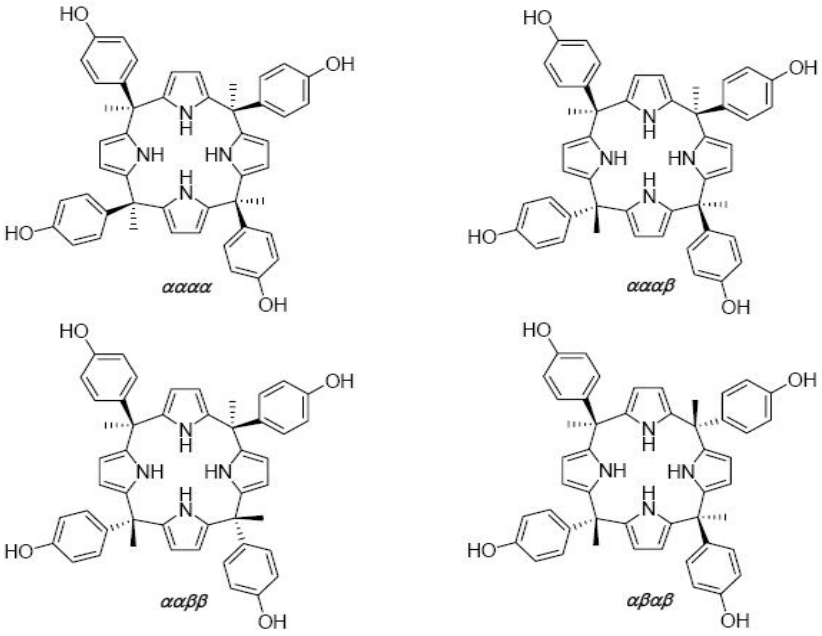
Düşük oksidasyon evrelerinde metal iyonlarına faydalı ligant üretimi için kaliks[4]pirollerde azot atomlarının modifikasyonu gerekir. Takata ve arkadaşları(1998), kaliks[4]pirollerin *N-rim* modifikasyonu için bir prosedür oluşturmuşlardır. Faz transfer katalizörü olarak THF içerisinde 18-crown-6(taç-18-eter-6) varlığında oktaetil-kaliks[4]pirolün sodyum hidrit ve metil iyoditle tepkimesinden N metillenmiş kalikspiroller verdiği bilinmektedir. Silikajelde kromatografik ayrılma N-*mono*, bitişik -N-N'-di-, zıt -N-N'-di-, -N-N'-N''-tri ve -N-N'-N''-N'''-tetra-metilatlı *meso*-oktametilkaliks[4]piroller sırasıyla gelmektedir. Bu ürün dağılımındaki çeşitliliğin nedeni ise 'Mel' konsantrasyonundandır. 1 ekivalent mel kullanıldığında *mono*-N-metilatlıkaliks[4]pirol, 2 ekivalent kulanıldığında bi- , tri ve tetra türevleri elde edilmektedir. Katı halde 1, 3-alterne konformasyonda bulunmaktadırlar.



Şekil 1.49. *meso*-oktametilkaliks[4]pirolün *N-rim* modifikasyonu

1.7.3.3. Meso modifikasyonu

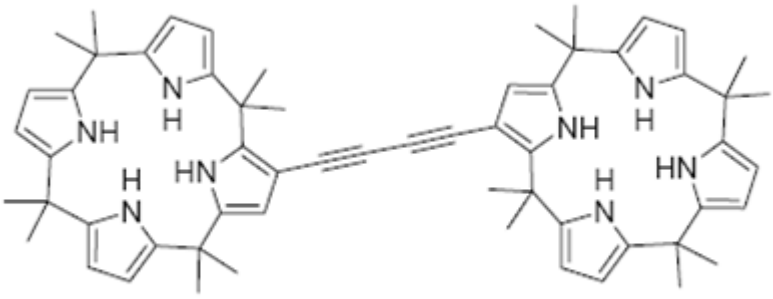
Kaliks[4]pirol bileşiklerinin *meso* pozisyonlarına aril veya kararlı grupların katılmasıyla kaliks[4]pirol yapısının anyon seçiciliği değişebildiği gibi katodik, anodik ve nötral bağlama için seçici ikincil bağlama tarafları oluşturulur. Kalikspirol bileşiklerinin *meso* pozisyonlarından modifikasyonuna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



Şekil 1.50. *meso*- modifikasyon izomerleri

1.7.3.4. Dimerizasyon

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



Şekil 1.51. Dimer yapıda kaliks[4]pirol bileşiği

1.7.4. Kaliks[4]pirol ve türevi bileşiklerin uygulama alanları

1.7.4.1. Kaliks[4]pirol kaplı optik sensörler

Bulding blocks kaliks[4]pirol bileşiklerine, çeşitli kromofor veya floresans grup bağlanarak çok sayıda optik anyon sensörü sentezlenmiştir. Pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected 3-aminoasetofenonun asit katalizörlüğünde reaksiyonundan elde edilen bileşiğin hidroliz reaksiyonundan 3-aminofenilkalikspirol bileşiği sentezlenmiştir (Anzenbacher ve ark., 2000). Bu bileşiğe floresans özellik gösteren gruplar bağlanarak anyon sensörleri sentezlenmiştir.

Optik sensörlerle kaliks[4]pirollerin eldesinde kullanılan temel yaklaşım kaliks[4]pirolün iskeletine kovalent bağla kolorimetrik veya flüoresans özellikli bir birim bağlamaktır. Bu şekilde bilinen çeşitli kaliks[4]pirol yapı blokları çeşitli floroforlarla ve kromoforlara bağlanabilmiştir.

1.7.4.2. 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 (Szymanska ve ark., 2006; Gale ve ark., 2001).

Kaliks[4]piroller, PVC-based membranları kaplayarak iyon seçici elektrot olarak da 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 gösterir. F^- ise diğerlerine oranla daha düşük cevap gösterir. Sonuç olarak kaliks[4]pirol ve türevi bileşiklerin PVC-based iyon seçici elektrot yapımında önemli rol oynadığı gözlenmiştir.

1.7.4.3. Kaliks[4]pirol kaplı HPLC destekleri

Kaliks[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 ayrımında, nükleoidlerin ve oligonükleoidlerin ayrılmasında kullanılırlar.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çalışmanın Amacı

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubu olan *vic*-dioksim komplekslerinin olağanüstü stabilitesi ve eşsiz elektronik özellikleri *vic*-dioksim komplekslerini bilimsel bakımdan çok önemli bir duruma getirmektedir. Literatürde bulunan bu bileşiklere yeni ilaveler yapmak, elde edilen *vic*-dioksim ve kompleksl erinin geometrik yapılarını açıklayarak bu alandaki çalışmalara fayda sağlamak bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

2.2. Literatür Özetleri

Koordinasyon bileşiklerinin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi ve yapılarının aydınlatılması biyokimya, ilaç kimyası, boyar maddeler, polimer kimyası ve tarım gibi birçok alanda önem kazanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksim komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili günümüze kadar pek çok çalışma yapılmıştır (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988; Karataş ve ark., 1992; Köysal ve ark., 2004; Gupta ve ark., 2006; Dutta ve ark.,2009).

Oksimler ile ilgili ilk çalışmalar 1890' lı yıllarda Alfred Werner tarafından yapılan doktora çalışmalarıyla başladığı bilinmektedir. Benzaldoksimle başlayan bu çalışmaları, Rus kimyacı Tschugaeff'in nikelin gravimetrik tayininde ayıraç olarak dimetil glioksimi elde etmesinden sonra dikkat çekmeye başlamıştır. Oksimler ligand olarak geçiş metalleri kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Sonraki yıllarda kompleks oluşumunda kullanılan metal ve glioksim türevlerinin sayısı hızla artmıştır.

Chakravorty (1974), dioksim, karboniloksim, iminoksim, azo-oksim, hidroksi-oksim ve amidoksim gibi oksim grubu içeren birçok ligand ve bunların geçiş metal komplekslerinin bağlanmaları ve geometrilerini incelemiştir.

Macit ve arkadaşları (2000), *anti*-klorglioksim ile 4-benzilpiperazin'in reaksiyonları sonucu 4-benzilpiperazinglioksim'i sentezleyerek bu ligandın Ni(II) metal iyonuyla kompleksini elde etmişlerdir. Nikel kompleksinin sulu fazdan CCl_4 fazına ekstraksiyonuna pH'ın etkisini incelemişler ve kompleksin pH; 7.5-8.5 arasında tamamen ekstrakte olduğu sonucuna varmışlardır. Ligand ve Ni(II) kompleksinin

yapılarını UV-görünür bölge, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Güzel ve arkadaşları (2007), bu çalışmada N, N'-bis(3-triflorometilfenilamino)glioksim ve N, N'-bis(3, 5-ditriflorometilfenilamino) glioksim ligandlarının Ni(II) komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını spektroskopik tekniklerle aydınlatmışlardır. Ayrıca elde edilen bu komplekslerin süper kritik karbondioksit içerisindeki çözünürlükleri incelemişlerdir.

Demetgül ve Serin (2008), *vic*-dioksim içeren yeni bir kitosan türevini sentezlemiştir. *vic*-Dioksim-kitosan (v-DOCS) elementel analiz, $_{13}$C CP-MAS NMR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. V-DOCS' ın çözünürlük testleri yapılmış ve asetik asidin sulu çözeltisinde çözünmediği tespit edilmiştir. V-DOCS' ın Co(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını FT-IR ve AAS ile tayin etmişlerdir. Kitosan, v-DOCS ve v DOCS bakır(II) 'nin yüzey karakterizasyonlarını SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin termal davranışlarını ise TG-DTA ile analiz etmişlerdir.

Kılıç (2010), bu çalışmada bir 18 üyeli N_2O_4 yapısında makrosiklik halka içeren *vic*-dioksim ligandı sentezlemiş ve bu ligandın içerdiği farklı farklı donör grupların metal bağlama kapasitelerinin araştırılması için *mono* nükleer Ni(II) ve tri nükleer Ni(II) kompleksleri hazırlamıştır. Ortamdaki metal derişimine göre ligandın seçimli olarak önce oksil uçları ile kompleks oluşturduğu, artan metal iyonları ile de makrosiklik halka üzerinden kompleks oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Mononükleer kompleksin fenantrolin gibi şelat oluşturucu farklı ligandların varlığında oksimat grubuna ait iyonik oksijen üzerinden farklı yapıda kompleksler verebildiği de gözlemlemiştir. Bu tür komplekslerin çok sayıda manyetik, optik ve elektriksel uygulamalarının olduğu ayrıca bilinmektedir.

Yılmaz (2011), *anti*-(4-trifloremetilaniline)glioksim, *anti*-(4-perflorooktianilin) glioksim ligandları ile mevcut olan 1, 2-siklohekzandiondioksim ve dimetilglioksim ligandlarının $Cu(OAc)_2.H_2O$ ile tepkimeleri sonucu Cu(II) kompleksleri sentezlemiştir. Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektrumları alınarak aydınlatılmıştır. Elde edilen kompleksler ile karbon nanotüp üzerine metalik nanopartikül depozisyon işlemi gerçekleştirilmiş ve karakterizasyon işlemi XRD ile yapılmıştır.

Ulusal (2013), anilin türevleri ile *anti*-monokloroglioksimden *vic*-dioksim ligandları ve bu ligandların Pd(II), Cu(II) kompleksleri sentezlemiştir. Bu metal

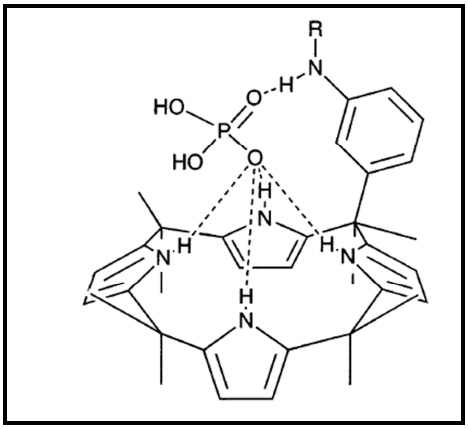
öncüllerin süper kritik çözücü ortamındaki çözünme miktarları belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^{1}H ve $_{19}F$ NMR, tek kristal X-Ray, kütle spektroskopisi, elementel analiz, manyetik süsseptibilite ve UV-Vis ile aydınlatılmıştır. Elde edilen metal kompleksleri scCO2 ortamında katı destek üzerine metal depozisyonunda öncül olarak kullanılmış ve nano boyutta metal katalizörler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin termal kararlılıklarının belirlenmesinde DSC kullanılmıştır. Elde edilen nano partikül destekli metal nano katalizörler TEM ve XRD ile analiz edilmiştir. Hidrojenasyon reaksiyonları sonrasında stiren-etil benzen dönüşümleri GC cihazıyla incelenmiştir.

Darendeli (2014), *anti*-diklorogliokSimden çıkılarak fazlaca flor içeren yeni *vic*-dioksim ligandları ve bu ligandların Pd(II), Cu(II) kompleksleri sentezlemiştir. Bu komplekslerin aktif karbon üzerinde iki farklı depozisyon yöntemi için öncül olarak kullanmıştır. Bu yöntemler; kimyasal çözücü ortamında impregnasyon yöntemi ve depozisyon-çöktürme yöntemleridir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, elementel analiz, manyetik süsseptibilite yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Depozisyon işlemi sonrası yapılar ise XRD ve SEM-EDX yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Elde edilen metal katalizörlerin etkinlikleri strienin hidrojenasyonu tepkimesinde test edilmiş ve ürün miktarı GC' de belirlenmiştir.

Bu tez kapsamında sentezlenen *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. Woodvard ve ark., (1983) tarafından sentezlenen pentapirolik porfirin diprotone edildiği zaman anyonlar (özellikle flor anyonu) için mükemmel reseptördür. 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.

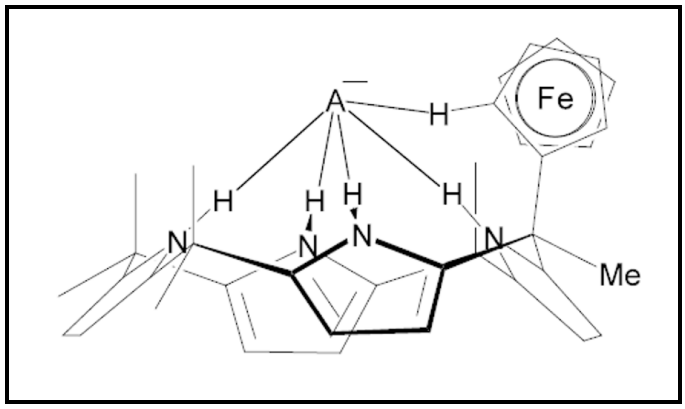
Kaliks[4]pirol bileşiğinin *meso* pozisyonuna kromofor grup bağlanarak ikinci jenerasyon kaliks[4]pirol anyon sensörleri sentezlemiştir. Bu çalışmada pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected 3-aminoasetofenon bileşiklerinin asidik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonundan kaliks[4]pirol türevi bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen

bu bileşiğin karbonilklorit veya isotiyosiyanat grubu içeren bileşikler ile reaksiyonundan iyi verimle sensör özelliği gösteren bileşikler izole edilmiştir (Anzenbacher ve ark., 2000). Sentezlenen 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiğinin F^-, CI^-, $H_2PO_4^-$ anyonlarını bağlamaları ile ilgili çalışma yapılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Kalik[4]pirol türevi bileşiğin $H_2PO_4^-$ anyonu bağlama şekli

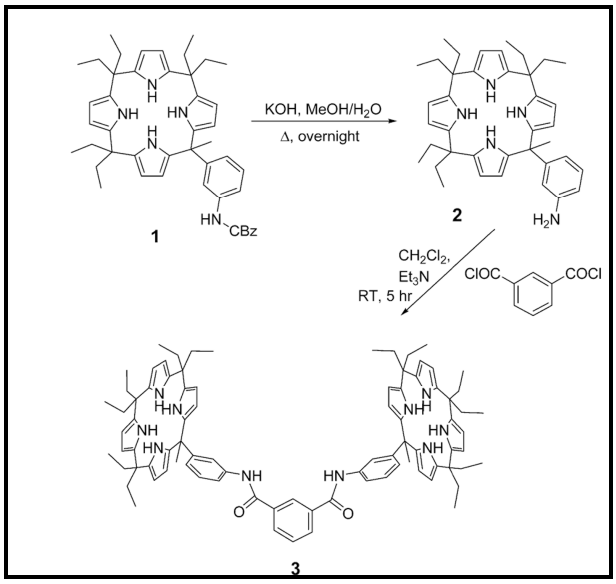
Ferrosen grubu bulunduran kaliks[4]pirol türevi bileşiğin, elektrokimyasal metotlardan dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi kullanılarak anyon bağlama özelliği incelenmiştir (Gale ve ark., 2001). Yapılan çalışmada ferrosen CH'ı ile kaliks[4]pirol grubunun bağladığı anyon arasında hidrojen bağı meydana gelmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Ferrosen bağlı kaliks[4]pirol bileşiğinin anyon bağlama şekli

Pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected 3-aminoasatofenon (1) bileşiğinin asidik ortamdaki reaksiyonu sonucu oluşan ürünün %40 KOH çözeltisi ile hidrolizi sonucunda 3-aminofenilkalikspirol (2) bileşiği sentezlemiştir. Bu bileşiğin iso-ftalolklorit ile

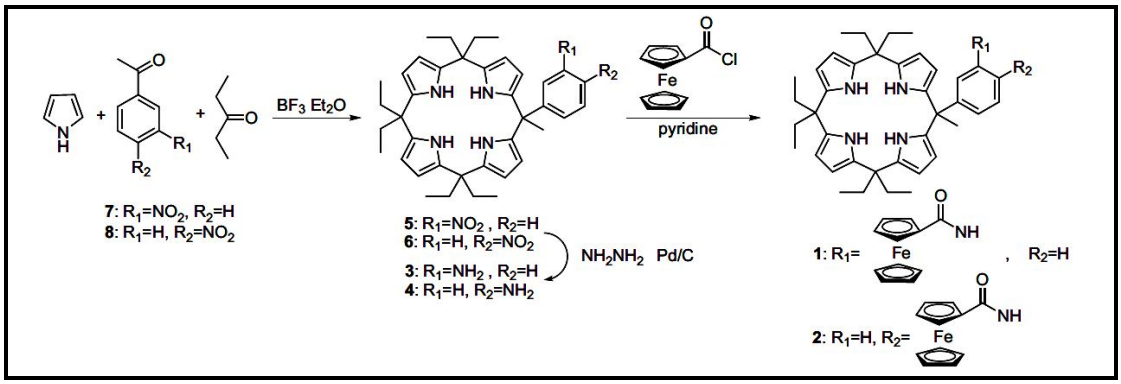
reaksiyonundan dimerik kalikspirol bileşiği (3) sentezlenerek anyon seçicilik özelliği incelenmiştir (Şaki ve Akkaya, 2005) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Şaki ve ark. tarafından sentezlenen kaliks[4]pirol türevi bileşik

Kwon ve Lee (2008), kalikspirol, uygun keton ve pirolün asidik ortamda, oda sıcaklığında, bir hafta boyunca karıştırılmasıyla sentezlemişlerdir. Solventi uçurularak elde edilen viskoz madde diklorometanda çözülerek amonyum çözeltisi ile yıkanmıştır. Organik faz kurutulduktan sonra silika üzerinden kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Kalikspirol bileşiği elektrolit çözeltisine eklenerek fosfat iyonunun platin kataliz üzerinde adsorplanması engellenmiştir.

Wenzhi ve ark. (2008) 3-aminofenilkalikspirol ve 4-aminofenilkalikspirol grubu taşıyan yeni redoks anyon reseptörü sentezlemişlerdir (Şekil 2.4). Ferrosen grubu taşıyan bu redoks anyon reseptörlerinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir.



Şekil. 2.4. Wenzhi ve ark. tarafından sentezlenen redoks anyon reseptörü

Eren (2009), kaliks[4]pirol monomeri olan metilmetakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezlemiştir. Bu monomer kullanılarak, kaliks[4]pirol, metilmetakrilat, ve akrilamid içeren jeller sentezlemiştir. Sentezlenen bu jellerle KCl, KF, TBACI, TBAF, NA_2SO_4 çözeltileri ile ekstraksiyon işlemleri yapılmış ve jellerin anyon bağlama özellikleri karşılaştırmıştır.

Akar ve Aydoğan (2012), silikanın modifiye edilmesinde kullanılacak siklohekzan fonksiyonlu kalikspirol bileşiğinin sentezi için asit katalizli kondenzasyon yöntemini kullanmışlar ve alkol fonksiyonlu kalikspirol türevinden yola çıkmışlardır. Kalikspirol içeren silika nanoparçacıkların sentezinde siklohekzan fonksiyonlu kaliks[4]pirol bileşiği ile tetraetilortosilikat bazik ortamda reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen beyaz katı ürün süzülmüş, su ve ardından etanol ile yıkanarak vakumda kurutulmuştur. Kalikspirol modifiye silika sabit fazı, klor iyonu içeren boya testinde klor iyonunu algılamıştır.

Erol (2014), ftalimidden çıkılarak 4-nitroftalonitril bileşiği sentezlemiştir. Asit katalizli kondenzasyon yöntemi ile hidroksifenil fonksiyonlu kaliks[4]pirol bileşiği elde edilmiştir. 4-nitroftalonitril ve hidroksifenil fonksiyonlu kaliks[4]pirol bileşikleri bazik ortamda kuru DMF içerisinde reaksiyona sokularak kaliks[4]pirol fonksiyonlu bir ftalonitril türevi ligand sentezlemiş ve karakterize edilmiştir. Bu ligand kullanılarak $Zn(CH_3COO)_2$ tuzu varlığında çinko ftalosiyanin ve $Co(CH_3COO)_2$ tuzu varlığında kobalt ftalosiyanin bileşikleri sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları, elektrokimyasal ve iletkenlik davranışları ile anyon bağlama özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen maddelerin saflaştırılmasında TLC, kolon kromatografisi ve kristallendirme yöntemleriyle saflaştırılmış ve her ürün UV-VİS, FT-IR, 1H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Yapı Aydınlatılmasında Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Çizelge 3.1 verilmiştir.

Çizelge 3.1. Yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
UV lambası ve kabini	Shimadzu UV-1700	S. Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi Melting Point, B-540 (Kapiler tüplerle)	S. Ü. Fen Fak. Analitik Kimya Araştırma laboratuarı
IR Spektrumu Kayıt Cihazı	Perkin Elmer Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer (Universal/ATR Sampling Accessary)	S. Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü
Elementel Analiz Cihazı	LECO, CHNSO-932	ODTÜ Merkez laboratuarı
NMR Spektrumu Kayıt Cihazı	$SiMe_4$ iç standart, 400 MHz	S. Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü
Kütle Spektrumu Kayıt Cihazı	Bruker Micro TOF-LC/ES/MS spektrometresi	GEBZE YTE
Etüv	BINDER Vakumlu Etüv	S.Ü.F.F Kimya Bölümü
Evoparatör	BUHCI	S.Ü.F.F Kimya Bölümü

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada sentez deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler; m-aminoasetofenon, benzilkloroformat, pirol, 3-pentanon, bortriflorür dietil eter kompleksi, sodyum bikarbonat, sodyum klorür, hidroklorik asit, sodyum sülfat, bütil nitrit, isonitrosoaseto fenon, hidroksilaminhidroklorür, sodyum asetat, potasyum permanganat, nikel(II) klorür hekzahidrat, bakır(II) klorür dihidrat, kobalt(II) klorür hekzahidrat, kadmiyum(II) klorür monohidrat, çinko(II) klorür monohidrat, n-hekzan, etilasetat, etilalkol, diklormetan, kloroform, eter, piridin, metanol, asetik asit, sodyum hidroksit, tetrahidrofuran, aseton, alüminyum klorür, difenileter, kloroasetilklorür, kalsiyum klorür, n-hekzan, etilasetat, dietileter, silikajel(70-230 mesh) olup Merck, Fluka, Riedel veya Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

3.3. Maddelerin Sentez Yöntemi

3.3.1. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim sentezi

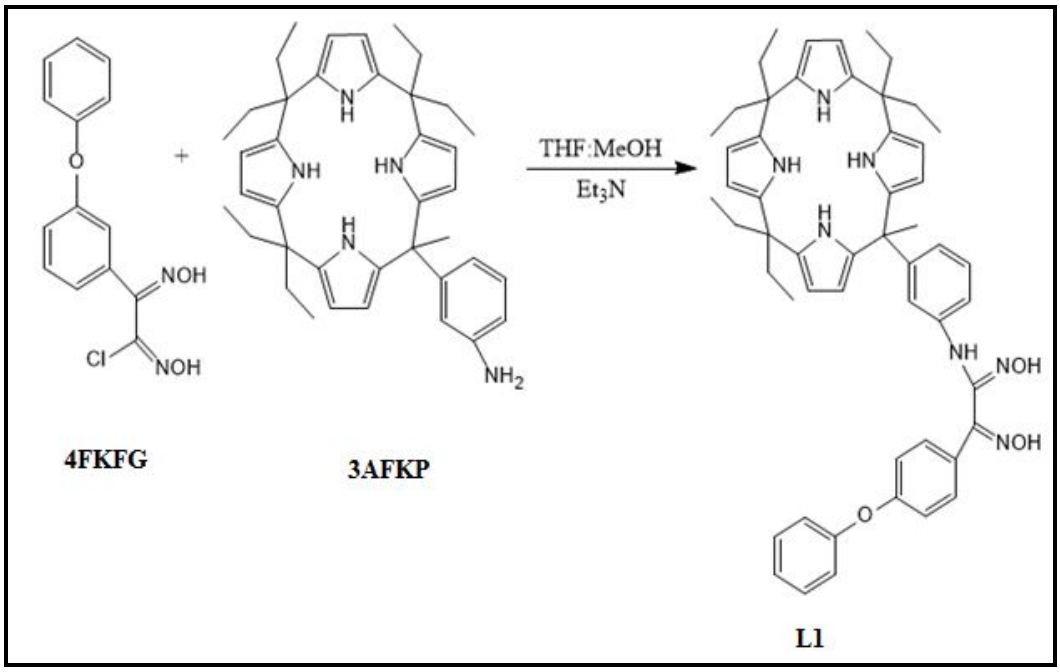
Bu çalışmanın ilk aşamasında difenileter ve kloroasetil klorürden çıkılarak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre öncelikle 4-(kloroasetil)difenileter bileşiği sentezlenmiştir. Yine literatürden faydalanılarak 4-(kloroasetil)difenileter'den türetilen 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoilklorür ve 4-(fenoksi)klorofenilglioksim bileşikleri elde edilmiştir (Cavallini ve ark., 1963; Coşkun ve ark., 2008).

3.3.2. 3-Aminofenilkaliks[4]pirol (3AFKP) bileşiğinin sentezi

3-Aminofenilkaliks[4]pirol bileşiğinin ilk sentez basamağında, m-aminoasetofenon'nun piridin ortamında benzilkloroformat bileşiği ile etkileştirilmesi sonucunda Cbz-protected m-aminoasetofenon elde edildi. Bu reaksiyonda, piridin reaksiyon esnasında açığa çıkan HCl'i piridinyumhidroklorür tuzu oluşturarak uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Bu aşamadan sonra; pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected m-aminoasetofenon'nın bortriflorür eter kompleksi asit katalizörü ile hetereo kondenzasyon reaksiyonundan, benziloksikarbonil protected kaliks[4]pirol sentezlenmiştir (Anzenbacher ve ark., 2000). Hetero kondenzasyon reaksiyonlarının verimi düşük olduğu için, reaktant oranı dikkatli bir şekilde kontrol edilmiştir. Reaksiyonun son basamağında, benziloksikarbonil protected kaliks[4]pirol bileşiği metanol ortamında %40'lık KOH ile hidrolizinden 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir.

3.3.3. *vic*-Dioksim ligandının sentezi (3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminodifenilterglioksim) (L_1)

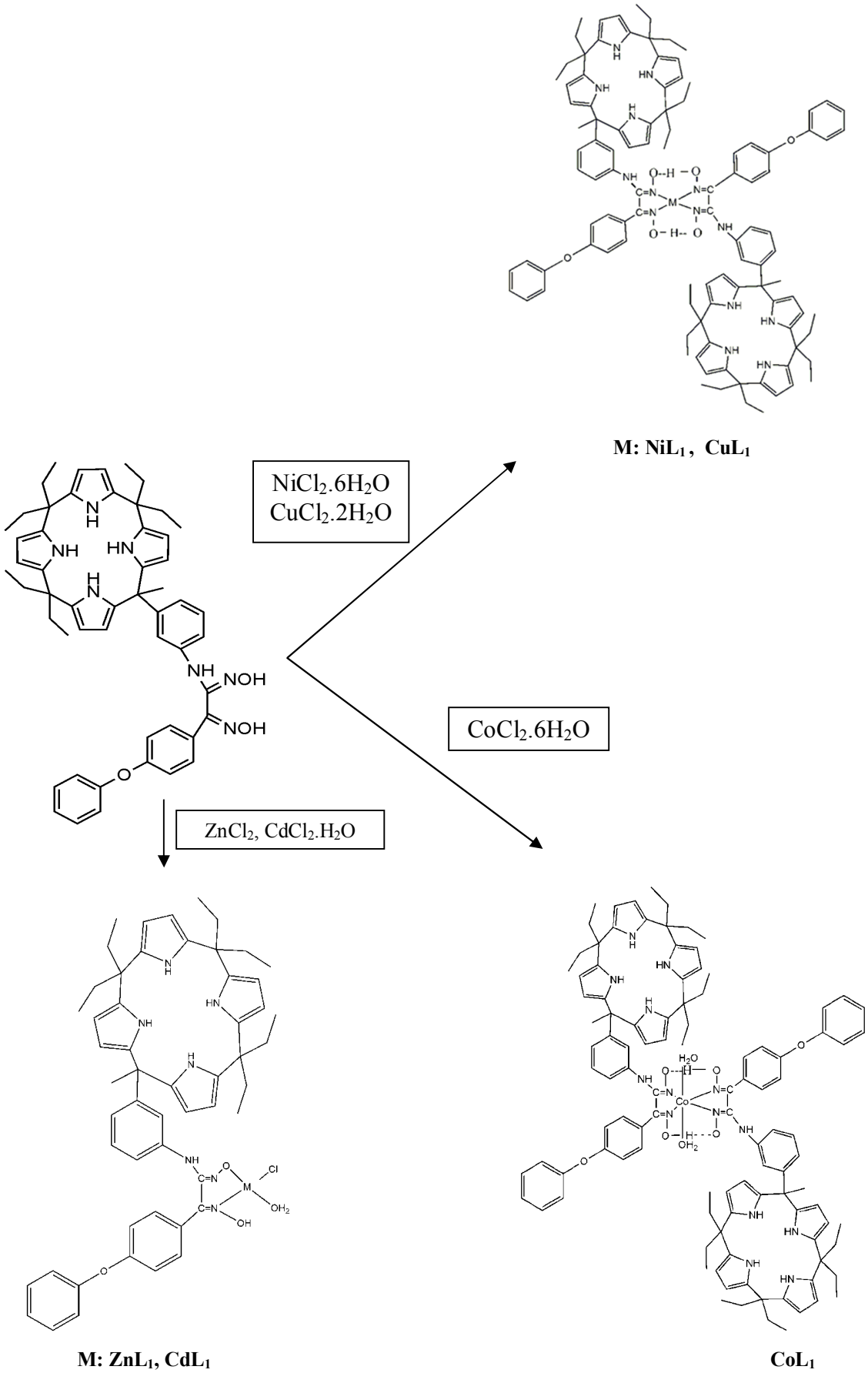
3-aminofenilkaliks[4]pirol ve 4-(fenoksi)klorofenilglioksim bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda makrosiklik yeni *vic*-dioksim ligandı sentezlenmiştir. Bu ligandın metal kompleksleri de elde edilmiştir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. L_1 ligandının sentezi

3.3.4. *vic*-Dioksim komplekslerinin sentez yöntemi

Sentezlenen *vic*-dioksim ligandının (L_1) Ni(II), Cu(II) ve Co(II) geçiş metalleri ile 1: 2, Zn(II) ve Cd(II) geçiş metali ile 1: 1 oranında kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 3. 2).



Şekil 3.2. *vic*-Dioksim ligandlarının sentezi

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Oksim Çıkış Maddelerinin Sentezi

4.1.1. 4-(kloroasetil)difenileter (3) sentezi

Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edildi (Cavallini ve ark., 1963; Coşkun ve ark., 2008). 250 mL'lik yuvarlak dipli bir balona mekanik karıştırıcı, damlatma hunisi ve geri soğutucu yerleştirilerek, 8 g (60 mmol) $AlCl_3$, 9 mL (56 mmol) difenileter (1) ve 15 mL diklormetan konuldu. Bu karışım, tuz-buz banyosunda –10 ^oC' ye soğutuldu. Damlatma hunisine 4.3 mL (54 mmol) kloroasetilklorür (2) ve 15 mL diklormetan eklendi ve karışımın üzerine 1 saatte damlatıldı. Bu sırada sıcaklığın –10 °C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi. Bu işlemden sonra tuz-buz banyosunda yarım saat karıştırmaya devam edildi. Tuz-buz banyosundan çıkarıp HCl gazı çıkışı bitinceye kadar aynı yerde 2 saat daha karıştırıldı. Oluşan kırmızı renkli karışım 1 L'lik beherde kırılmış buz ve 6.5 mL derişik HCl karışımı üzerine karıştırılarak azar azar ilave edildi. Oluşan madde su trompundan süzüldü ve çökeleğe yeterince kloroform eklenerek ürünün organik faza geçmesi sağlandı. Su fazı ve organik faz pH 5 oluncaya kadar saf su ve $NaHCO_3$ ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra organik faz $CaCl_2$ üzerinden kurutuldu ve çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen açık sarı katı madde eter-hekzan karışımından kristallendirilerek beyaz kristaller elde edildi. Renk beyaz, verim: %72, erime noktası 56 ^0C.

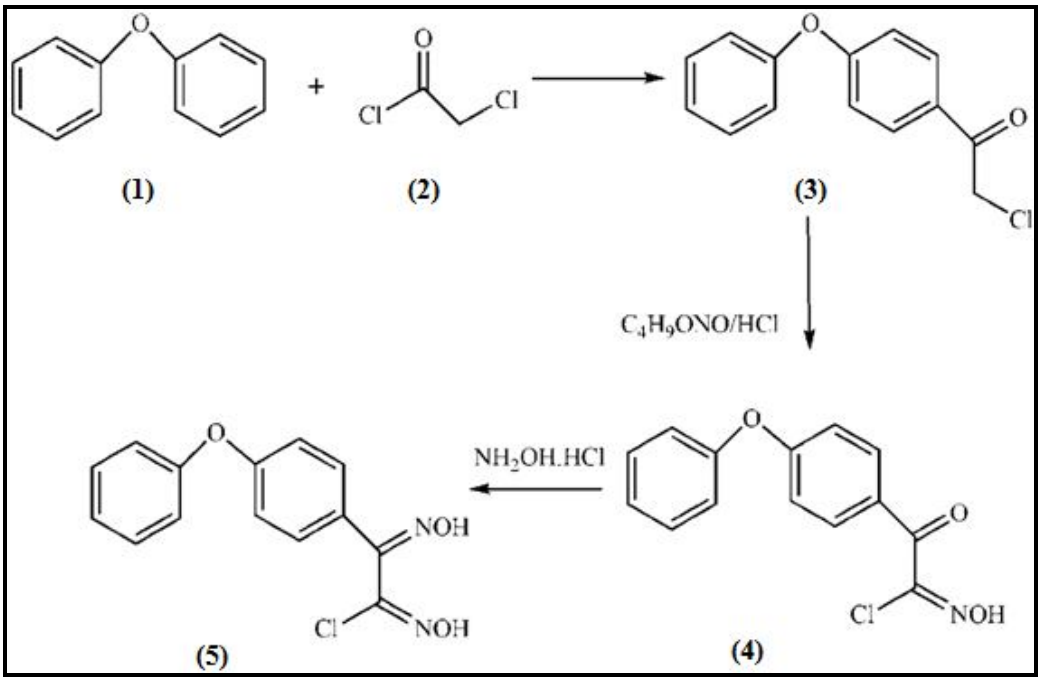
4.1.2. 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür (4) sentezi

Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edildi (Cavallini ve ark., 1963; Coşkun ve ark., 2008). Üç boyunlu yuvarlak dipli bir balona, magnetik karıştırıcı, geri soğutucu, HCl gazı giriş ve çıkışını sağlayan bir adaptör ile bir damlatma hunisi yerleştirildi. Balona 2.47 g (10 mmol) 4-(kloroasetil)difenileter, 40 mL kloroformda çözülürek konuldu. 0^oC'ye soğutulan bu çözeltinin içerisinden, HCl bakımından doygun hale gelmesi için HCl gazı geçirildi. Daha sonra bu karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla 1.5 mL (11 mmol) bütilnitrit 1 saatte damlatıldı. Damlatma sırasında kuru HCl gazı geçirilmeye devam edildi. Sonra 1 saat daha gaz geçirmeye ve karıştırmaya devam edildi ve bu karışım bir gece beklemeye bırakıldı. Ertesi gün çöken krem renkli madde

süzülerek alındı ve eter-hekzan (1: 3) karışımından kristallendirildi. Renk krem, verim %40, erime noktası 128 ^{0}C.

4.1.3. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim (5) sentezi

Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edildi (Cavallini ve ark., 1963; Coşkun ve ark., 2008). İki boyunlu 100 mL'lik bir balonda 2.75 g (10 mmol) 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoil klorür 30 mL etanolde çözülerek, üzerine (0.77 g, 11 mmol $NH_2OH.HCl$ ve (0.82 g, 10 mmol) CH_3COONa' ın minimum sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Balona geri soğutucu takılarak yaklaşık 6 saat reflüks edildi. Elde edilen karışımın çözücüsü uzaklaştırıldı ve kalıntı etanol/su karışımından kristallendirildi. Ham ürün karışımına etilasetatın yürütücü olarak kullanıldığı silika jel dolgulu kolon kromotografisi tekniği uygulanarak, açık sarı renkli ürün elde edildi. Renk açık sarı, verim %40, erime noktası 188 ^{0}C.



Şekil 4. 1. 4-(fenoksi)klorofenilglioksim (5) bileşiğinin sentez yöntemi

4.2. Kaliks[4]pirol Türevlerinin Sentezi

4.2.1. Benziloksikarbonil-m-aminoasetofenon (6) sentezi

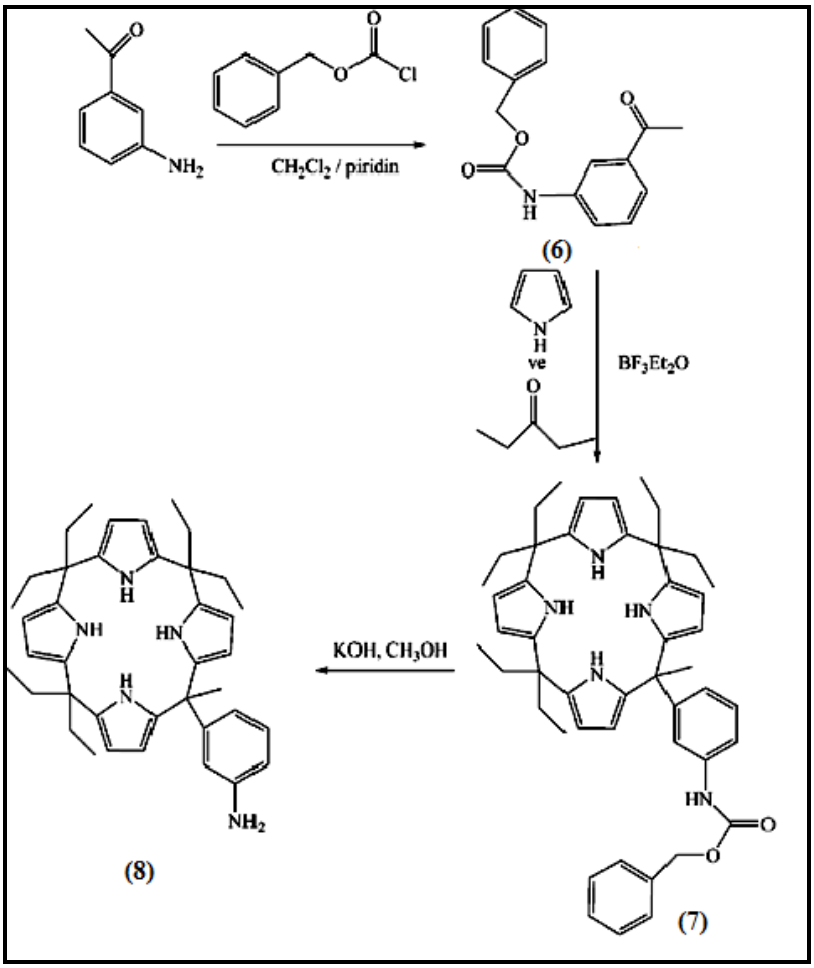
Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edildi (Anzenbacher ve ark., 2000; Şaki ve ark., 2005). 1.5 g m-aminoasetofenon CH_2Cl_2 (52.5 mL) ve piridin (1.5 mL) karışımında çözüldü ve bu karışıma %95'lik benzilkloroformat (1.8 mL) ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı su, 0.1 M HCl ve doygun $NaHCO_3$ çözeltileri ile yıkandı. Bütün yıkamalar tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Madde etanolden kristallendirildi, cbz-protected m-aminoasetofenon (6) elde edildi. Verim: %50 (1.5 g), erime noktası: 113-114^oC.

4.2.2. Benziloksikarbonil-kaliks[4]pirol (7) sentezi

Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edildi (Anzenbacher ve ark., 2000; Şaki ve ark., 2005). Cbz-protected m-aminoasetofenon (2) (3.8 mmol, 1.0 g), pirol (14.4 mmol, 1 mL) ve 3-pentanon (15.2 mmol, 1.6 mL) 1: 1 oranında CH_3OH ve CH_2Cl_2 (80 mL) karışımında çözüldü. Bu çözeltiye (BF_3:Et_2O) (9.53 mmol, 1.2 mL) damla damla ilave edildi ve 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücünün %50' si evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra 1: 1 oranda $CHCl_3$ ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz tuz ile yıkandı ve Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaparatörde uzaklaştırıdıktan sonra kolon kromotografisi (n-hekzan-etilasetat 3: 1, silikajel) ile saflaştırıldı, benziloksikarbonilkaliks[4]pirol (7) elde edildi. Verim: %15 (1.2 g), erime noktası: 97^oC.

4.2.3. 3-aminofenilkaliks[4]pirol (8) sentezi

Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edildi (Anzenbacher ve ark., 2000; Şaki ve ark., 2005). Benziloksikarbonilkaliks[4]pirol (3) (0.138 mmol, 100 mg) 10 mL metanolde çözüldü. Sonra %40' lık sulu KOH (10 mL) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışım bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra organik faz dietileter ile ekstrakte edildi, su ile yıkandı ve evaparatörde uzaklaştırıldıktan sonra kalan ürün kolon kromotografisi (n-hekzan-etilasetat 4: 1, silikajel) ile saflaştırıldı, 3-aminofenilkaliks[4]pirol (8) elde edildi. Verim: % 65 (53 mg), erime noktası: 206^oC.

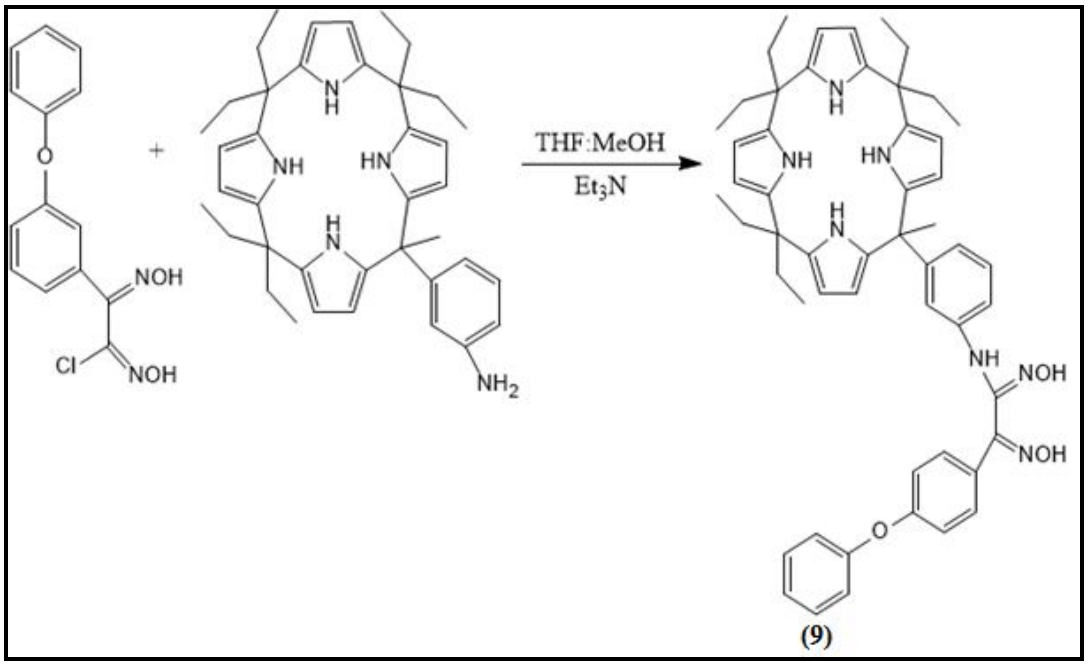


Şekil 4.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol (8) bileşiğinin sentez yöntemi

4.3. *vic*-Dioksim Ligandının Sentezi

4.3.1. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil kaliks[4]pirol)benzoaminodifenileter glioksim (L_1) ligandının (9) sentezi

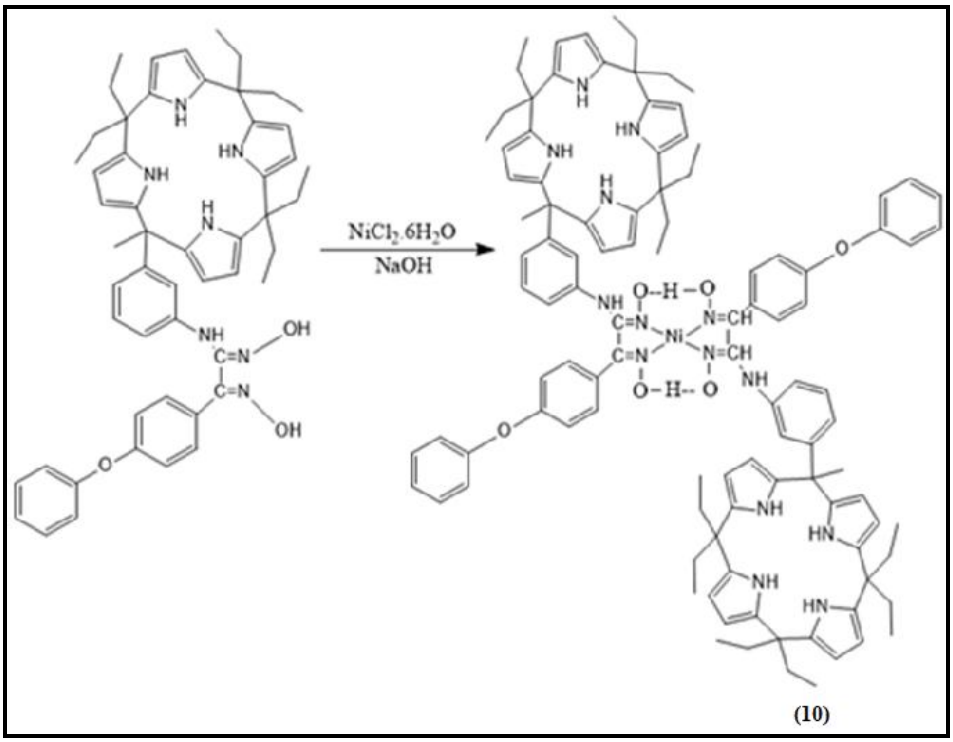
0.4 g (0.68 mmol) 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiğinin 15 mL THF: MeOH (1: 1) çözüldü. Bu çözeltiye 0.2 g (0.68 mmol) 4-(fenoksi)klorofenilglioksimin THF: MeOH (1: 1) çözeltisi soğuk ortamda ilave edildi. Daha sonra ortama 0.4 mL trietilamin ilave edildi. Çözelti soğuk ortamda 6 saat karıştıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Çözücü evaparatörde uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromotografisi (MeOH/$CHCl_3$, 3/97) ile saflaştırıldı. Renk turuncu, verim: 0.316 g (%55), erime noktası 145°C.



Şekil 4.3. L_1 ligandının (9) sentezi

4.3.2. NiL_1 komplesinin (10) sentezi

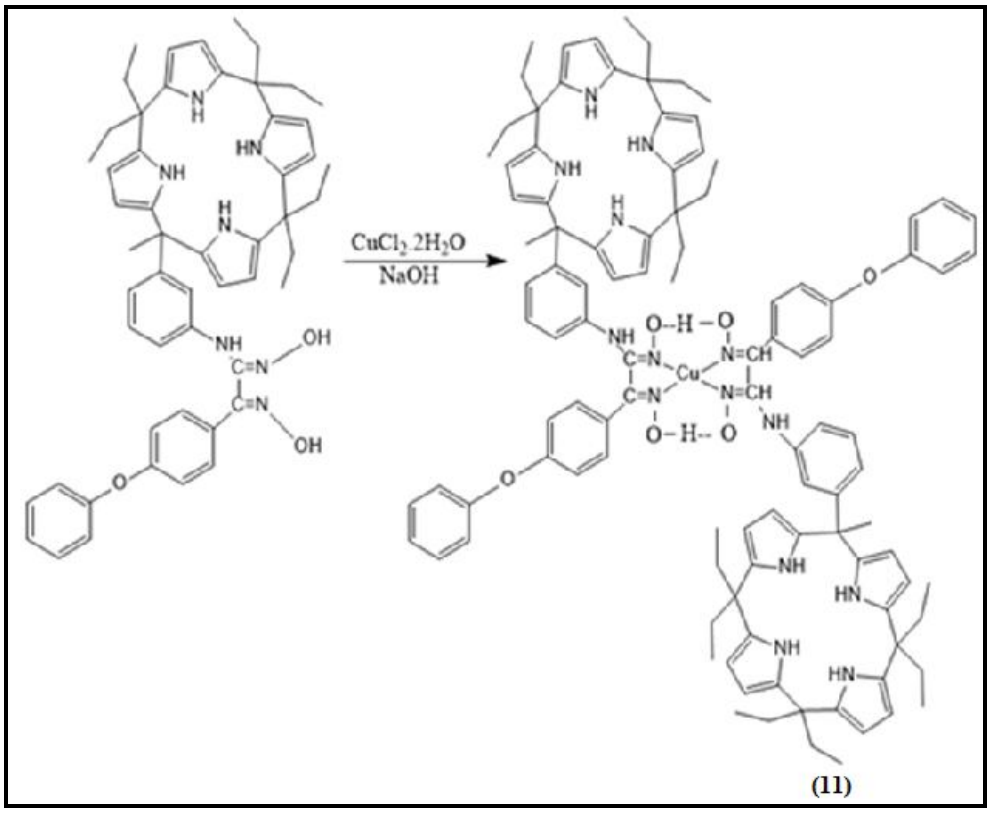
0.11g (0.13 mmol) L_1 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye damla damla 0.017 g (0.07 mmol) $NiCl_2.6H_2O$'ın sudaki çözeltisi ilave edildi. Daha sonra 4.0'e düşen pH 0.1M sulu NaOH ilavesiyle 6.0'ya kadar yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleks olgunlaştırılması için bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Renk kahverengi, verim 0.092 g (%75), erime noktası 223°C.



Şekil 4.4. NiL_1 kompleksinin sentezi

4.3.3. CuL_1 kompleksinin (11) sentezi

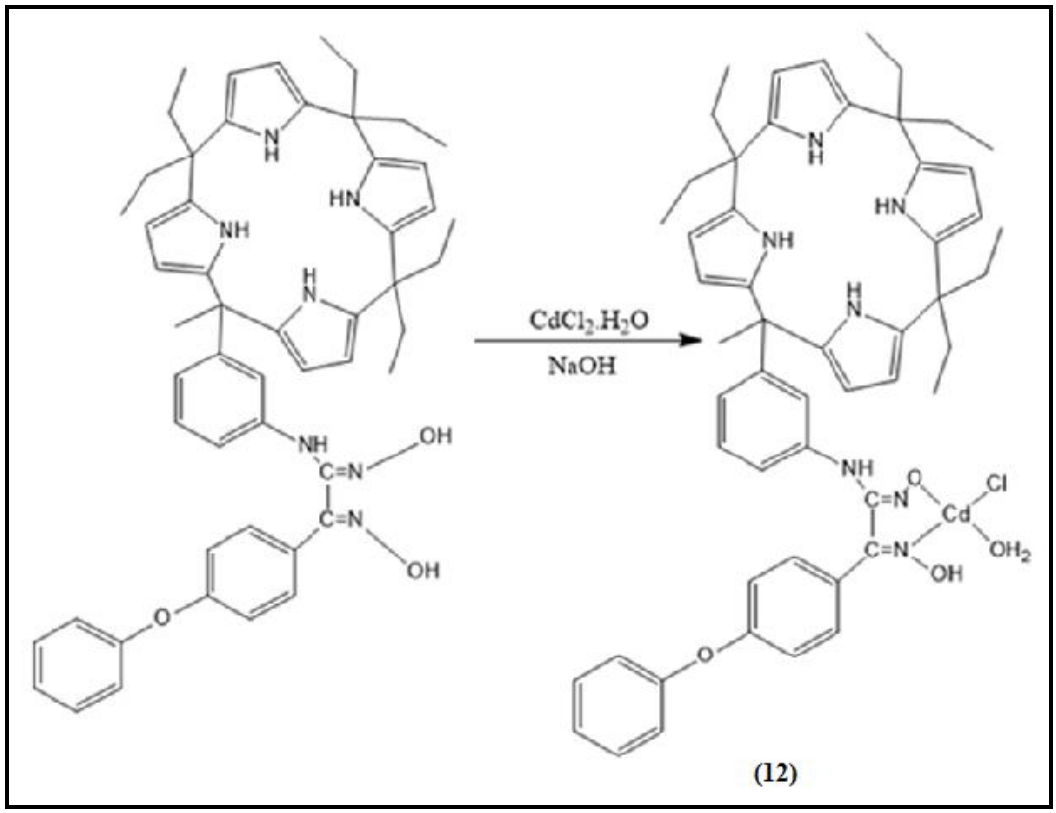
0.11g (0.13 mmol) L_1 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye damla damla 0.012 g (0.07 mmol) $CuCl_2.2H_2O$'ın sudaki çözeltisi ilave edildi. Daha sonra 4.0'e düşen pH 0.1M sulu NaOH ilavesiyle 6.0'ya kadar yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleks olgunlaştırılması için bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Renk yeşil, verim 0.0808 g (% 66), erime noktası >300°C.



Şekil 4.5. CuL_1 kompleksinin sentezi

4.3.4. CdL_1 komplekslerinin (12) sentezi

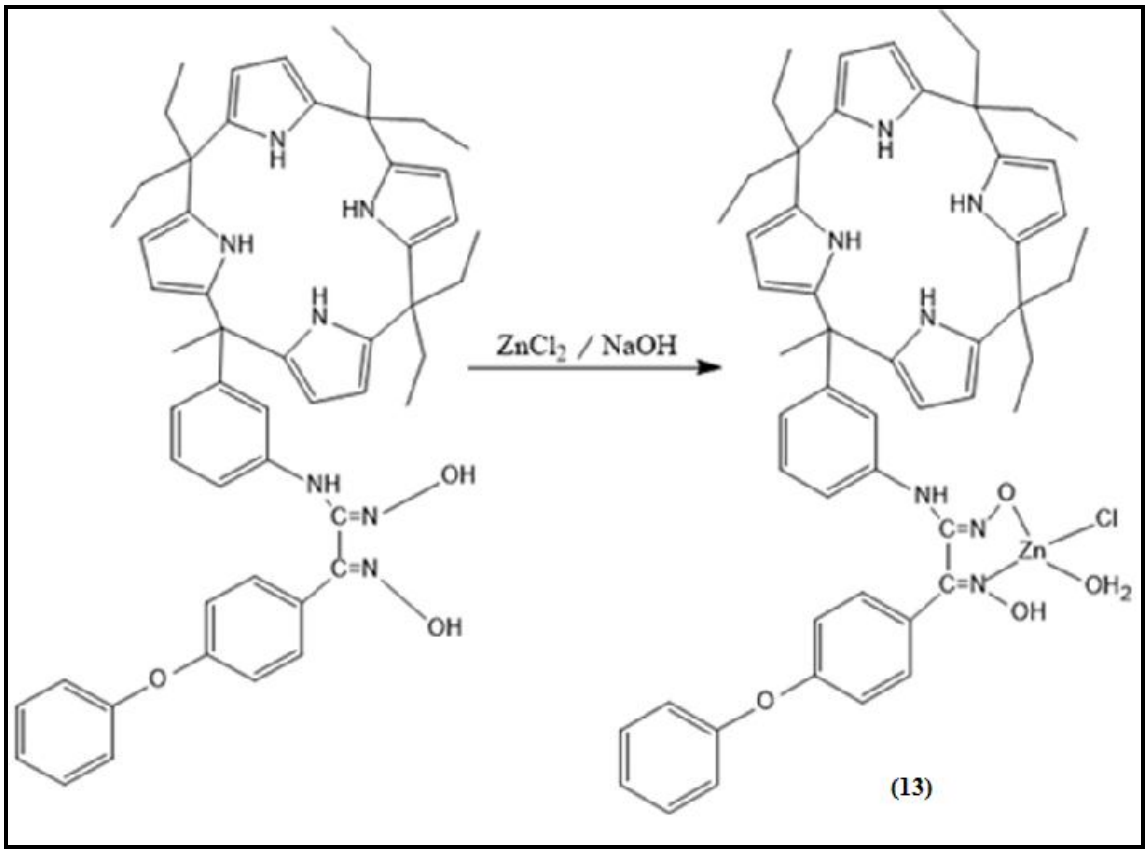
0.11g (0.13 mmol) L_1 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye damla damla 0.016 g (0.07 mmol) $CdCl_2.H_2O$'ın sudaki çözeltisi ilave edildi. Daha sonra 4.0'e düşen pH 0.1M sulu NaOH ilavesiyle 7.0'ya kadar yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleks olgunlaştırılması için bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Renk kahverengi, verim 0.0381 (% 53), erime noktası 160°C.



Şekil 4.6. CdL_1 kompleksinin sentezi

4.3.5. ZnL_1 kompleksinin (13) sentezi

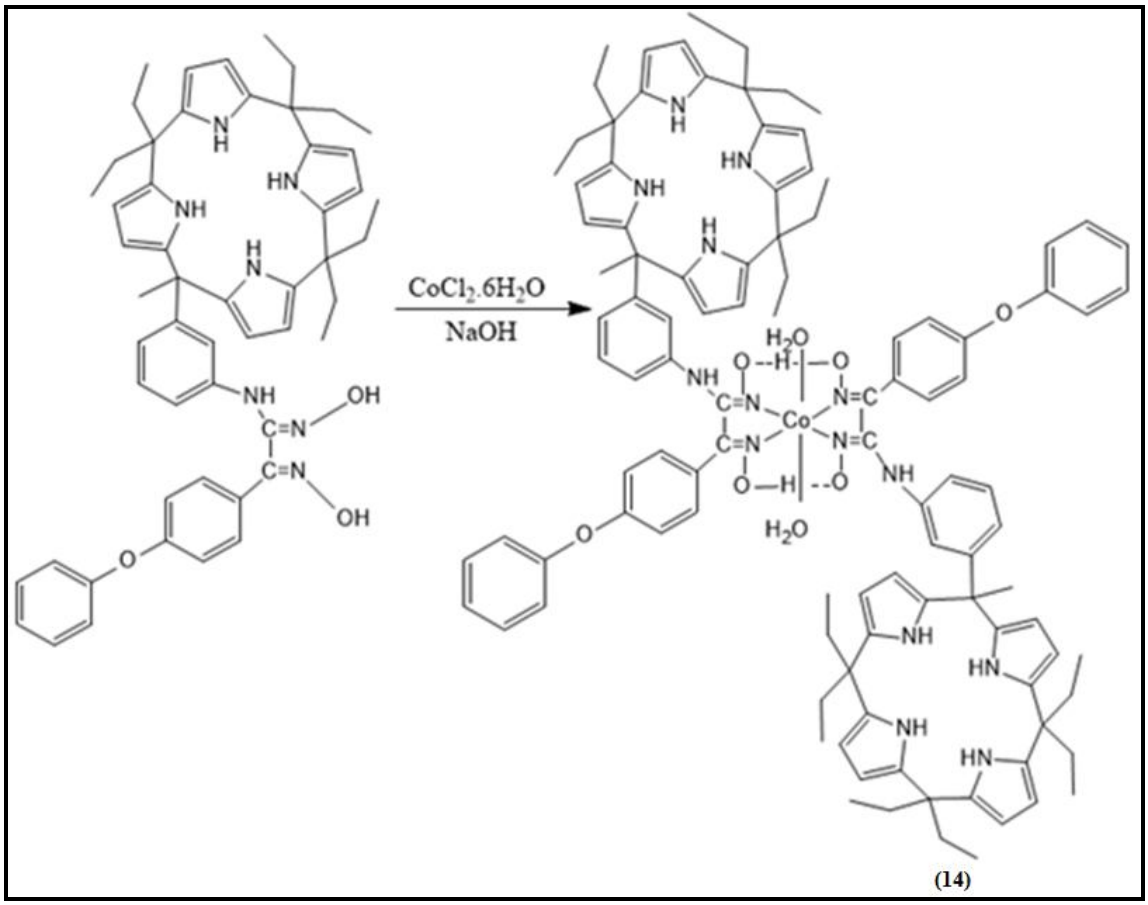
0.11g (0.13 mmol) L_1 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye damla damla 0.009 g (0.07 mmol) $ZnCl_2$'ın sudaki çözeltisi ilave edildi. Daha sonra 4.0'e düşen pH 0.1M sulu NaOH ilavesiyle 7.0'ye kadar yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleks olgunlaştırılması için bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Renk krem, verim 0.0261 g (% 38), erime noktası 175°C.



Şekil 4.7. ZnL_1 kompleksinin sentezi

4.3.6. CoL_1 komplesinin (14) sentezi

0.11g (0.13 mmol) L_1 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye damla damla 0.017 g (0.07 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'ın sudaki çözeltisi ilave edildi. Daha sonra 4.0'e düşen pH 0.1M sulu NaOH ilavesiyle 6.0'ya kadar yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleks olgunlaştırılması için bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Renk kahverengi, verim 0.0511g (% 41), erime noktası 221°C.



Şekil 4.8. CoL_1 kompleksinin sentezi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Bileşiklerin element analizi sonuçları ile hesaplanan değerler arasında büyük bir yakınlık vardır. Bu durum, sentezlenen bileşikler için önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları

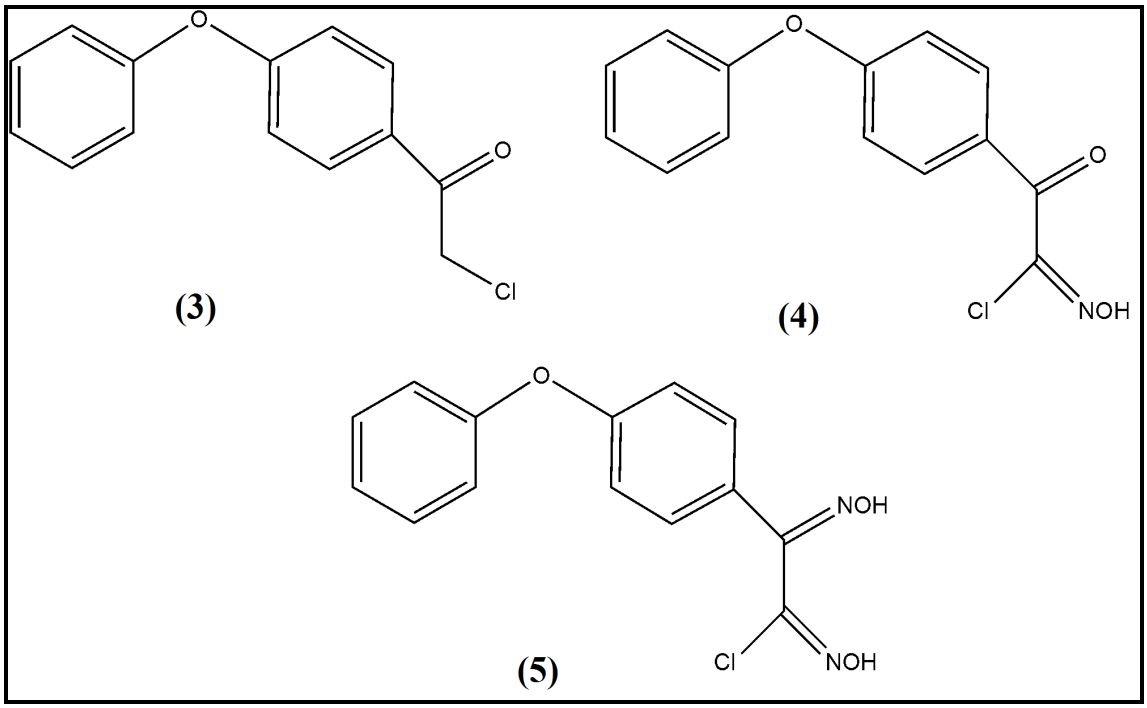
Bileşik	Kapalı formülü	Denel (hesaplanan)		
		% C	% H	% N
9	$C_{53}H_{61}N_7O_3$ (L_1)	75.30(75.45)	7.09(7.24)	11.43(11.625)
10	$C_{106}H_{120}N_{14}O_6Ni$ (NiL_1)	72.83(73)	6.56(6.89)	10.96(11.25)
11	$C_{106}H_{120}N_{14}O_6Cu$ (CuL_1)	72.96(72.8)	6.63(6.87)	11.04(11.21)
12	$C_{47}H_{62}N_7O_4ClCd$ (CdL_1)	60.17(60.3)	6.32(6.6)	10.37(10.5)
13	$C_{47}H_{62}N_7O_4ClZn$ (ZnL_1)	63.13(63.5)	6.45(6.97)	10.68(11.03)
14	$C_{106}H_{124}N_{14}O_8Co$	70.29(71.5)	6.86(6.97)	10.79(11.02)

5.2. Spektral Analiz Yorumları

5.2.1. FTIR spektrumları ile ilgili yorumlar

5.2.1.1. Oksim çıkış maddeleri

- 4-(kloroasetil)difenileter **(3)**
- 4-(fenoksi)feniloksilohidroksimoilklorür **(4)**
- 4-(fenoksi)klorofenilglioksim **(5)**



Bileşikler (**3-5**)'e ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.2' te verilmiştir.

Çizelge 5.2. Bileşiklerin (**3-5**) karakteristik FTIR spektrum verileri

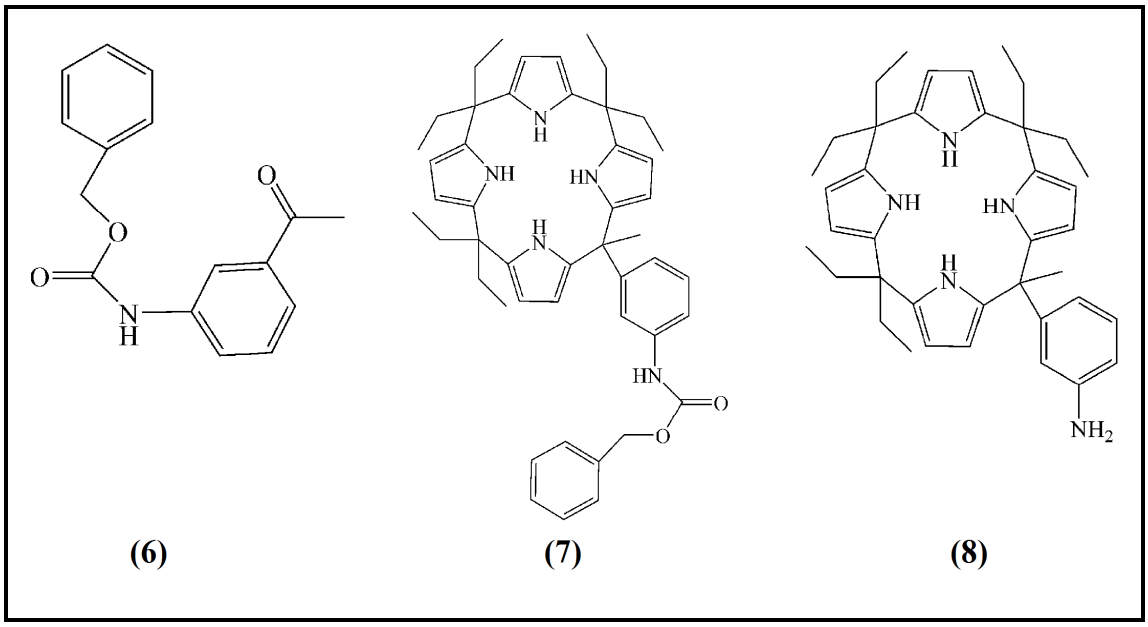
Bileşik	$\upsilon_{C-H\ (alf.)}$	$\upsilon_{C-H\ (arm.)}$	$\upsilon_{C=O}$	$\upsilon_{C=N}$	$\upsilon_{C=C}$	υ_{O-H}	υ_{N-O}
3	2980	3052	1685	-	1583	-	-
4	-	3050	1651	1603	1583	3243	1029
5	-	3063	-	1617	1514	3357	983

Bileşiklerin FTIR spektrumlarında (**4, 5**) sırasıyla 3243-3357 cm^{-1} 'de gözlenen pikler O-H gerilme titreşimlerine; 1514-1583 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pikler aromatik -C=C- gerilmelerine aittir. Oksim türevleri için spesifik olan N-O gerilme frekansının beklendiği gibi 983 cm^{-1} civarında, C=N gerilme titreşimlerininde 1603 ve 1617 cm^{-1} gözlenmesi oksim oluşumunu destekleyen diğer verilerdir. Ayrıca 3050 cm^{-1} civarında gözlenen pikler aromatik –CH gerilmelerine; 2980 $cm^{-1'}$ deki zayıf pik ise **3** numaralı bileşikte gözlenen alifatik –CH gerilmelerine aittir (Yılmaz, 2007).

3 ve **4** numaralı bileşiklerin yapısında bulunan ve IR spektrumunda 1650 cm^{-1}'de civarı gözlenen karbonil piki bu bileşiğin hidroksilaminle tepkimesi sonucu kaybolmuştur (Taner, 2010).

5.2.1.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ve çıkış maddeleri

- Benziloksikarbonil-m-aminoasetofenon (**6**)
- Benziloksikarbonil-kaliks[4]pirol (**7**)
- 3-aminofenilkaliks[4]pirol (**8**)



(6) **(7)** **(8)**

Bileşikler (**6-8**)'e ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.3'de verilmiştir.

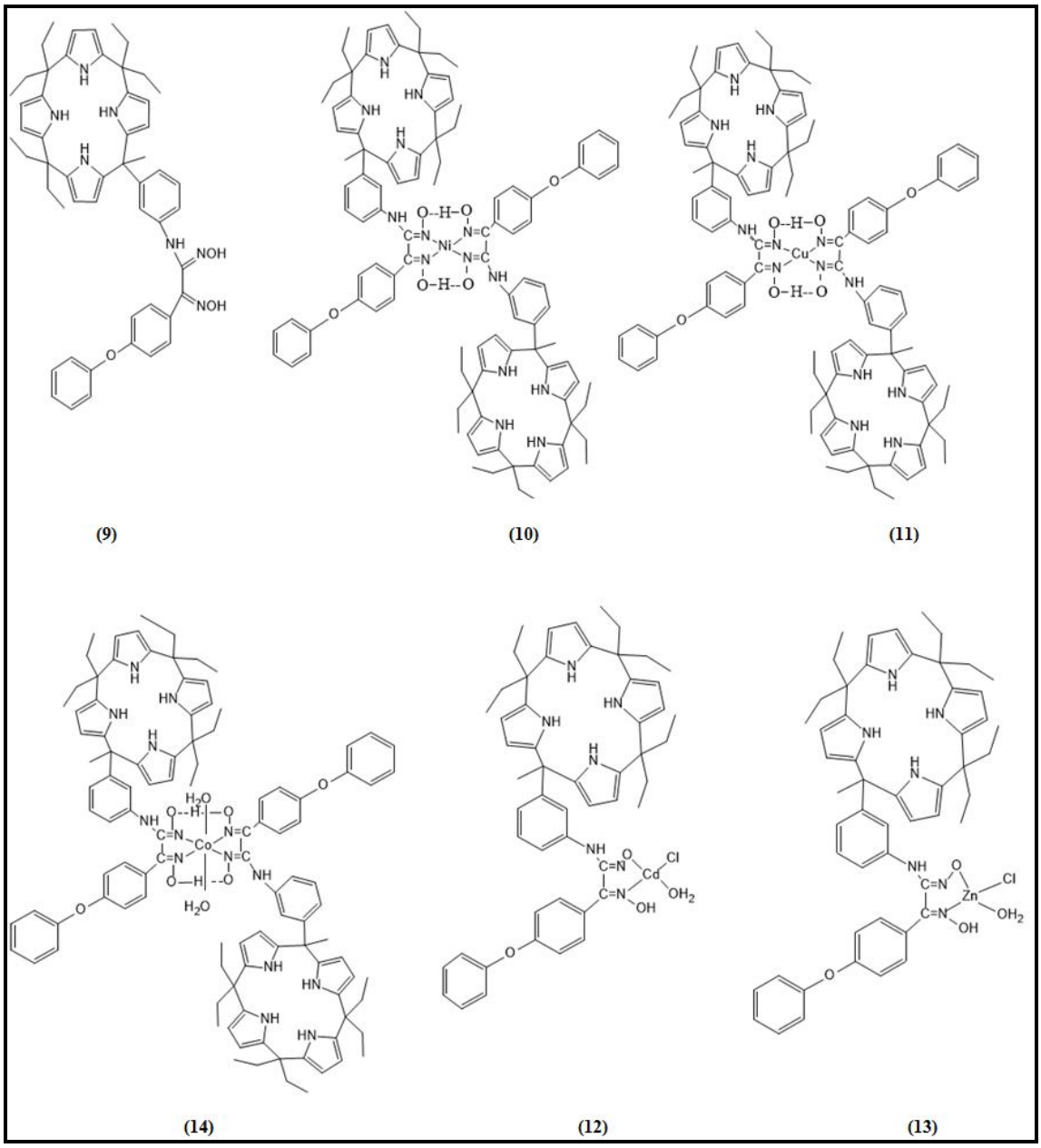
Çizelge 5.3. Bileşiklerin (**6-8**) karakteristik FTIR spektrum verileri

Bileşik	$\upsilon_{C-H\ (alf.)}$	$\upsilon_{C-H\ (arm.)}$	υ_{N-H}		$\upsilon_{C=O}$	$\upsilon_{\ benzen}$	$\upsilon_{C=C}$
6	2871-2897	3000-3100	3326	-	1705	1423-1615	1531
7	2876-2969	3000-3100	3438	-	1715	1423-1615	1538
8	2876-2961	3000-3100	3384	3307	-	1423-1615	1584

7 numaralı bileşiğin yapısında bulanan amid N-H gerilme titreşimi 3438 cm^{-1}'de, karbonil piki 1715 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **8** numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde yapıda bulanan -NH_2 grubuna ait 3384 cm^{-1} ve 3307 cm^{-1}'de asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri gözlenmiş ve **7** numaralı bileşiğin yapısında bulunan ve IR spektrumunda 1715 cm^{-1}'de gözlenen karbonil pikleri bu bileşiğin hidrolizi ile kaybolmuştur (Taner, 2010).

5.2.1.3. L_1 (9) ve kompleksleri

- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminodifenileterglioksim **(9)**
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminodifenileterglioksim
- Ni (II) kompleksi **(10)**
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminodifenileterglioksim Cu (II) kompleksi **(11)**
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminodifenileterglioksim Cd (II) kompleksi **(12)**
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminodifenileterglioksim Zn (II) kompleksi **(13)**
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminodifenileterglioksim Co (II) kompleksi **(14)**



Bileşikler (**9, 10-14**)' a ait FTIR spektrumları Ek'te verilmiştir ve gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.4' te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Bileşiklerin (**9, 10-14**) karakteristik FTIR spektrum verileri

Bileşik	υ_{O-H}	υ_{N-H}	$\upsilon_{O-H..O}$	υ_{N-O}	$\upsilon_{C=N}$	$\upsilon_{C-H\ (alf)}$	$\upsilon_{C-H\ (arm)}$
9	3280	3340	-	978	1698	2879-2968	3036-3066
10	-	3316	1706	928	1698	2879-2971	3033-3062
11	-	3446	1704	935	1688	2879-2971	3030-3065
12	3296	3436	-	975	1684	2879-2968	3036-3060
13	3323	3432	-	975	1688	2879-2968	3010-3053
14	3227	3439	1701	948	1668	2879-2965	3010-3060

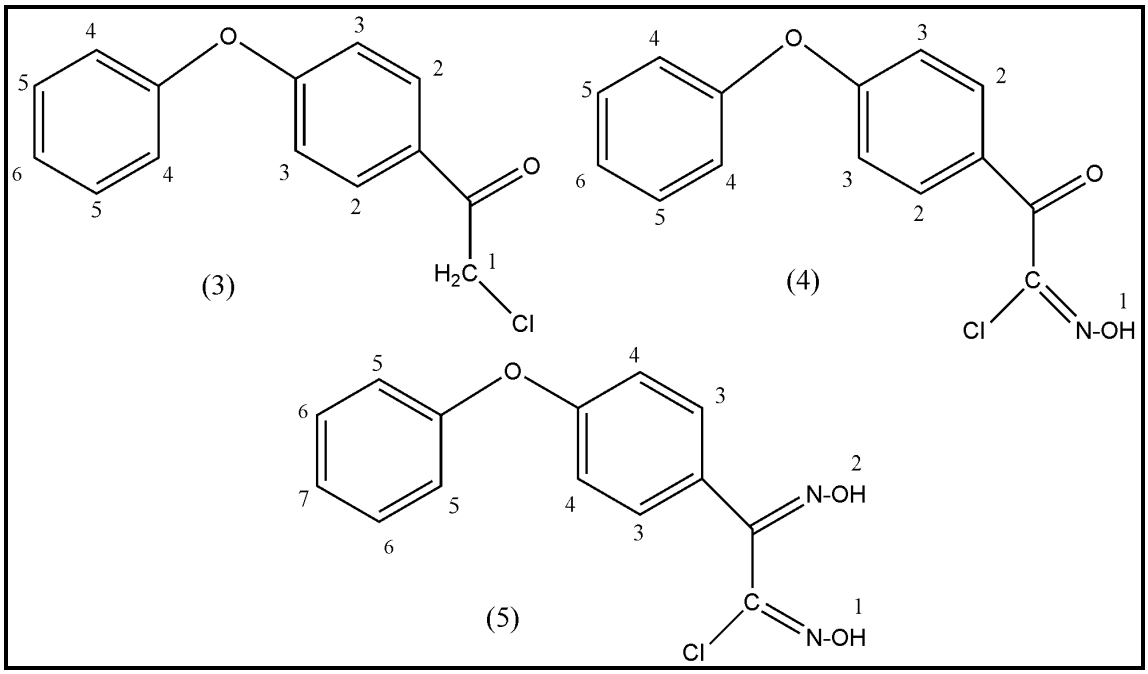
vic-Dioksim ligandının **(9)** IR spektrumu incelendiğinde, 3-aminofenilkaliks [4]pirol bileşiği için -NH_2 grubuna ait 3384 cm^{-1} ve 3307 cm^{-1}'de asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin, oksim bileşiği oluşturması durumunda kaybolduğu ve oksimler için spesifik olan N-H ve O-H gerilme frekanslarının sırasıyla 3340 cm^{-1} ve 3280 cm^{-1} ortaya çıktığı görülmektedir. Ayrıca oksim grubuna ait C=N ve N-O titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 1698 cm^{-1} ve 978 cm^{-1}'de gözlenmesi oluşumu desteklemektedir. Literatürde benzer oksim bileşikleri için N-H, O-H, C=N ve N-O gruplarına ait titreşim bandları sırasıyla 3460-3390, 3340-3230, 1660-1620 ve 985-930 cm^{-1} aralıklarında gözlendiği belirtilmektedir (Kılıç ve ark., 2008; Özer ve ark., 2008; Coşkun ve ark.,2008; Karapınar ve ark., 2006; Durmuş ve ark., 2004). Sentezlenen bileşikler için gözlenen değerlerin bu değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir. *vic*-Dioksim ligandı ve kompleksleri **(9, 10-14)** için aromatik C=C gerilme titreşimleri 1489-1585 cm^{-1}'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2879-2971 cm^{-1}'de ve aromatik C-H gerilme titreşimleri 3010-3066 cm^{-1}'de görülmektedir.

Bileşiklere ait spektrumlarda dikkati çeken en önemli özellik, ligand ve komplekslerine ait benzer grupların titreşimlerine ait bantların çok az kaymalarla yerlerini muhafaza etmeleridir. Bu komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, intramoleküler hidrojen köprülerinin varlığına işaret eden ligand için gözlenmeyen (O-H---O) bükülme titreşimleri 1700 cm^{-1} civarında zayıf deformasyon bandları görülmektedir. Bu bandlar *vic*-dioksim komplekslerinin hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik bandlarıdır (Taş ve ark., 2004; Özer ve ark., 2008). Liganda ait 3280 cm^{-1}'de bulunan O-H bandının kaybolması hidrojen köprüsü oluştuğunu gösteren ayrı bir delildir. Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde, N, N-metal koordinasyon bağından dolayı ν(C=N) bandı 1698-1668 cm^{-1} arasında görülmüştür

(Karapınar ve Kabay, 2007). Aynı zamanda kare düzlem yapıda olan Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde O-H absorpsiyon bandları gözlenmezken, oktahedral yapıda olan Co(II) ve tetrahedral yapıda bulunan Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde sırası ile 3227, 3323, 3296 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandları, su molekülünün varlığını göstermiştir (Karapınar ve ark., 2006).

5.2.2. Sentezlenen bileşiklerin NMR ve kütle spektrumları ile ilgili yorumlar

5.2.2.1. Oksim çıkış maddeleri



Bileşikler **(3-5)**' a ait ^{1}H-NMR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.7' de verilmiştir.

Çizelge 5.5. 3-5 numaralı bileşiklerin karakteristik ^{1}H-NMR spektrum verileri

Bileşik	**-CH_2-** **(1)**	**Ar-H** **(2-3)**	**Ar-H** **(4-6)**
3	4.65 (bs,2H)	7.30-7.95 (m,2H)	6.99-7.43 (m,7H)
4	**O-H (1)** 8.65(s,1H)	**Ar-H(2-3)** 7.99-8.02(m,2H)	**Ar-H(4-6)** 6.97-7.41(m,7H)
5	**O-H (1)** 12.16(s,1H)	**O-H (2)** 12.60(s,1H)	**Ar-H(3-7)** 6.95-7.54(m,9H)

5 numaralı bileşikte oksim protonlarına karşılık gelen iki singlet pik 12.16, 12.60 ppm'de gözlenmesi mono oksimin *vic*-dioksime dönüştüğünün bir göstergesidir (Yılmaz, 2007). **4** numaralı bileşikteki oksim protonuna karşılık gelen singlet pik ise 8.65 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halka protonları tüm bileşiklerde 6.95-8.02 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmiştir. **3** numaralı bileşikte alifatik -CH_2 protonları 4.65 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu gözlenirken **4** numaralı bileşikte -CH_2 protonlarının kaybolması mono oksim oluşumunun bir göstergesidir. Bu değerler *vic*-dioksimlerin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerlerinden beklendiği gibidir (Ungnade[2] ve ark., 1963).

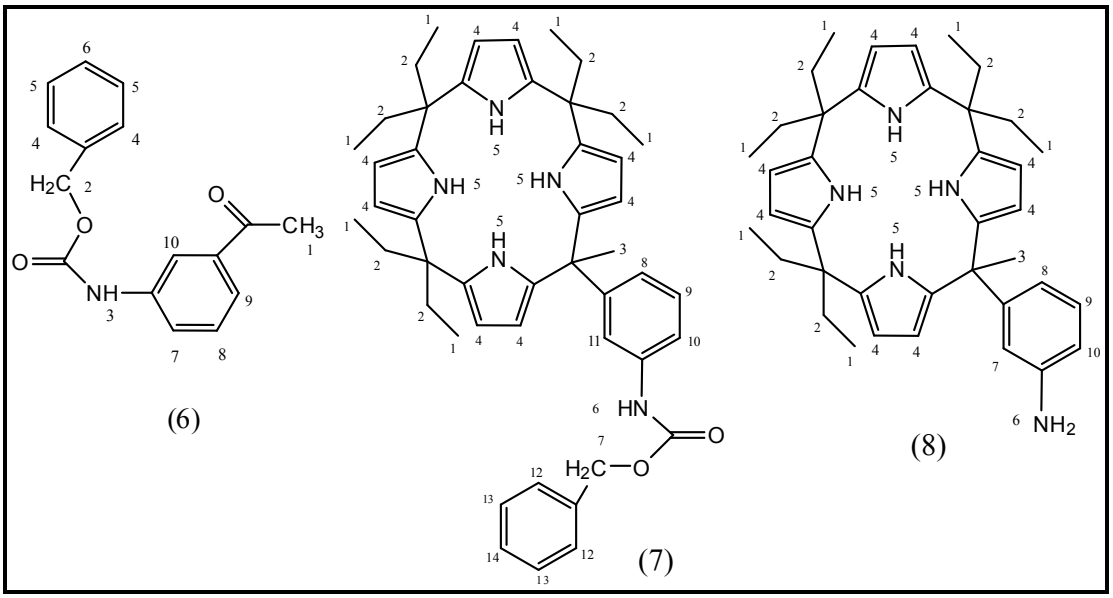
3 numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ise 47.92, 117.60, 120.58, 125.41, 129.39, 130.85, 131.46, 151.16, 162.25, 190.56 ppm' dir.

4 numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ise 117.25, 120.56, 125.40, 129.88, 130.38, 133.51, 155.18, 162.11, 165.11, 182.88 ppm' dir.

5 numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ise 117.87, 119.88, 124.76, 129.45, 130.69, 130.94, 155.96, 159.82, 162.13, 164.10 ppm' dir.

3 numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda karbonil karbonu (C=O) 190.56 ppm'de rezonans olmuştur. Aromatik karbon atomlarına ait pikler 117.60-162.25 ppm'de gözlenmiştir. Karbonil karbonuna bağlı alifatik karbon ise 47.92 ppm'de gözlenmiştir. **(4)** numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda karbonil karbonu (C=O) 182.88 ppm'de rezonans olurken, oksim karbonu (C=NOH) 162.11 ppm'de rezonans olmuştur. Aromatik karbon atomlarına ait pikler 117.25-155.18 ppm'de gözlenmiştir. **(5)** numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda klora bağlı oksim karbonu 162.13 ppm ve aromatik halkaya yakın olan oksim karbonu 164.10 ppm'de rezonans olmaktadır. Elektronegatif gruba bağlı olan karbon daha aşağı alanda rezonans olmaktadır. Aromatik karbonlar ise 117.87-130.94 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.2.2.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ve çıkış maddeleri



Yukarıdaki bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumundan, yapıdaki protonlara ait kimyasal değerleri Çizelge 5.6'da verilmiş olup literatür ile uyum içindedir (Anzenbacher ve ark., 2000; Şaki ve Akkaya, 2005).

Çizelge 5.6. 6-8 numaralı bileşiklerin karakteristik ^{1}H-NMR spektrum verileri

Bileşik	**CH_3 (1)**	**-CH_2 (2)**		**N-H (3)**	**Ar-H (4-9)**		**Ar-H (10)**
6	2.52 (s,3H)	5.21 (s,2H)		7.0 (brs,1H)	7.25-7.71 (m,8H)		7.97 (s,1H)
Bileşik	**CH_3 (1)**	**CH_3+CH_2 (2,3)**	**OCH_2 (7)**	**CH_{pyr} (4)**	**N-H (6)**	**Ar-H (8-14)**	**NH_{pyr} (5)**
7	0.57-0.70 (m,18H)	1.73-1.94 (m,15H)	5.16 (s,2H)	5.55-5.90 (m,8H)	6.48 (bs,1H)	6.72 (d,1H)	6.90 (brs,2H)
						6.74 (m,1H)	7.37 (brs,2H)
						7.15-7.35 (m,7H)	
Bileşik	**CH_3 (1)**	**CH_2+CH_3 (2,3)**	**NH_2 (6)**	**CH_{pyr} (4)**	**Ar-H (7-10)**		**NH_{pyr} (5)**
8	0.64-0.71 (m,18H)	1.73-1.86 (m,15H)	3.54 (brs,2H)	5.89-5.93 (m,8H)	6.31 (s,1H)		6.97 (brs,2H)
					6.47 (d,1H)		7.16 (brs,2H)
					6.49 (d,1H)		
					7.01 (t,1H,J=8Hz)		

7 numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ise 8.0, 8.1, 8.2, 28.0, 28.6, 28.7, 28.8, 105.1, 105.2, 105.7, 106.1, 128.4, 128.5, 128.6, 128.7, 128.9, 136.2, 136.6, 136.9, 137.2, 137.7, 149.2, 153.7 ppm olup literatür ile uyum içindedir (Anzenbacher ve ark., 2000; Şaki ve Akkaya, 2005).

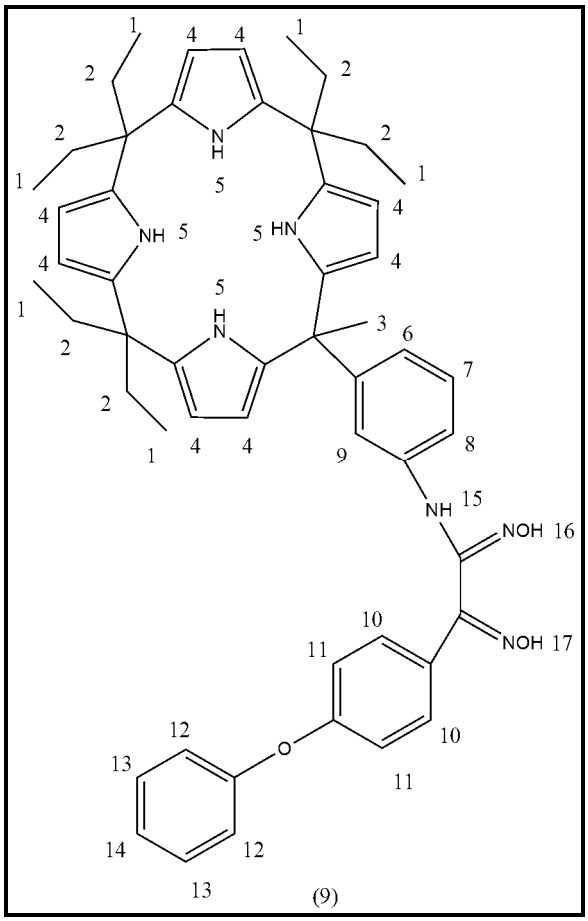
8 numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ise 8.3, 8.4, 14.8, 28.9, 29.0, 29.1, 29.3, 29.9, 43.1, 43.2, 44.8, 105.1, 105.5, 105.9, 106.1, 113.4, 114.9, 118.3, 128.6, 136.0, 136.1, 136.7, 136.8, 146.0, 149.0 ppm olup literatür ile uyum içindedir (Anzenbacher ve ark., 2000; Şaki ve Akkaya, 2005; Wenzhi ve ark., 2008).

7 numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda karbonil karbonu (C=O) 153.7 ppm'de rezonans olmuştur. Pirol karbon atomlarına ait pikler 105.1-106.1 ppm aralığında, aromatik karbon atomlarına ait pikler ise 128.4-149.2 ppm'de gözlenmiştir. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğine ait mezo- CH_3 karbon atomlarına ait pikler 8.0-8.2 ppm aralığında, CH_2 karbon atomlarına ait pikler ise 28.0-28.8 ppm'de gözlenmektedir.

8 numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR oktametilkaliks[4]pirol bileşiğine ait *meso*-CH_3 karbon atomlarına ait pikler 8.3-8.4 ppm, bileşikteki 3 numaralı *meso*-CH_3 karbon atomuna ait pik 14.8 ppm'de, 2 numaralı CH_2 karbon atomlarına ait pikler ise 28.9-29.9 ppm aralığında gözlenmektedir. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğine ait kuvarterner karbon atomları ise 43.1-44.8 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. Pirole ait karbon atomlarının pikleri 105.1-106.1 ppm, benzene ait karbon atomlarının pikleri ise 113.4-128.6 ppm aralığında gözlenmektedir. Piroldeki kuvarterner karbon atomlarının pikleri 136-136.8 ppm, benzendeki kuvarterner karbon atomlarına ait pikler ise 146-149 ppm'de gözlenmektedir.

5.2.2.3. L_1 (9) ve kompleksleri

Yapı karakterizasyonunda çok önemli teknikler olan ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumundan, yapıdaki protonlara ve karbon atomlarına ait veriler elde edilmiştir. Bu tez kapsamında önceden sentezlenen ve literatürde yer alan kaliks[4]pirol taşıyan amin bileşiğine 4-(fenoksi)klorofenilglioksim bağlayarak yeni bir oksim ligandı elde edilmiştir. Oksim ligandının ^{1}H-NMR spektrumundan elde edilen veriler ise Çizelge 5.7'de verilmiştir.



Çizelge 5.7. 9 numaralı bileşiğin karakteristik ^{1}H-NMR spektrum verileri

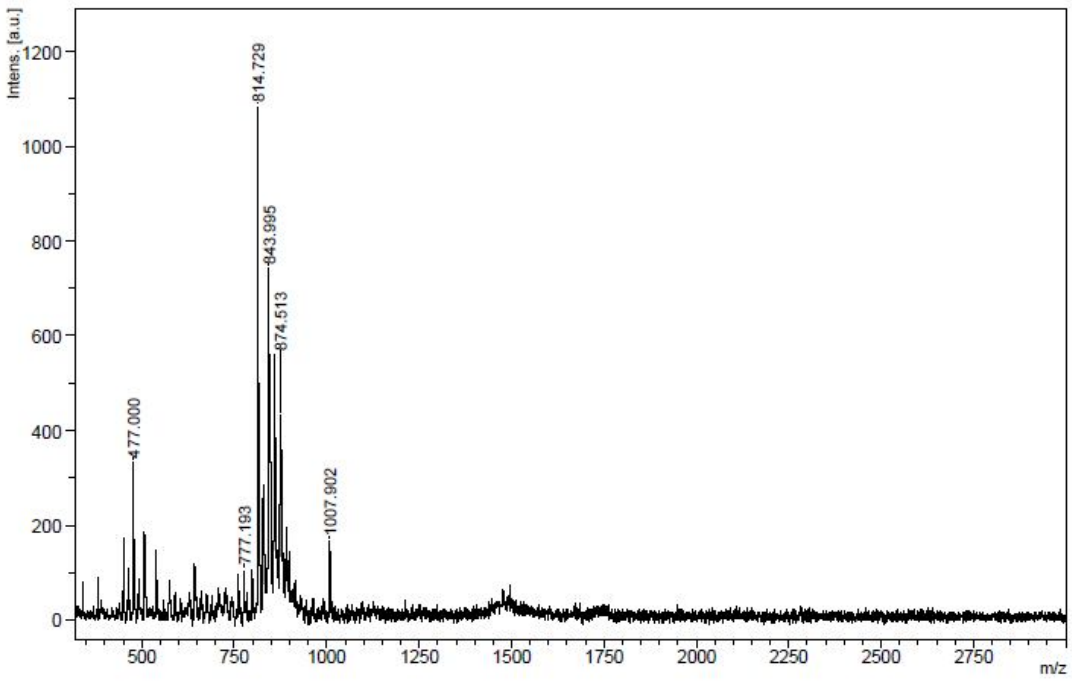
Bileşik	**CH_3 (1)**	**CH_3+CH_2 (2,3)**	**CH_{pyr} (4)**	**Ar-H (6-14)**	**N-H_{pyr} (5)**	**N-H (15)**	**N-OH (16,17)**
9	0.38-0.67 (m,18H)	1.21-2.04 (m,15H)	5.34-5.76 (m,8H)	6.73-7.40 (br m,13)	8.95 (br s,2H)	7.80 (br s,1H)	10.04 (s,1H)
					9.40 (br s,2H)		10.53 (s,1H)

Ligandın **(9)** ^{1}H-NMR spektrumu incelediğinde, 3-aminofenilkaliks[4]pirol'ün spektrumunda 3.54 ppm'de gözlenen –NH_2 pikinin kaybolması ve –NH grubuna ait 7.80 ppm'de broad singlet pik gözlenmesi ligandın önerilen yapısını desteklemektedir. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğindeki pirol halkalarının protonları 5.34 ppm ve 5.76 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Pirol halkasının N-H protonları ise 8.95 ppm ve 9.40 ppm aralığında rezonans olurken benzen halkasının protonları ise 6.73 ppm ve 7.40 ppm aralığında rezonans olmaktadır. *vic*-Dioksim ligandının ^{1}H-NMR spektrumunun kaydedilmesi ile iki oksim grubuna ait -OH protonları 10.04 ppm ve 10.53 ppm' de iki singlet pik gözlenmesi yapının oluşumunu desteklemektedir (Kılıç ve ark., 2009). *vic*-

dioksim ligandının ^{13}C-NMR spektrumunda gözlenen pikler ise 7.32, 8.05, 8.42, 8.77, 9.16, 13.52, 25.51, 26.69, 27.33, 28.77, 29.51, 30.23, 31.34, 41.87, 42.26, 42.97, 44.44, 102.62, 104.47, 104.87, 105.56, 117.55, 118.65, 119, 120.47, 121.19, 123.73, 124.47, 126.64, 127.01, 128.01, 130.56, 130.28, 131.01, 135.74, 136.10, 137.91, 138.65, 141.56, 147.38, 148.84, 149.92 ppm' dir.

9 numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR oktametilkaliks[4]pirol bileşiğine ait *meso*-CH_3 karbon atomlarına ait pikler 7.32-9.16 ppm, bileşikteki 3 numaralı *meso*-CH_3 karbon atomuna ait pik 13.52 ppm'de, 2 numaralı CH_2 karbon atomlarına ait pikler ise 25.51-31.34 ppm aralığında gözlenmektedir. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğine ait kuvarterner karbon atomları ise 41.87-44.45 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. Pirole ait karbon atomlarının pikleri 102.62-105.56 ppm, benzene ait karbon atomlarının pikleri ise 117.55-128.01 ppm aralığında gözlenmektedir. Piroldeki kuvarterner karbon atomlarının pikleri 130.56-131.01 ppm, benzendeki kuvarterner karbon atomlarına ait pikler ise 135.74-147.38 ppm'de gözlenmektedir. Difenileter bağlı oksim karbonu 149.92 ppm'de, amine bağlı oksim karbonu ise 148.84 ppm'de gözlenmektedir.

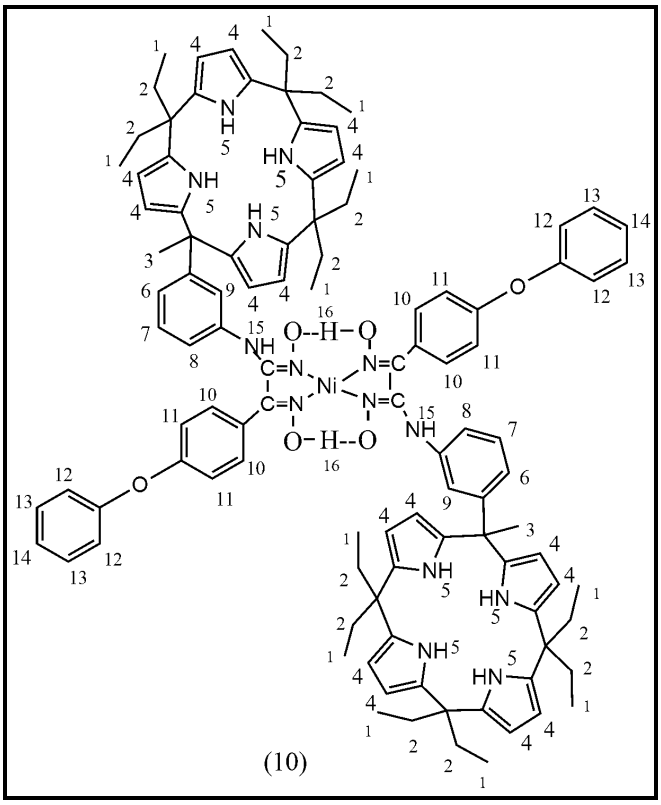
9 numaralı bileşiğin kütle spektrumunun alınmasıyla, yapıyı doğrulayacak şekilde $[M+1]^+$ mol kütlesinin bir fazlası olan pik bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil.5.1. 9 numaralı bileşiğin kütle spektrumu

Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
9	$[M+1]^+$	844 (**Temel Pik**)	------
	$[M-29(C_2H_5)]^+$	815	C_2H_5-

9 numaralı bileşiğin Ni(II) kompleksinin (**10**) ^{1}H-NMR spektrumu kaydedilerek Ek'de verilmiştir, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.8' de verilmiştir.



(10)

Çizelge 5.8. 10 numaralı bileşiğin karakteristik ^{1}H-NMR spektrum verileri

Bileşik	CH_3 (1)	CH_3+CH_2 (2,3)	CH_{pyr} (4)	Ar-H (6,14)	N-H_{pyr} (5)	O-H---O (16)
10	0.54-0.72 (m,36H)	1.35-2.03 (m,30H)	5.72-5.96 (m,16H)	6.20-7.51 (br m,26H)	9.17 (br s,4H) 9.56 (br s, 4H)	16.2 (br s,2H)

Ni(II) kompleksinin (**10**) spektrumuna bakıldığında, genel olarak piklerin yayvanlaştığı ve birbirine yaklaşarak karmaşıklığın arttığı gözlenmiştir. Ligandın Ni(II) metali ile kompleks oluşturması esnasında oluşan O-H---O grubuna ait kimyasal kayma

değeri geniş bir singlet pik olarak 16.2 ppm görülmektedir ve bu değer literatürdeki oksim çalışmaları ile uyum içindedir (Bhuyan ve ark., 2008; Çamur ve ark., 2007).

5.3. Öneriler

Bu çalışmayı gerçekleştirecek kişiler, düşük gramlarla ön çalışma yaparak reaksiyon verimi sonucunda daha fazla miktarlarda reaksiyona başlamalıdırlar. Çalışmanın devamı olarak, *vic*-dioksim ligandı ve komplekslerinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanarak elektrokimyasal karakterizasyon deneyleri yapılabilir. Redoks problar kullanılarak CV yöntemiyle yüzeyin modifiye olup olmadığına bakılabilir. Oktametilkaliks[4]pirol içerdiği dört N-H bağı dizisinden dolayı anyonlarla ve nötral moleküllerle hidrojen bağı yaptığı ile ilgili literatürlerde pek çok çalışma bulunmaktadır. Oktametilkaliks[4]pirol'ün anyon bağlama konformasyonu ve anodik potansiyel uygulanması esnasında GC yüzeyinin oksitlenmesinden dolayı karboksil, hidroksil gibi oksijenli fonksiyonel gruplar oluşabilir. *vic*-Dioksim komplekslerinin ilaç etken maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKLAR

Abiraj, K., Gowda, D. C., 2004, Magnesium-catalyzed proficient reduction of oximes to amines using ammonium, *Formate Synthetic Communications,* 4, 599-605.

Akar, A. and Aydoğan, A., 2012, Siloxane-functionalized calix[4]pyrrole: Synthesis, characterization and modification of silica-based solid supports, *Chemistry-A European Journal*, 18(7), 1999-2005.

Alexandrou, E. N. and Nicolaides, D. N., 1969, 1, 3-Addition reactions of cyanogen di-N-oxide, *J. Chem. Soc.,* 2319-2321p.

Alsalph, H. C., Arthur, B. C. and Carlyle, B. S., 1964, The structure of acetonepyrrole, *J. Org. Chem.,* 29, 3702-3703.

Anzenbacher, P., Jursikova, K., Shriver, J. A., Miyoji, H., Lynch, V. M., Sessler, J. L., Gale, P. A., 2000, Lithiation of *meso*-octamethylcalix[4]pyrrole: A general route to *C-rim* monosubstituted calix[4]pyrroles, *Journal of Organic Chemistry,* 65(22), 7641-7645.

Ashbrook, A. W., 1975, Commercial chelating solvent extaction reagents: Oximes, spectra, structure and properties, *Hydrometallurgy,* 1(1), 5-24.

Aurberk, N., Thierman, H., Szinicz, L., Eyer, P. and Worek, F., 2006, Application of kinetic-based computer modelling to evaluate the efficacy of HI 6 in percutoneous VX poisoning, *Toxigology,* 224, 74-80.

Avdeenko, A. P., Konovalova, S. A., IL' Chenko, A. Y., Glinyanaya, N., 2006, Halogenation of N-substituted p-Quinone imines and p-Quinone oxime esters, part 3. Regoioselectivity in the halogenation of N-aroyl(aryl-sulfonyl) oxyimino-2, 5- cyclohexadienones. Halogenation of title p-quinone oxime esters like (I) and (VI) is determined by the N-substituent and the geometry of oxime double band. It is shown that no E / Z- isomerization takes place under the reaction conditions, *M. Russ. J. Org. Chem,* 42(1), 56- 65.

Avram, M. and Mateescu, G. D., 1972, Infrared spectroscopy, *Willey-Interscience,* Newyork.

Baeyer, A., 1886, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.,* 19, 2184.

Bakır, M., 1999, Electrochemical properties of the first Re(I)-Carbonyl compound of di-2-pyridyl ketone oxime(dpk. oxime), fac-Re(Co)(3)(dpk.oxime) Cl, in non-aqueous media, *J. Electroanal- Chem.,* 466(I), 60-66.

Baş, S. Z., 2011, Ksantin tayini için amperometrik enzim elektrotlarının geliştirilmesi, Doktora tezi, *S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 148s.

Başkale, G., 2007, Mononükleer ve polinükleer rutenyum oksim komplekslerinin sentezi ve molekül yapısı, Yüksek Lisans Tezi, *S. D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon kimyası, 1806, *İstanbul Üniversitesi Yayınları,* İstanbul, 59s.

Bekaroğlu, Ö., 1990, Sübstitüe makrosiklik maddeler ve komplekslerinin sentezi, yapı ve özelliklerinin spektroskopik yöntemle incelenmesi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Dergisi Özel Sayısı,* 2(1), 41-50.

Benz, G., 1979, Synthesis of amides and related compounds; winter feldt, E.: compprehensive organic synthesis, *Pergomon Pres*, Oxford, vol 6.

Bhuyan, M., Laskar, M., Gupta, B. D., 2008, Biphenyl-bridged dicobaloximes synthesis, NMR, CV and X-ray study, *Organometallics*, 27, 594- 601.

Bo-Chan, K., Haresh, D., Hector, R-R., Donald, D. T. and Mali, Y., 1991, 3-substituted 2-pyridinecarbaldoximes., *J. Heterocyclic Chem*., 28, 1315- 24p.

Bodor, A. ve Barabas, A., 1979, Geometrical isomerism of the o- substituted oximes of some keto- steroids, *Tetrahedron*, 35, 233- 240.

Bordwell, F. G. ve Ji, G. Z., 1992, Equilibrium acidities and homolytic bonds dissociation energies of the H-O bonds in oximes and amidoximes*, The Journal of Organic Chemistry*, 57, 3019.

Brooks, S. G., Evans, R. M., Green, G. F. H., Hunt, J. S., Wyman, L. J., 1958, Use of 20-oximes and 20-semicarbazones in making cortisol and 4: 5a-dihydrocortisol, *J. Chem. Soc.,* 4614-28.

Bruno, G., Foti, F. and Grassi, G., 1989, The synthesis of n-benzoyl-1, 2, 4-triazole oximes. Structures of two isomers $C_{16}H_{14}N_4O$: 5-methyl-3-phenyl-1, 2, 4-triazol-1-ylphenyl ketone oxime(I) and 3-methyl-5-phenyl-1, 2, 4-triazol-4-ylphenyl keton oxime(3), *Acta Cryst. C.,* 45, 653- 56p.

Burakevich, J. V., Lore, A. M., Volpp, G. P., 1971, Phenylglyoxime: Seperation, characterization and structure of three isomers, *J. Org. Chem*., 36, 1-7.

Carlos, D. D. and David, A., 1972, Oximes as accelatois for the amine curing of epoxy resins, *Chem. Abs.*, 78, 30843.

Cavallini, G., Massarani, E., Nardi, D., Mauri, L., 1963, Antibacterial agents, some new halomethyl aryl ketones*, J. Med. Chem*., 6(5), 573.

Chakravorty, A, 1974, Structural chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coord. Chem. Rev*., 13, 1-46p.

Charalambous, J., Barjesteh, H. and Chakraborti, J., 1996, Metal complexes of pyrazole-4, 5-dion-4-oximes: Chrystallographic characterization and their reaction with dimethyl acetylcnedicarboxyiate, *Polyhedron*, Vol. 15, No. 8, 1323- 30p.

Chelintzev, V. V., Tronov, B. V., 1916, Process of condensation of pyrrole with acetone. Constitution of the resulting products, *Zh. Russ. Fiz- Khim. O- va.,* 48, 105- 55.

Constantions, J. M., Stamatatos, T. C. ve Perlepes, S. P., 2005, The coordination chemistry of pyridyl oximes, *Polyhedron*, 25, 134- 194.

Çamur, M., Bulut, M., Özkaya, A. R., Kandaz, M., Yaylı, N., 2007, Coumarin-derivatized fluorescent *vic*-dioxime-type ligand and its complexes; the prepation, spectroscopy and electrochemistry, *Transition Metal Chemistry*, 32, 642-648.

Çelik, H., Ludvik, J., Zumana, P., 2006, Less comman patterns of reduction of some oximes, *Electrochimica Acta*, 50, 1990- 2000.

Çolak, T., A., 1999, Schiff bazı sentezinde template etki, Yüksek Lisans Tezi*, K. S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahraman Maraş, 57s.

Darendeli, B., 2014, Dioksim türevi metal komplekslerin depozisyon işlemlerinde öncül olarak kullanılabilirliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 106s.

Demetgül, C., 2008, Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 129s.

Deveci, M. A., Hosseinzadeh, A., İrez, G., 1991, Synthesis of four new subtituted bis(diaminogloximes) and their complexes with some transition metals, *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem*., 21, 1073.

Deveci, P., 2006, Yeni *vic*-dioksimlerin sentezi ve metal komplekslerinin elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 64s.

Deveci, P., 2011, Azacrown sübstitüe yeni *vic*-dioksim ligandları ile geçiş metal komplekslerinin sentezi ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, 231s.

Duran, T., 2009, 2-Aminopridinin camsı karbon elektrot yüzeyinde temas açısı ölçüm tekniğiyle özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 74s.

Durmuş, M., Ahsen, V., Luneau, D., Pecaut, J., 2004, Synthesis and structures of morpholine substituted new *vic*-dioximes ligand and Ni(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 588-594.

Dutta, G., Kumar, K., Gupta, B. D., 2009, Cobaloximes with bis(thiophenyl) glyoxime: Synthesis and structure-property relationship study, *Organometallics*, 28, 3485-91.

Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., 1987, Denel organik kimya, *A. Ü. Yayınları*, Ankara, 835s.

Erdik, E., 1993, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, *Gazi Büro Kitapevi*, Ankara, 531s.

Eren, P., 2009, Kaliks[4]pirol monomer ve polimerlerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *İ. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 91s.

Erol, Z. N., 2014, Kalikspirol bağlı yeni tip ftalosiyanin sentezi ve anyon bağlama özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *İ. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 93s.

Ertaş, M., Koray, A. R., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö., 1986, Synthesis of differrocenlglioxime and some of its transition metal complexes, *Journal of Org. Chem*., 317, 301- 306.

Ertaş, M., Koray, A. R. and Ahsen, V., 1987, A nowel dithioferrocennophone with a *vic*-dioxime moiety in the bridgird chain, *J. Organometallic Chem*., 319, 197-199.

Esen, R. E., 2002, Bazı *vic*-dioksimlerin sentezi ve bunların Mangan(II) metal komplekslerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muğla, 55s.

Fuji Photo Film Co. Ltd., 1965, *Belg*., *C. A*., 65, 1661, 662, 962.

Furusho, Y., Kawasaki, H., Nakanishi, S., Aida, T., Takata, T., 1998, Design of multidentate pyrrolic ligands by *N-modification*. Synthesis of N-monomethyl, monoethyl, dimethyl, trimethyl and tetramethyl porphyrinogens, *Tetrahedron Letters*, 39(21), 3537- 3540.

Fındık, M., 2009, Yeni *vic*-dioksim ligandının sentezi ve metal komplekslerinin elde edilmesi ile elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 63s.

Gale, P. A., Sessler, J. L., Kral, V., Lynch, V., 1996, Calix[4]pyrroles: Old yet new anion-binding agents, *Journal of the American Chemical Society,* 118(21), 5140-5141.

Gale, P. A., Sessler, J. L., Allen, W. E., Tvermoes, N. A., Lynch, V., 1997, Calix[4]pyrroles: *C-rim* substitution and tunability of anion binding strength, *Chemical Communications*, 665s.

Gale, P. A., Sessler, J. L., Kral, V., 1998, Calixpyyroles, *Chem. Commun*., 1.

Gale, P. A., Hursthouse , M. B., Light, M. E., Sessler, J. L., Warrinena, C. N., Zimmerman, R. S., 2001, Ferrocene-substituted calix[4]pyrrole: A new electrochemical sensor for anions involving CH----- anion hydrogen bonds, *Tetrahedron Letters*, 42, 6759- 6762.

Giray, M., 2009, Konjuge sistem taşıyan kaliks[4]pirollerin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 50s.

Gnichtel, H. ve Möller, B., 1981, Ringschlu breaktionen von *syn*-(Z)-und *anti*-(E)-(2-chinolyl-methyl)-und-(1-isochinolylmethyl) ketoximen zu pyrazolo-[1,5-a]

chinoli-nen und pyrazolo-[5,1-a] isochinolimen, *Liebigs Annalen der Chemie*, 10, 1751- 1759.

Godycki, E. and Rundle, R. E., 1953, The structure of Nickel dimethyl glyoximes, *Actacryst*., 6, 487.

Gordon, M. S., Sojka, S., Krause, J. G., 1984, Carbon 13 NMR of para substituted hydrazones, phenylhydrazones, oximes and oxime methyl ethers, substituent effects on the iminyl carbon, *J. Org. Chem*., 49, 97.

Gök, Y., 1981, Yeni α-dioksim sentezleri, geometrik izomeri ve bazı metallerle kompleks formasyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *K. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.

Gök, Y., Bekaroğlu, Ö., 1981, The synthesis and complex formation of stereisomers of some new *vic*-dioximes, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*., 11, 621.

Gök, Y. and Serin, S., 1988, Synthesis and complex formation of the structural isomers 2, 3-bis(hydroxyimino)-2, 3-dihydro-4R-1, 4-benzothiazine, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*., 18(10), 975- 988.

Green, A. L. and Saville, B., 1956, The reaction of oximes with isopropyl methyl phosphono-fluoridate(Sarin), *J. Chem. Soc*., 3887p.

Grundmann, C., Mini, V., Dean, S. M., Frommeld, H. D., 1965, Dicyan-di-N-oxyd, *Liebigs Ann. Chem*., 687, 191- 214.

Grundmann, C., Grünanger, P., 1971, The nitrile oxides, *Heidelberg*, Berlin, 242s.

Guo, S., Du, Z., Zhang, S., Li, D. ve Deng, Y., 2006, Clean beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in caprolactam-based brønsted acidic ionic liquids, *Green Chemistry*, 8, 296- 300.

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

Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1982, The synthesis and complex formation of 5, 6-dihydrocyclopent [f, g] acenaphthylene- 1, 2-dione dioxime, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, 12, 7, 889.

Gümüş, G., 1999, Oksimlerin renkli sıvı kristal özelliği gösteren metal komplekslerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 166s.

Güzel, B., Avşar, G., Çınkır, H. F., 2007, Synthesis and reactivity in inorganic, *Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 37, 801-804.

Haken, P., Appleton, R. F. ve Armitage, B. P., 1980, Benzoin oxime fungicides, *United States Patent*, *C. A. Eur. Pat*., 6, 93, 254.

Haney, W. G., Brown, R. G., Isaacson, E. I. ve Delgado, J. N., 1977, Synthesis and structure activity relationships of selected isomeric oxime o-ethers as anticholinergic agents, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 66(1), 1602- 1606.

Hranisavljevic-Jacovljevic, M. I., Pexjkovic-Tadic, A., Stojiljkovic, 1963, Thin-layer chromatography of isomeric oximes, *J. Chromatog*, 12(70).

H. Fisher, C. H. Orth, 1934, Die chemie des pyrroles Vol. I, *Akademische Verlagsgesselschaft*, 20, 294.

İrez, G. ve Bekaroğlu, Ö., 1983, The synthesis and complex formation of stereoisomers of some new substituted amino and diaminoglyoximes, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*, 13, 781- 797.

J. A. Joule, K. M. Mills, G. F. Smith, 1995, Heterocyclic chemistry, Third Edition, *Chaman & Hall*, 225- 259.

Jerslev, B., 1957, Crystal structure of oximes, *Nature*, 180, 1410- 12.

Jones, R. M., 2004, Uniting experiment and theory: The development and application of theoretical molecular models to Nickel(II) tris(oxime) amine complexes. Division of research and advanced studies of the university of cincinati, Phd Thesis, *The Ohio State University*.

Jones, J., Maitland, 2005, Organik Chemistry, Third Edition, *W. W. Norton & Company New York*, London, 1500p.

Kabay, N. E., Karapınar, E., 2005, Bifenilglioksimler ile komplekslerinin sentezi, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi* , Kuşadası, 361.

Kara, A., 1995, Çeşitli oksimlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa, 68s.

Karapınar, E., Kabay N., 2007, Synthesis, characterization and liquid–liquid extraction properties of new methoxyaminobiphenylglyoxime derivatives and their complexes with some transition metals, *Transition Metal Chemistry*, 32, 784-790.

Karakurt, A., Dalkara, S., Özalp, M., Özbey, S., Kendi, E. ve Stables, J. P., 2001, Synthesis of some 1-(2-Naphthyl)-2-(imidazole-1-YI) ethanone oxime and oxime ether derivatives and their anticonvulsant and antimicrobial activities, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 5, 421- 433.

Karataş, I., Tüzün, C., 1989, Terephthalohydroximoyl, *Chloride. Org. Prep. Proced. Int*., 21, 517.

Karataş, I., Irez, G., Sezgin. M., Uçan, H. I. ve Bedük, A. D., 1991, The synthesis of some new bis(1, 2-dioximes) and their polymeric metal-complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 21, 6-7, 1031-1040.

Karataş, I., Irez, G., Uçan, H. I., 1992, Synthesis of some substituted bis(*vic*-dioximes) and their polymeric metal complexes, *ActaTurcica,* 20, 167.

Karataş, İ. and İrez, G., 1993, Synthesis of some polyamidoximes and their complexes with Ni(II), Co(II) ve Cu(II) salts, *Macromolecular Reports*, A30, 241.

Karipcin, F., 2001, Bis(fenilglioksim) metan türevleri ve metal komplekslerin sentezi, Doktora Tezi, *S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 110s.

Keeney, M. E., Asare, K. O., 1984, Transition metal hydroxyoxime complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 141.

Kılıç, A., Durgun, M., Taş, E., Yılmaz, İ., 2008, Novel *vic*-dioxime ligands and their poly-metal complexes bearing 1, 8-diamino-3, 6-dioxaactane: Synthesis, characterization, spectroscopy and electrochemistry, *Transition Metal Chemistry*, 33, 29-37.

Kılıç, A., Taş, E., Yılmaz, İ., 2009, Synthesis, spectroscopic and redox properties of the mononuclear Ni^{II}, $Ni^{II}(BPh_2)_2$ containing (B-C) bond and trinuclear Cu^{II}- Ni^{II}-Cu^{II} type-metal complexes of N, N'-(4-amino-1-benzylpiperidine)-glyoxime, *Journal of Chemical Siences*, 121(1), 43-56.

Kılıç, N., 2010, Makrosiklik sübstitüe oksim sentezi ve polinükleer kompleks hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 89s.

Koçak, M. and Bekaroğlu, Ö., 1984, Synthesis of ethone-1, 2-bis(thioglyoxime) and its complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II) and Uronyl(IV), *Synt. React. Inorg. Met.- Org. Chem*., 14(5), 689- 701.

Köysal, Y., Işık, Ş., Sarıkavaklı, N., Erduran, F., 2004, *anti*-1-(Benzylamino)glyoxime, *Acta Cryst*., 515-516.

Kroeger, C. F., Freiberg, W. ve Roth, H., 1991, Protonation and soluation of weak organic bases. Proton NMR spectroscopic determination of the basicity of aliphatic oximes in water-sulfuric acid, *Journal of Practice Chemistry*, 333(5), 785- 788.

Kuca, K., Cabal, J., Jun, D. ve Hrabinova, M., 2006, In vitro evaluation of acetylcholinesterase reactivators as potential antidotes against tabun nerve agent poisonings, *Drug and Chemical Toxicology*, 4, 29, 443- 449.

Kukushkin, V. Y., Nishioka, T., Tudela, D. Isobe, K. ve Kinoshita, I., 1997, Hydrogen-bonding patterns in oxime / oximato Platinum(II) species providing the formation of one-dimensional chains, two-dimensional networks and cages, *Inorganic Chemistry*, 36, 27, 6157- 6165.

Kukushkin, V. Y., Pakhomova, T. B., Bokach, N. A., Wagner, G., Kuznetsov, M. L., Galanski, M., Pombeino, A. J. L., 2000, Iminoacylation 3 formation of Platinum(IV)-based metallaligands due to facile one-end addition of *vic*-dioximes to coordinated organonitriles, *Inorg. Chem*., 39, 216- 225.

Kurihara, T., Takeda, H., Ishizawa, F., 1980, C. A. (Vol: 95, 186153s), *Annu. Rep. Tohoku Call. Pharm*., 27, 145- 152.

Kurtoğlu, M., 1999, Noniyonik grup içeren yeni oksim bileşiklerinin ve bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 85s.

Kurtoğlu, M. ve Serin, S., 2006, Oksimler; sentezi, reaksiyonları ve metal kompleksleri, *K. S. Ü. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9, 2.

Küçükdumlu, A., 2010, Bazı oksim ve schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *K. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, 190s.

Kwon, K. and Lee, M., 2008, Effect of calixpyrrole on electrochemical properties of Pt electrocatalyst in phosphoric acid electrolyte, *Electrochimica Acta*, 54(2), 513-517.

Ma, S. M., Angelici, R. J., 1980, Novel transition-metal complexes of camphorquinone dioxime ligands, *J. Amer. Chem. Soc*., 19(2), 363.

Macit, M., 1996, Bazı yeni sübstitüe glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve n-(2, 6-dimetilfenil) aminoglioksim ile nikel ve bakırın spektrofotometrik tayini, Doktora Tezi, *Ondokuzmayıs Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 110s.

Macit, M., Batı, H. ve Batı, B., 1998, Synthesis and spektroscopic characterization of four new substituted piperazine-glyoximes and their complexes with some transition metals, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*., 28(5), 833- 841.

Macit, M., Batı, H. and Batı, B., 2000, Synthesis of 4-benzyl-1-piperazineglyoxime and its use in the spectrophotometric determination of Nickel, *Turk J. Chem*., 24, 81-88.

Massolini, G., Kitsos, M., Gandini, C. ve Coccialanza, G., 1989, Fungicidal activity of a series of phenyl-pyridyl ketoxi-mes and their o-acetyl-derivates, *C. A. Pestic. Sci*., 26, 2, 111, 209- 214.

Mathias, G., 1965, *Double Liaison*, 113, 47-51.

Matlin, S. A., Jiang, L. X., Roshdy, S., Zhou, R. H., 1990, Resolution and I dentification of steroid oxime *syn* and *anti* isomers by HPLC, *J. Liquid Chromatography*, 13(17), 3455- 3463.

Menekşe, H., 2012, 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzunun sentezlenmesi, karakterizasyonu ve camsı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenmesiyle yeni bir elektrodun hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 79s.

Meyer, R. J., Erich, E. H. P. and Kotowskı, 1969, Gmelins handbuch der anorganischen chemie, Nickel, *Teil C Lieferung*, 2, 57.

Migrdichian, V., 1957, Organic Synthesis open-chain saturated compounds, *Reinhold Pub. Corp.*, Michigan Univercity, New York, 1822s.

Mitchell, P., 1979*, Science* 206, 1148.

Moller, C. R., 1966, Chemistry of organic compounds, 3rd. Editron, *W. B. Soundres Company*, Philadelphia.

Moore Business Forms Inc., 1978, *Fr. Demande*., C. A.(Vol: 89, 207316r), 2, 353, 525.

Nahed, M., Salem, H., E'., Sayed, L., Haase, W., İskander, M. F., 2005, Metal complexes derived from hydrozoneoxime ligands: II. synthesis, electrospray mass spectra and magnetochemical studies of some Copper(II) complexes derived from p-substituted aroylhydrozone oximes, *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 58, No. 15, 1327- 1344.

Nakamura, A., Konishi, A., Otsuka, S., 1979, Chiral metal complexes Cobalt(II) and some other transition metal complexes of chiral *vic*-dioximate ligands derived from D-camphor and L-β-pinene, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 488- 495.

Ochsner, P. A., 1983, *C. A*., (Vol: 100, 5857c, 1984), Eur. Pat., 85, 352.

Özcan, E., 1985, Yeni *vic*-dioksim türevlerinin sentezi ve bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) klorür tuzları ile verdikleri komplekslerin incelenmesi, Doktora Tezi, *S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Konya, 46s.

Özcan, E., ve Mirzaoğlu, R., 1988, Synthesis of four new substituted aryl-aminoglyoxime and their complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem*., 18, 559.

Özer, M., Kandaz, M., Özkaya, A. R., Bulut, M., Güney, O., 2008, Fluorescent *vic*-dioxime-type ligand and its *mono*- and dinuclear complexes: The preparation, spectroscopy and electrochemistry of its various complexes, *Dyes and Pigments (Elsevier)*, 76, 125-132.

Papafil, M. A., Kleinstein, A., Macovei, A., 1956, The colometric determination of copper with diphenyl-di-o-tolyl-oxsomidine, *Analele Stiint Unv. Al Cuza Lasi, Sect.,* I(N. S.), 2, 241- 250.

Pappoport, Z., Liebmon, J. F., 2009, The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids, *Wiley*, England, 978- 0- 0470- 51261- 6.

Prushan, M. J., 2001, Thioether-oxime complexes of Nickel(II) and Copper(II), Doktora Tezi, *Drexel University*, Philadelphia, ABD, 282s.

Purtaş, F., 2006, Suda çözünebilir yeni *vic*-dioksim ligandı ve bazı metal komplekslerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *K. S. Ü. Fen Bilimleri Ensitüsü*, Kahramanmaraş, 71s.

Fessenden, R. C., Fessenden, J. S., Louge, M. W., 2001, Organik kimya türkçe çeviri, Tahsin Uyar, *Güneş Kitabevi*, Ankara, 488- 506.

Ramadan, A. E. M., El-Mehasseb, I. M., 1997, Synthesis characterization and superoxide dismutase mimetic activity of Ruthenium(III) oxime complexes, *Trans. Met. Chem*., 22, 529- 534.

Rheinboldt, H., Schmitz-Dumont, O., 1925, Über die reaktronsweisen des nitrosylchlorids, *Ann. Chem*., 444, 113.

Rice- Evans , C. A., Miller, N. J., Bolwell, P. G., Bramley, P. M., Pridham, J. B., 1995, The relative activities of plant-derived poliphenolic flavonoids, *Free Radical Research*, 22, 375- 383.

Robinson, C., Eastlick, D., 1989, Process fort he separotron of a mixture of syn and *anti* oxime isomers, *United State Patent Office*, 4, 876- 351.

Rothemund, P., Gage, C. L., 1955, Concerning the structure of acetone pyrrole, *Journal of the American Chemical Society*, 77, 12, 3340- 3342.

Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Kraböcek, S. ve Güner, S., 2004, DNA hydrolysis by homo- and heteronuclear Cu(II)-Ni(II) complexes of two diester ligands, *Monatsh. Für. Chem*., 135, 1023- 1031.

Schrauzer, G. N., Windgassen, R. J., 1987, On hydroxyalklycobaltoximes and their mechonism of acomomide dependent diol dehdrase, *J. Chem. Soc.,* 89, 143- 147.

Searle, R. J. G., Haddock, E. ve Hopwood, W. J., 1971*, British Patent GB 1207788, C. A*. (Vol. 74, 42185).

Serin, S., 1983, 1, 3-difenil-2-thioksa-4, 5-bis(hidroksiimino 1, 2, 4, 5-tetrahidro imidazol eldesi, geometrik izomerleri ve bazı tranzisyon metalleri ile kompleks formasyonları, Doktora Tezi, *KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, 89s.

Serin, 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., 1996, Anion binding: Self-assembly of polypyrrolic macrocycles, *Angewandte Chemie- International Edition in English*, 35, 2782- 85.

Sikder, A. K., Pandey, K. S., Jaiswal, D. K., Dube, S. N., Kumar, D. Husain, K., Bhattachorya, R. ve Das Gupta, S., 1992, The 3, 3'-bis-pyridinium *mono*-oximes as antidotes against organophosphorous intoxication, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 44, 12, 1038- 1040.

Singh, R. B., Garg, B. S., Singh, R. P., 1979, Oximes as spectrophotometric reagents-a review, *Tetrahedron*, 26, 425- 44.

Smith, P. A. S., 1996, The chemistry of open chain organic nitrogen compounds, *W. A. Benjamin*, New York, vol II, 19- 68p.

Steinkopf und Jurgens, B., 1911, Aliphatic nitro compounds, X, Hydroxylamyl chlorides, *J. Pract. Chem*., 83(2), 453- 460.

Szymanowski, J. and Prochaska, K., 1988, Interfacial activity of model 2-hydroxy-5-alkylbenzophenoneoximes and their intermediates, *J. Collid and Interface Science,* 123(2), 456- 65p.

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.

Şaki, N., Akkaya, E., 2005, Synthesis p-nitrophenolate complexation and competitive anion signaling of novel calixpyrrole dimer, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 53(3-4), 269-273.

Şekerci, M., 1999, Synthesis and complexation of new unsymmetrical 1, 2-dihydroxyimino-3, 7-diaza-8-pheny-loctane, *Synt. React. Inorg. Met. -Org. Chem*., 29(3), 487- 497.

Tan., N., Bekaroğlu, Ö., 1983, Synthesis of some organometalic compounds of 1, 2-acenphthylenedionedioxime and comparison with B_{12} model compounds, *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem*., 13(6), 667.

Taner, B., 2010, Kaliks[4]pirol taşıyan *vic*-dioksim ligandlarının ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, elektrokimyasal ve spektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 194s.

Taş, M., 1997, Bazı yeni oksim ligandları ile Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinin sentezi ve yapılarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Samsun, 48s.

Taş, E., Ulusoy, M., Güler, M., 2004, Synthesis, characterization and redox properties of a new *vic*-dioxime and its transition metal complexes, *Transition Metal Chemistry*, 29, 180-184.

Toyoda, T., Nohara, I., Miyasaka, M. ve Dezuki, H., 1993, *Jpn. Kokai Tokyo Koho J. P., C. A.,* 118, 05, 09, 493.

Turner, B., Botoshonsky, M., Eichen, Y., 1998, Extended calixpyrroles *meso*-substituted calix[6]pyrroles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 18, 2475- 2478.

Uçan, H. I. and Mirzaoğlu, R., 1990, Synthesis and complexes formation of six new unsymmetrical *vic*-dioximes, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*., 20, 437- 449.

Ulusal, F., 2013, Yeni florlu *vic*-dioksim türevi metal komplekslerin sentezi ve süperkritik karbondioksit çözücü ortamında depozisyon işlemlerinde kullanılabilirliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 118s.

Ungnade, H. E., Kissinger, L. W., Narath, A. and Barham, D.C., 1963, The structure of amidoximes II. oxamidoxime, *J. Org., Chem*., 28, 134.

Unterhalt, B. ve Ghori, M. Z., 1980, Oximes as artifical sweeteners, *Zeitschrift fur lebensmittel-untersuchung und-forschung*, 170, 1, 34- 35.

Yılmaz, F., 2007, Fenoksifenilglioksim ve bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 78s.

Yılmaz, S., 2011, *vic*-Dioksim türevi metal kompleks sentezleri ve karbon nanotüp üzerinde metalik depozisyon işleminde kullanılabilirlerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 80s.

Zhang, X., Wang, Y. ve Xin, F., 2006, Coke deposition and characterization on Titanium silicalite-1-catalyst in cyclohexanone ammoximation, *Applied Catalysis A. General*, 307, 222- 230.

Zirngibl, L., 1983, Fifteen years of structural modifications in the field of antifungol monocyclic 1-substituted 1H-azoles, *Progress in drug research*, 27, 253.

Wagner, R. B., Zook, H. D., 1953, Synthetic organic chemistry, *John Wiley and Sons Inc.,* New York, 887s.

Weiland, H., 1907, Über acethydroxamsaurechlorid*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* 40, 1667.

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

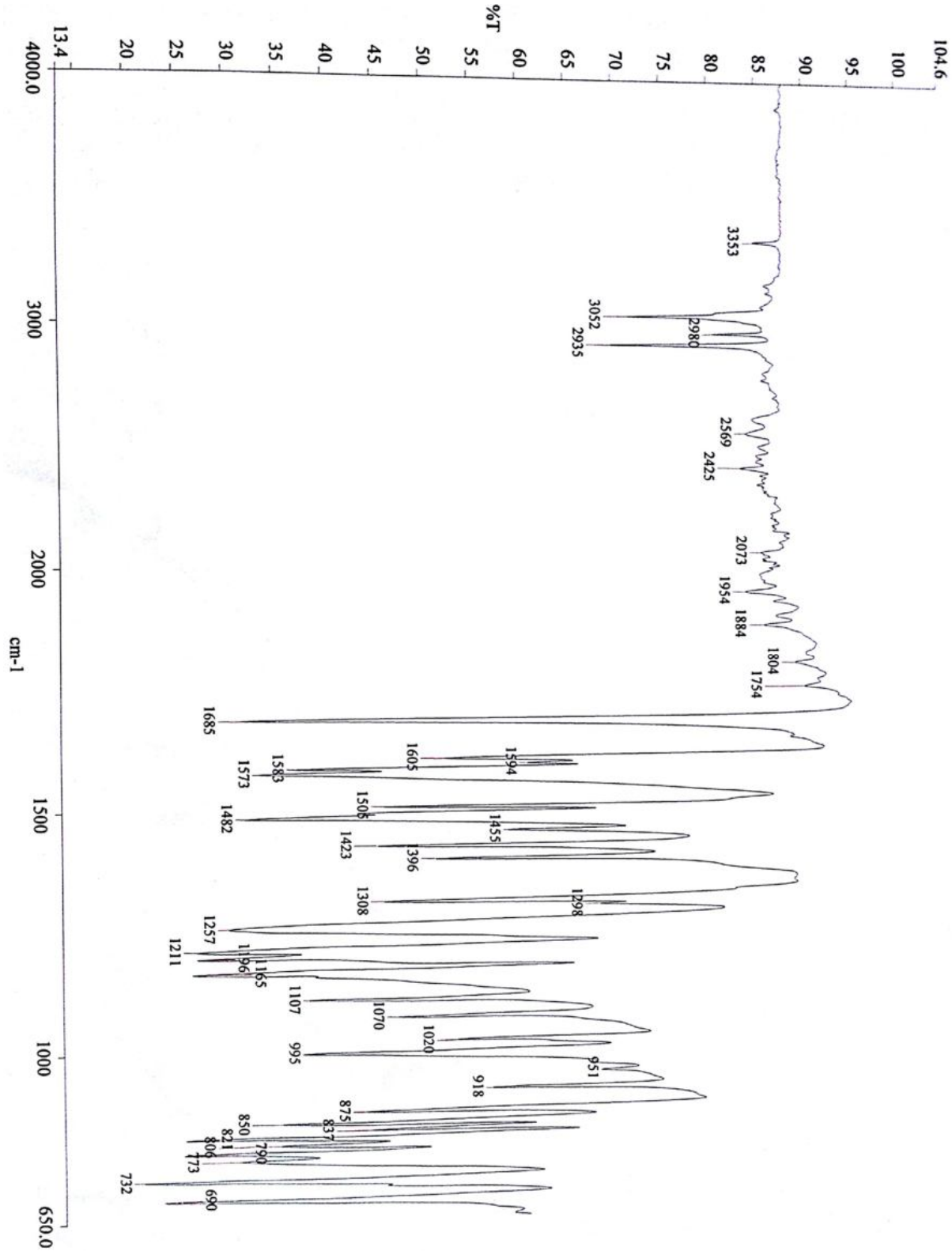
Werner,A., 1980, Ueber zwei stereochemish isomere derivate des furfuraldoxims, *Chem. Ber*., 23, 2336- 39.

Wolkert, W. A., Hoffman, T. J., 1999, Theraputic radiopharmaceuticals, *Chem. Rev*., 99, 2269.

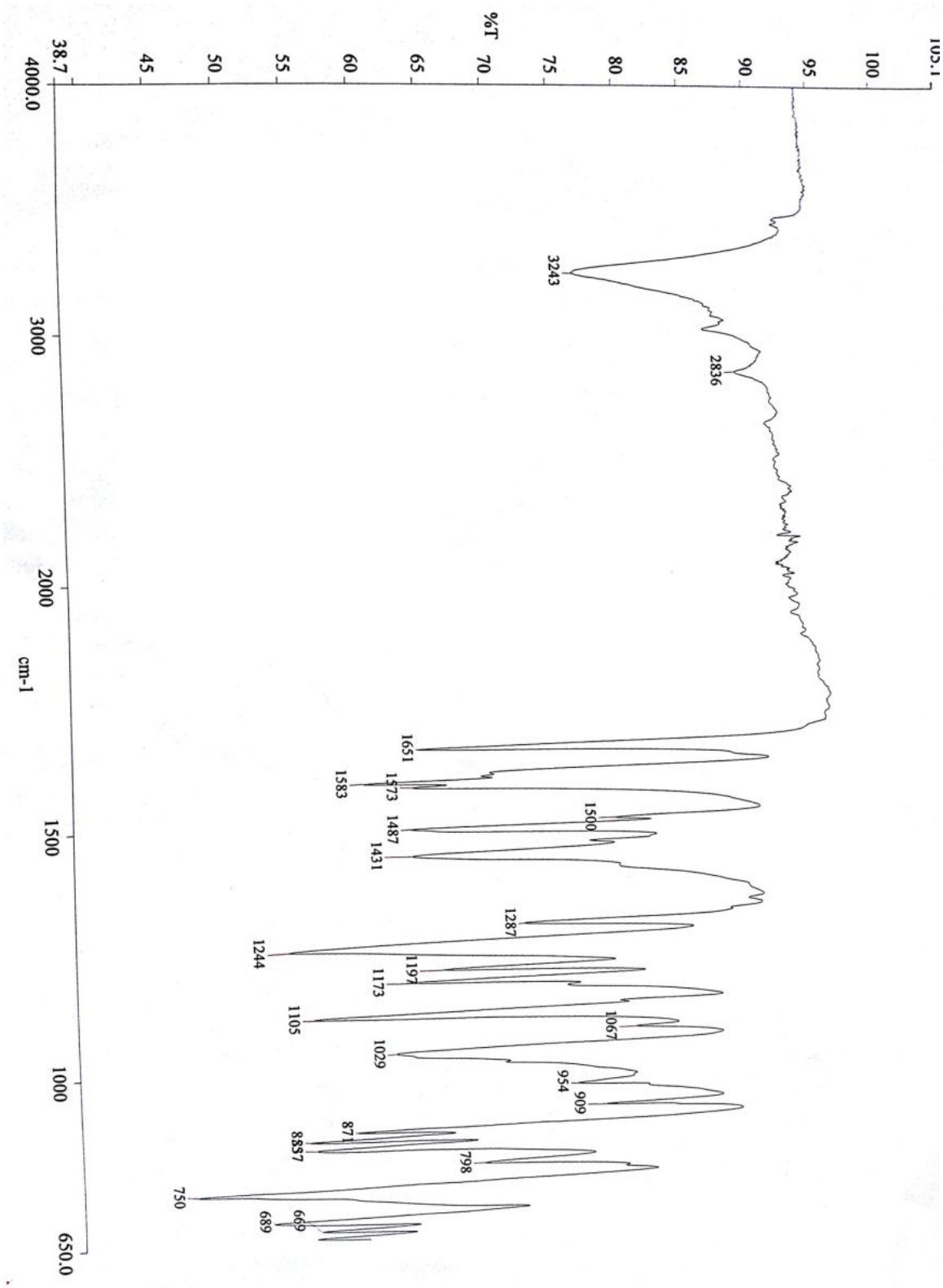
Woodward, R. B., Bauer, V. J., Clive, D. L. J., Dolphin, D., Paine, J. B., Harris, F. L., King, M. M., Loder, J., Wang, S.W.C., 1983, Sapphyrins- novel aromatic pentapyrrolic macrocycles, *Journal of the American Chemical Society*, 105(21), 6429-6436.

EKLER

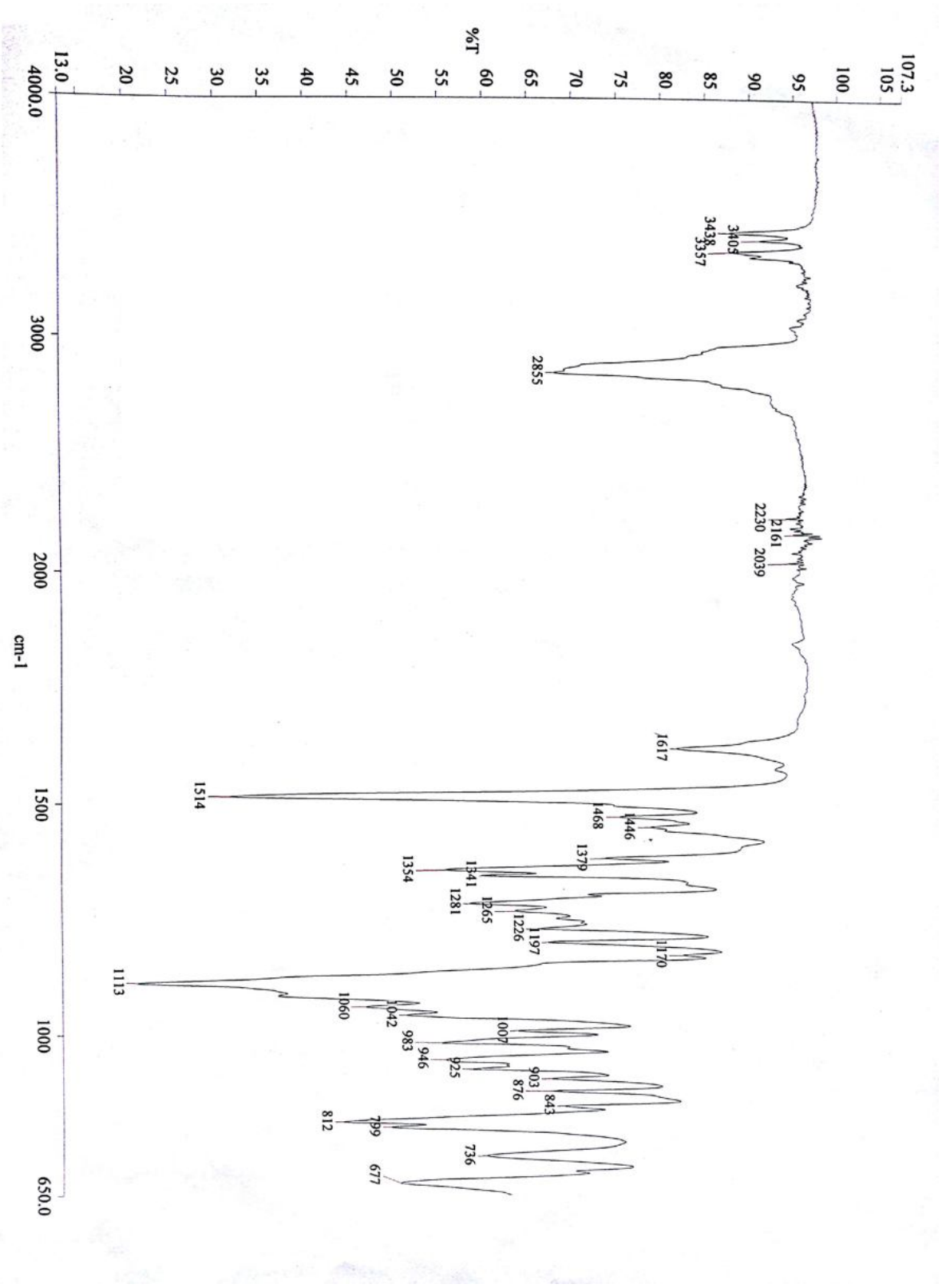
EK-1 (3) numaralı bileşiğin IR spektrumu



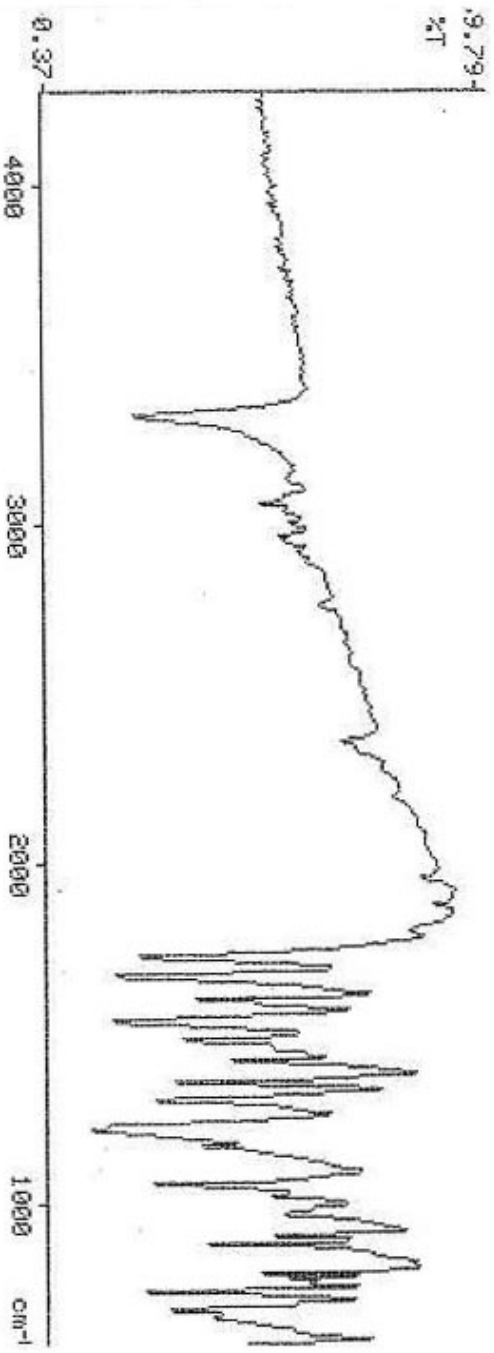
EK-2 (4) numaralı bileşiğin IR spektrumu



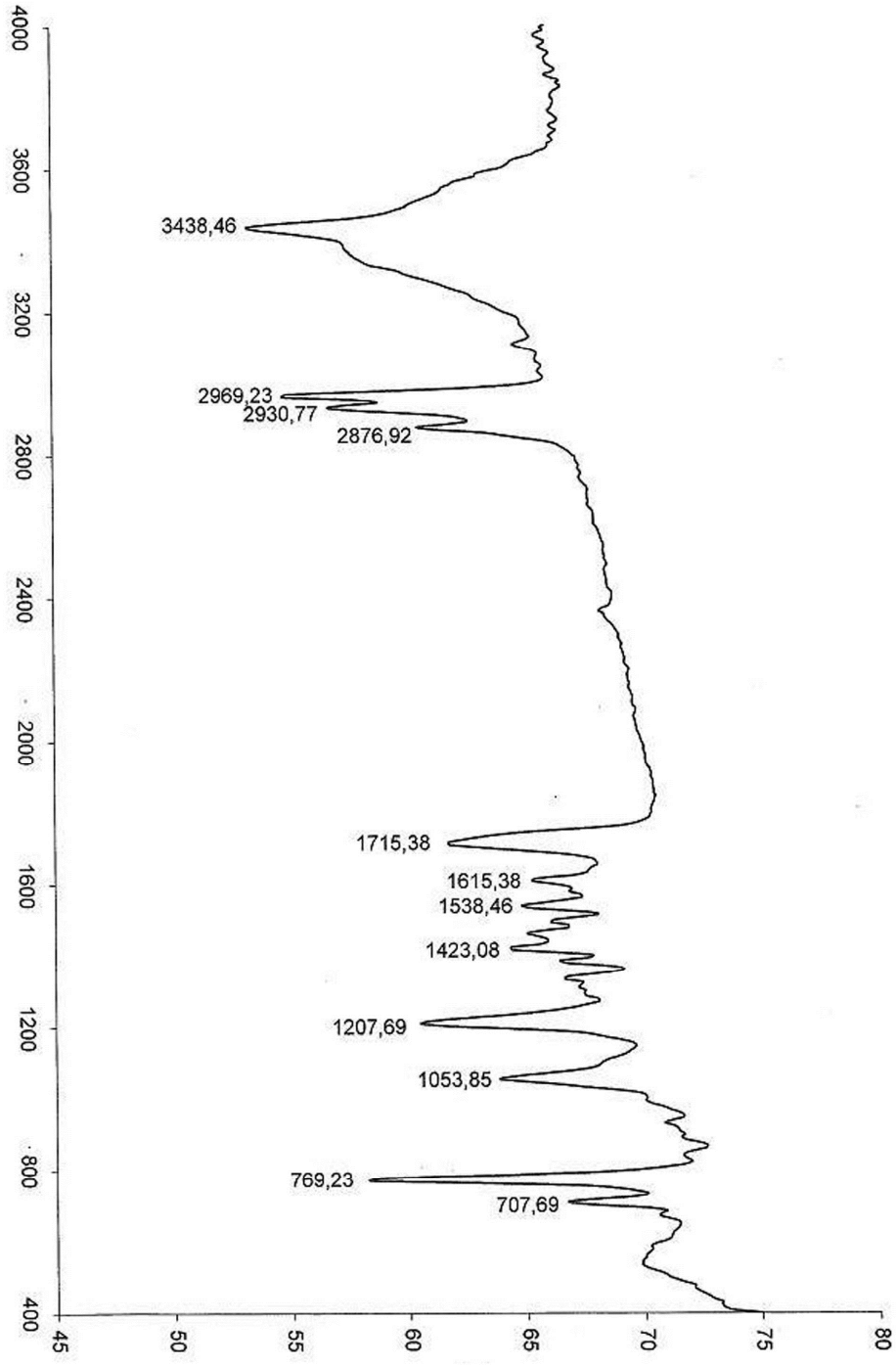
EK-3 (5) numaralı bileşiğin IR spektrumu



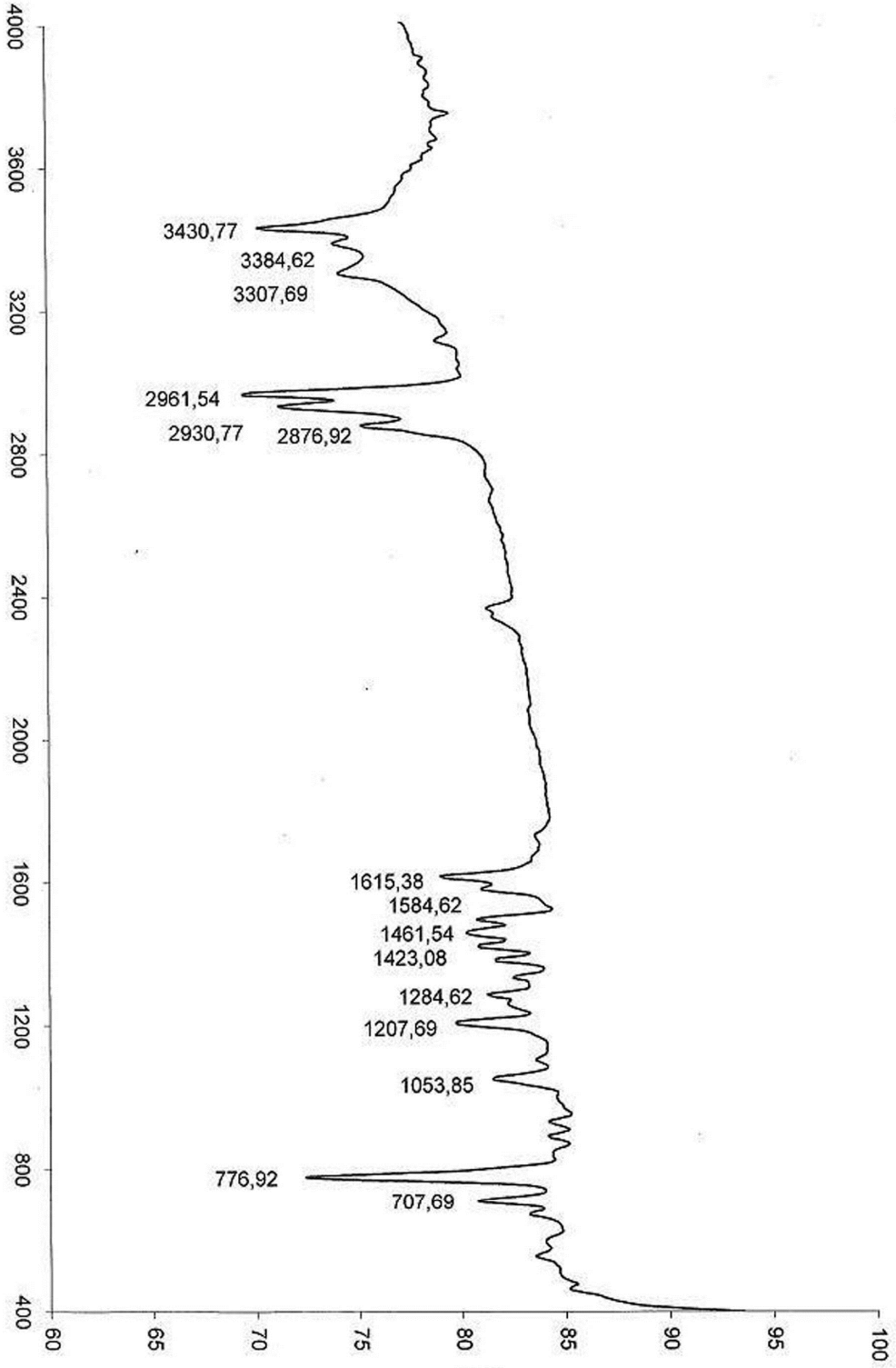
EK-4 (6) numaralı bileşiğin IR spektrumu



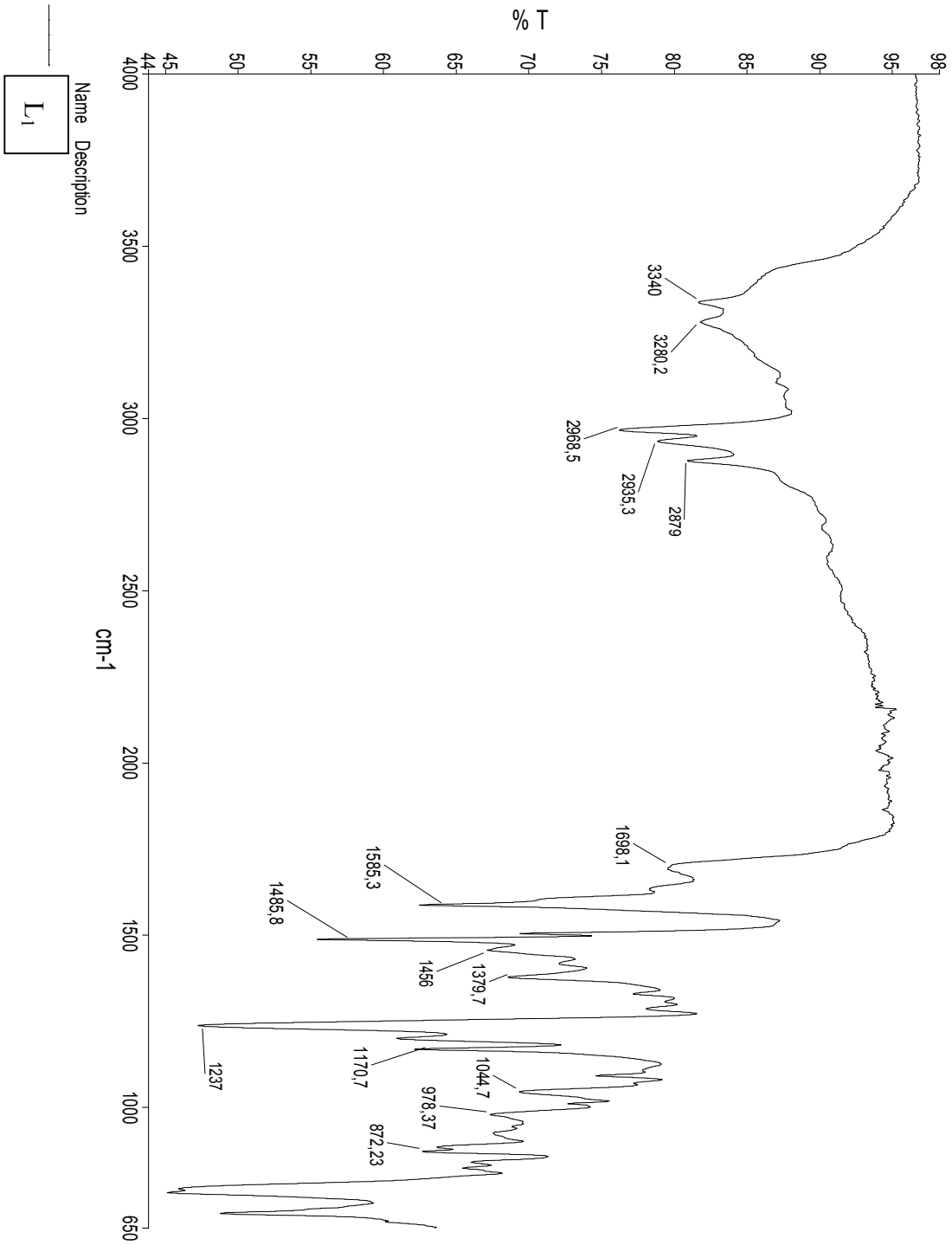
EK-5 (7) numaralı bileşiğin IR spektrumu



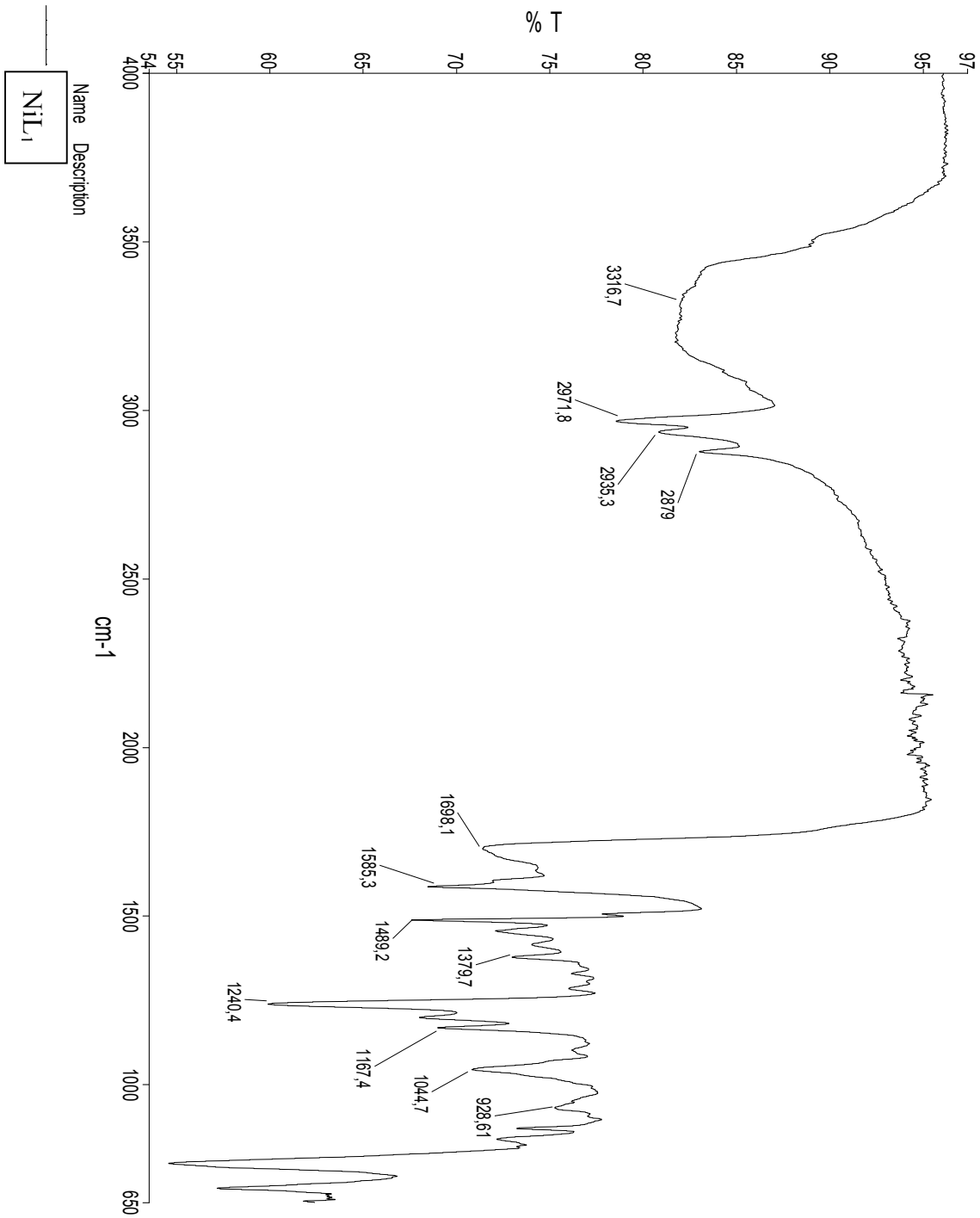
EK-6 (8) numaralı bileşiğin IR spektrumu



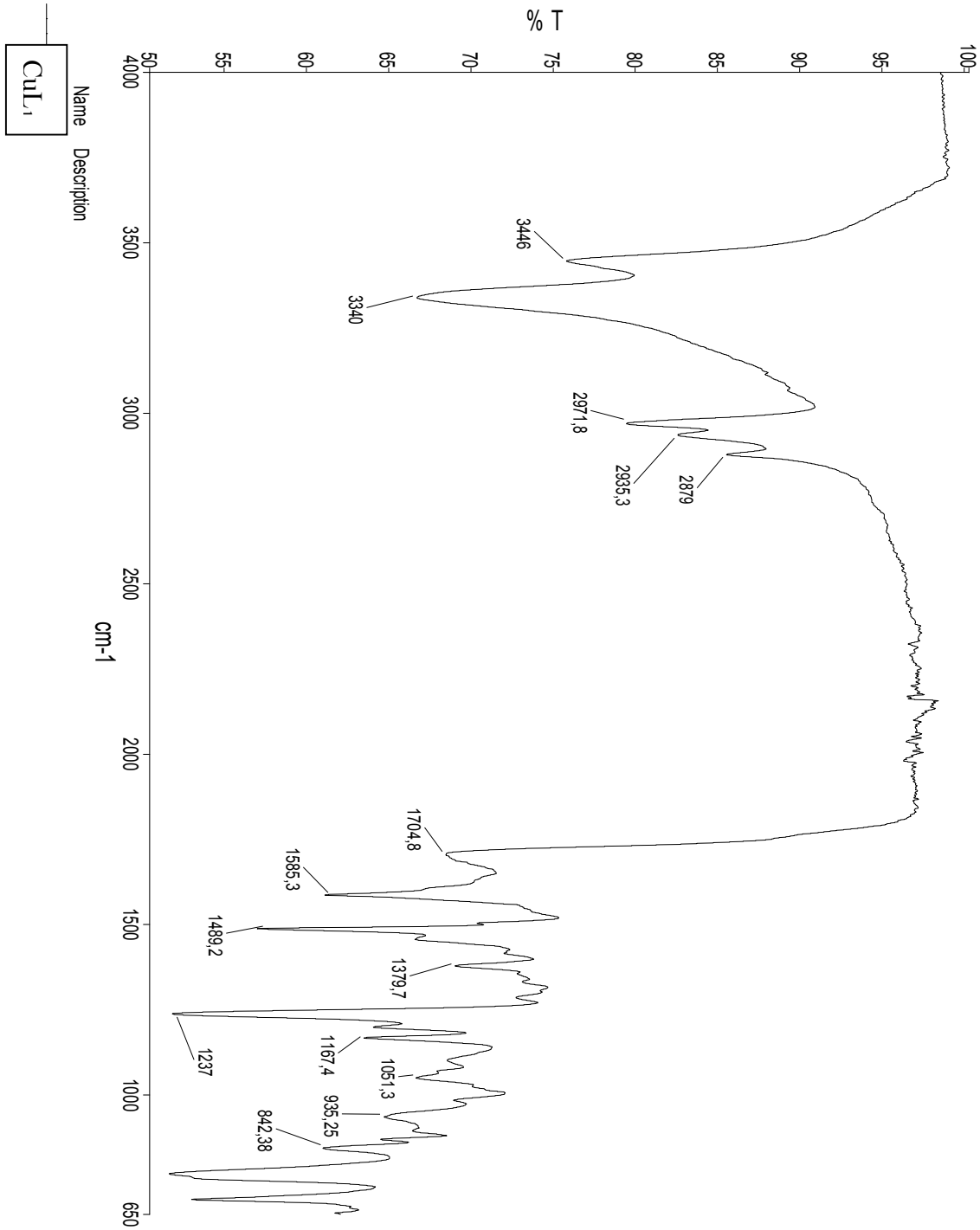
EK-7 (9) numaralı bileşiğin IR spektrumu



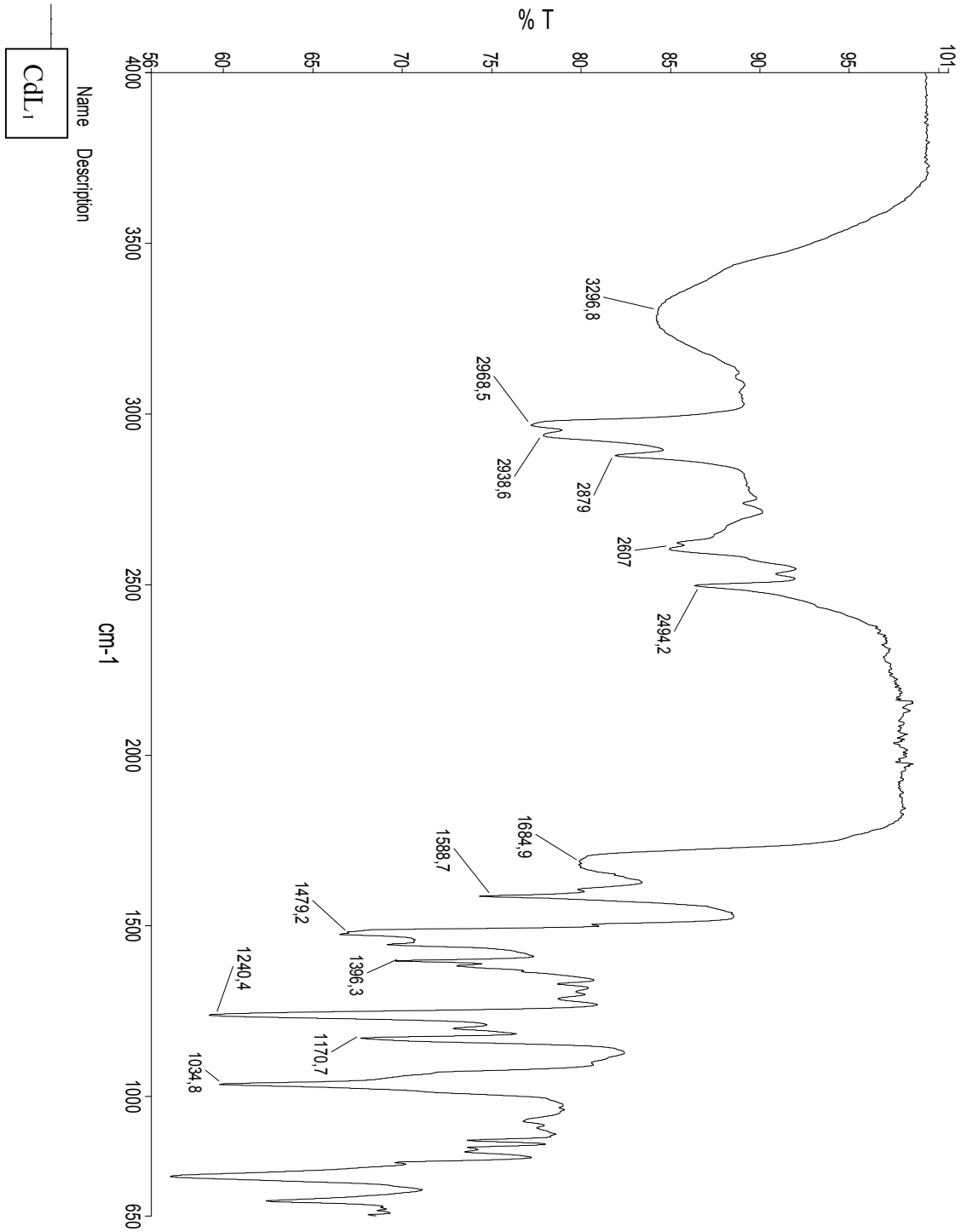
EK-8 (10) numaralı bileşiğin IR spektrumu



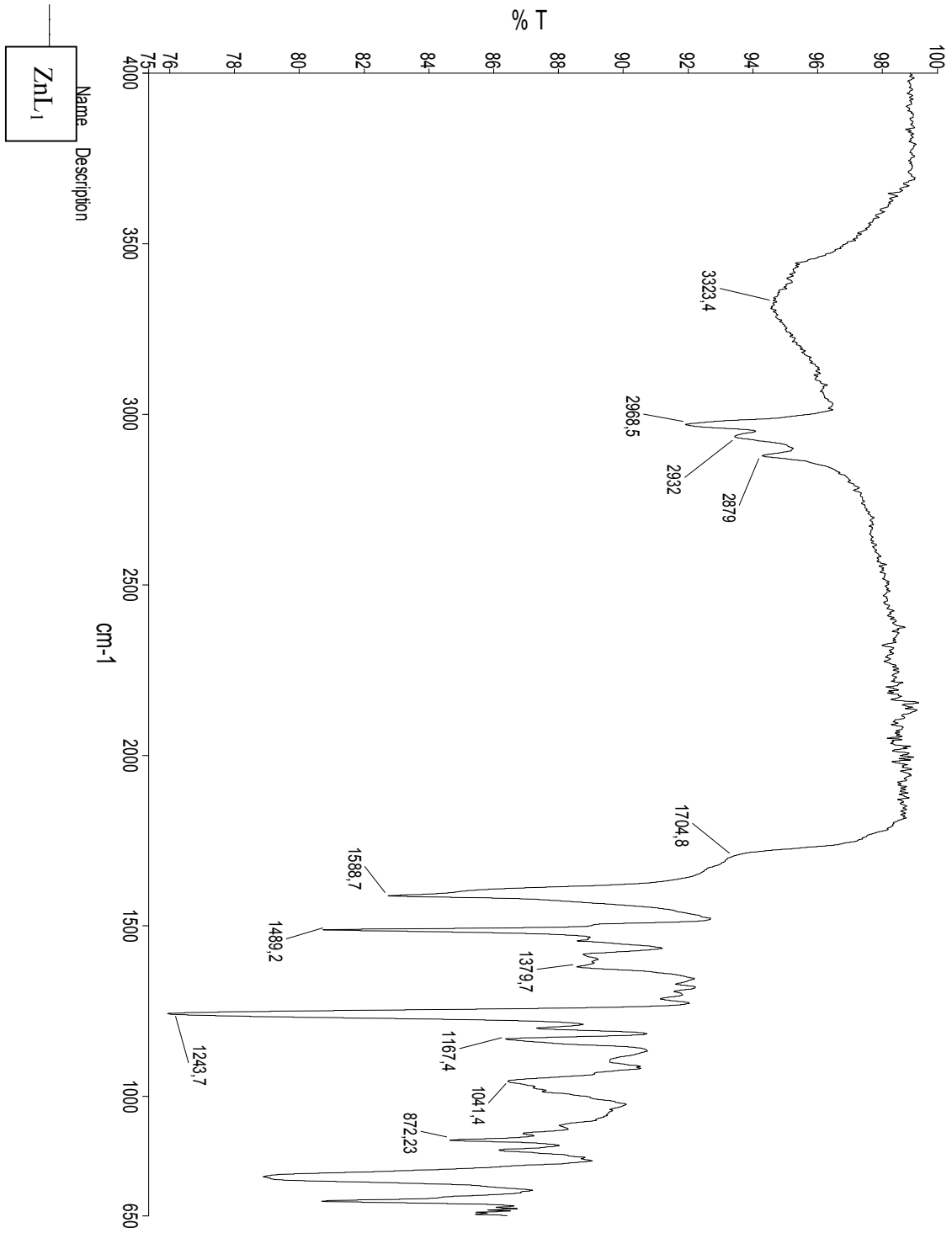
EK-9 (11) numaralı bileşiğin IR spektrumu



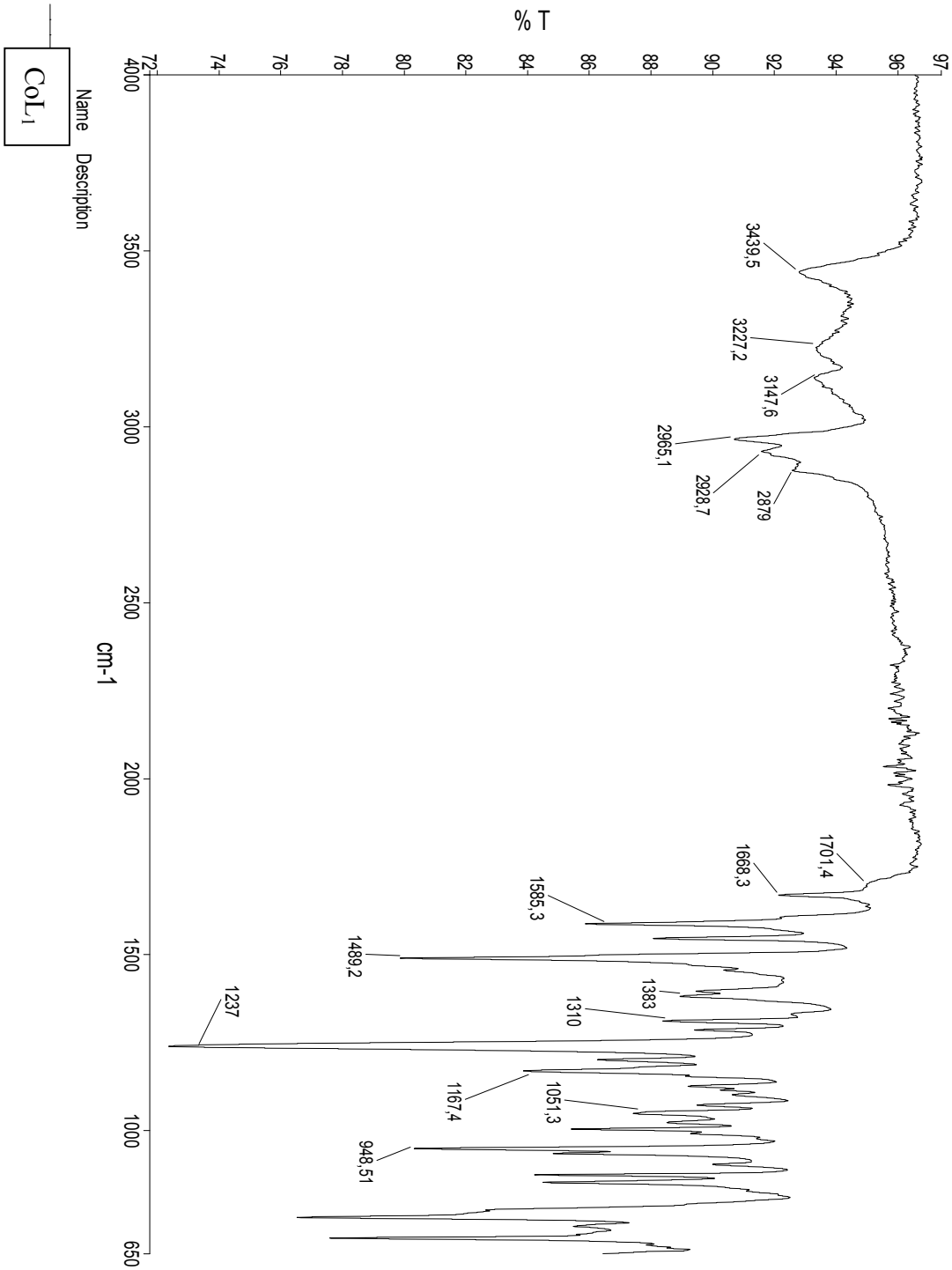
EK-10 (12) numaralı bileşiğin IR spektrumu



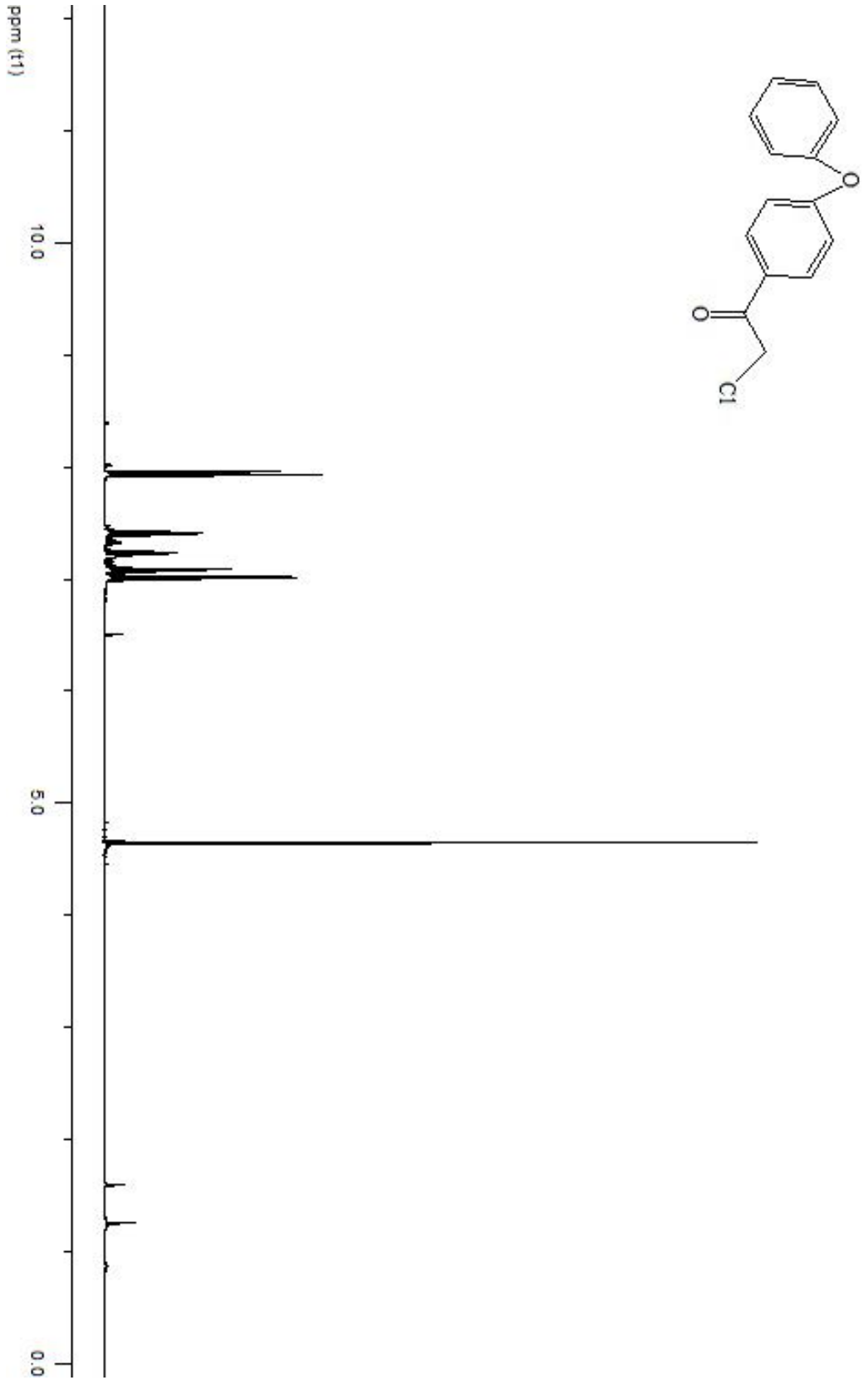
EK-11 (13) numaralı bileşiğin IR spektrumu



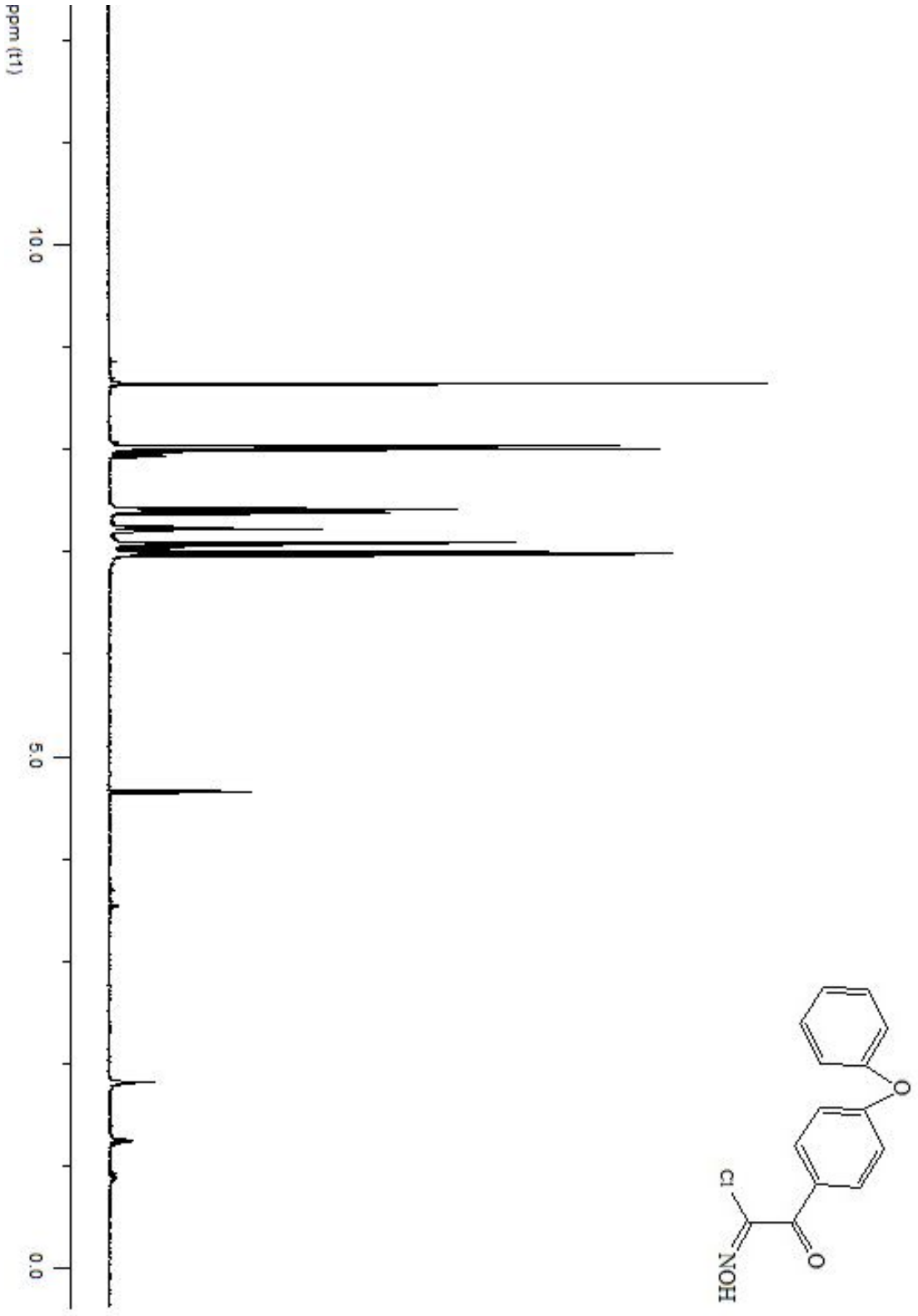
EK-12 (14) numaralı bileşiğin IR spektrumu



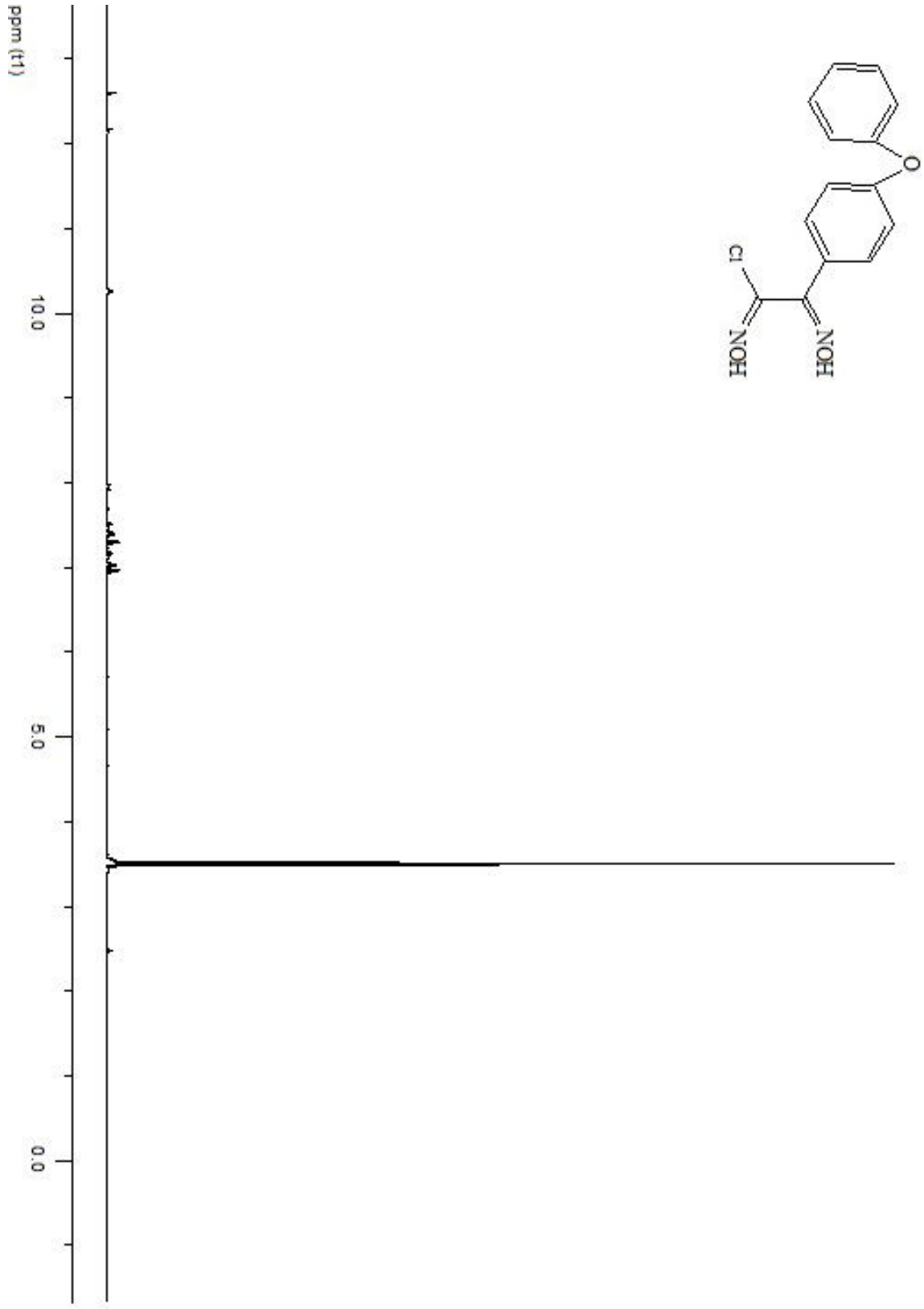
EK-13 (3) numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



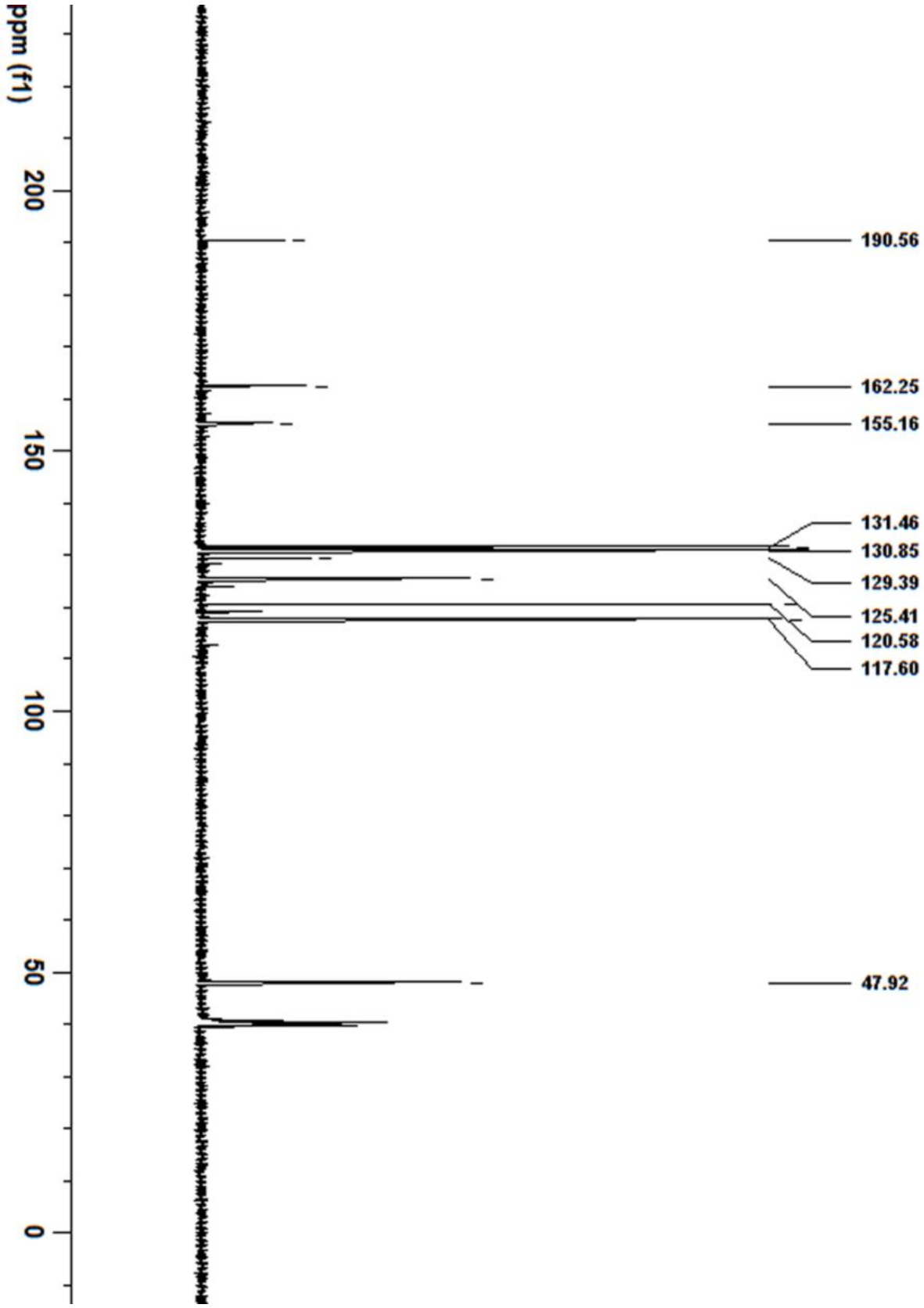
EK-14 (4) numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



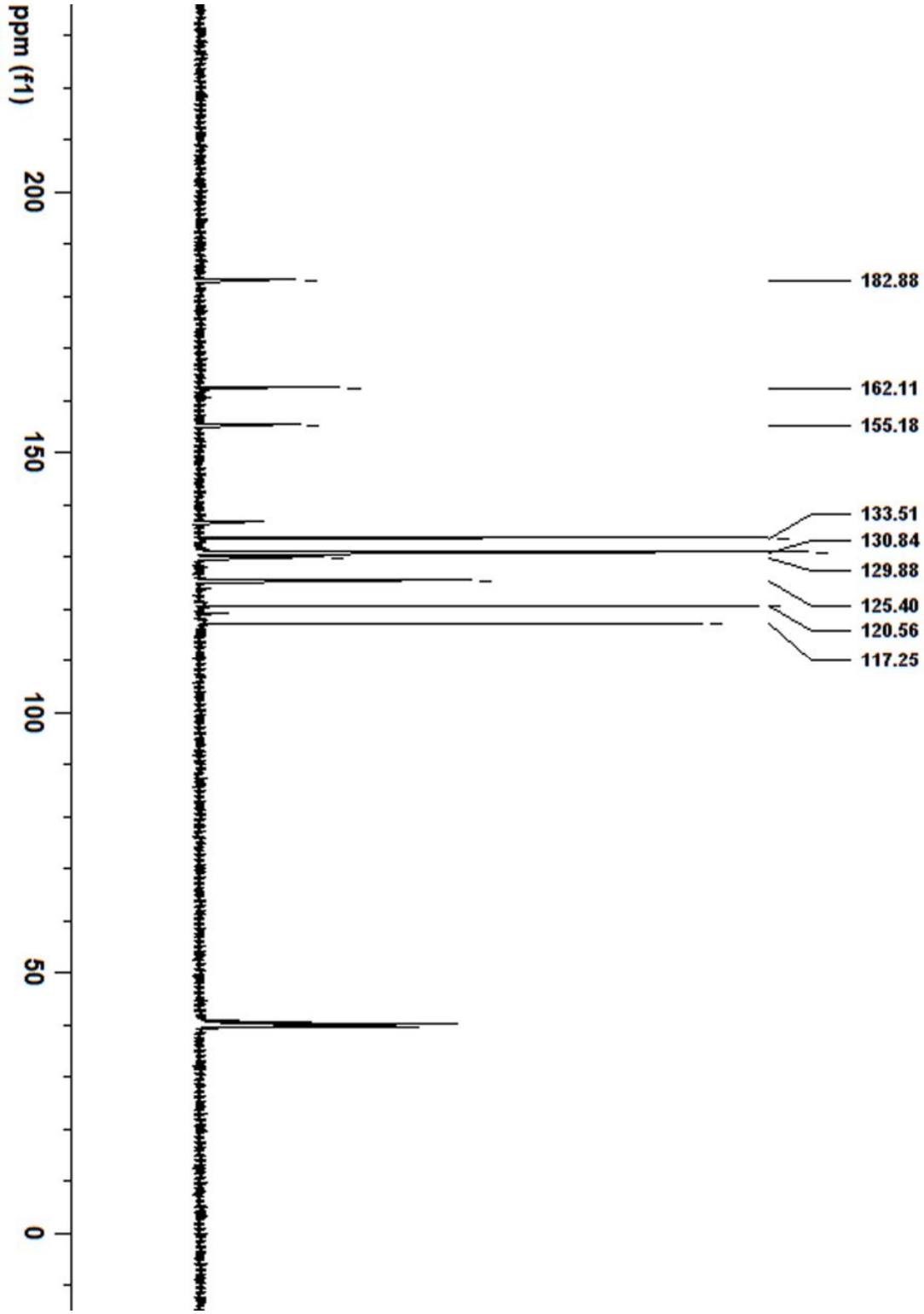
EK-15 (5) numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



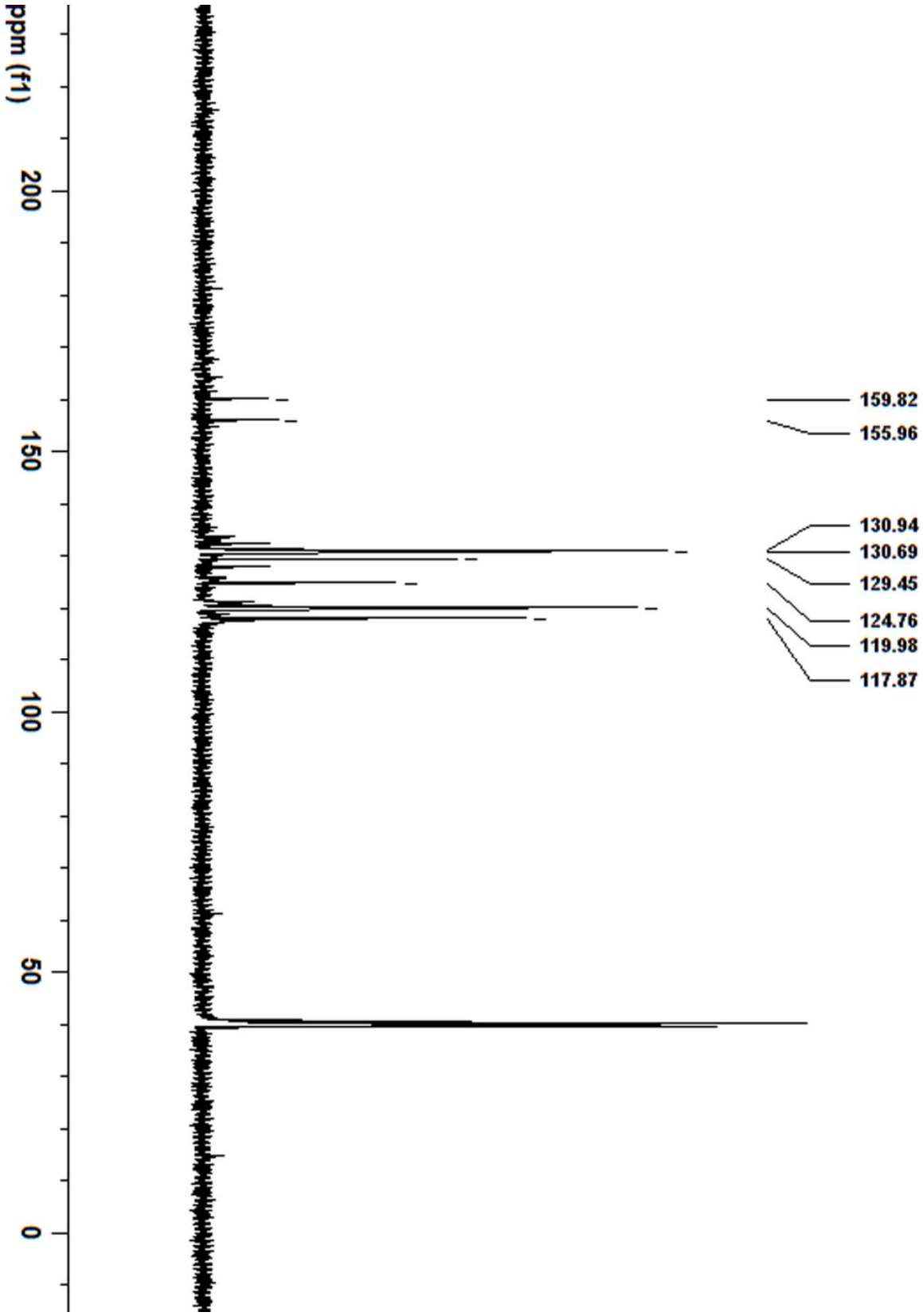
EK-16 (3) numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumu



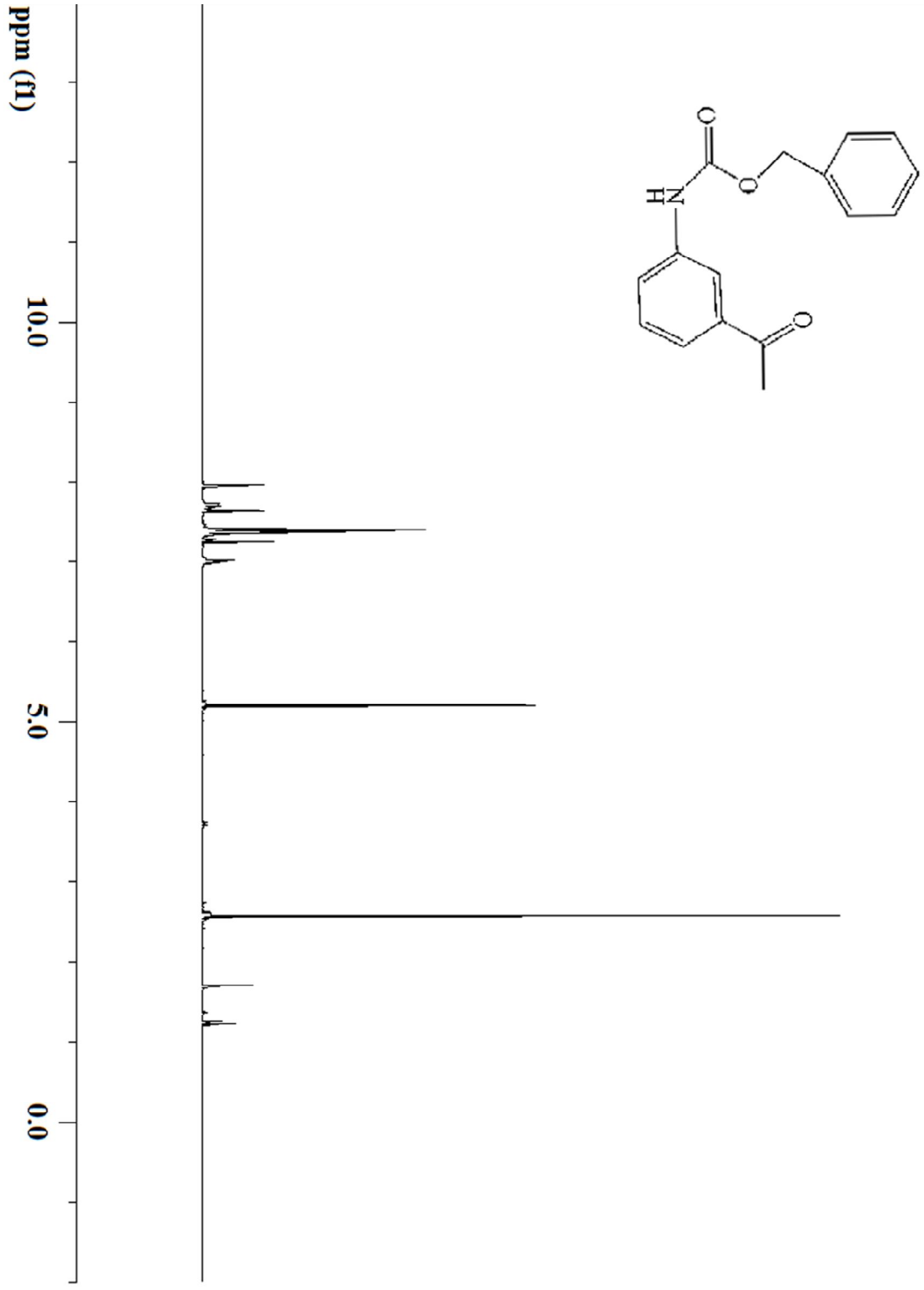
EK-17 (4) numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumu



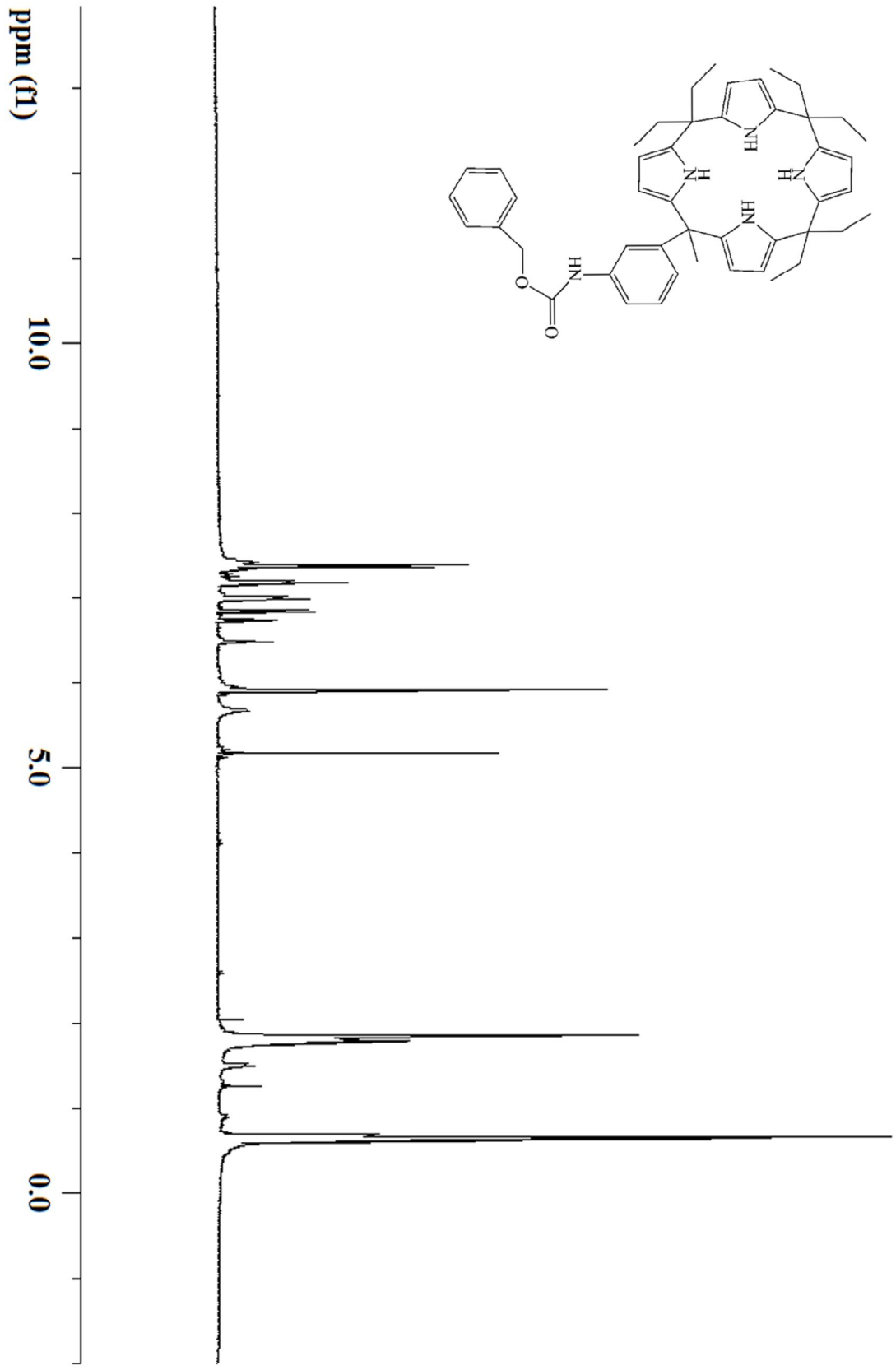
EK-18 (5) numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumu



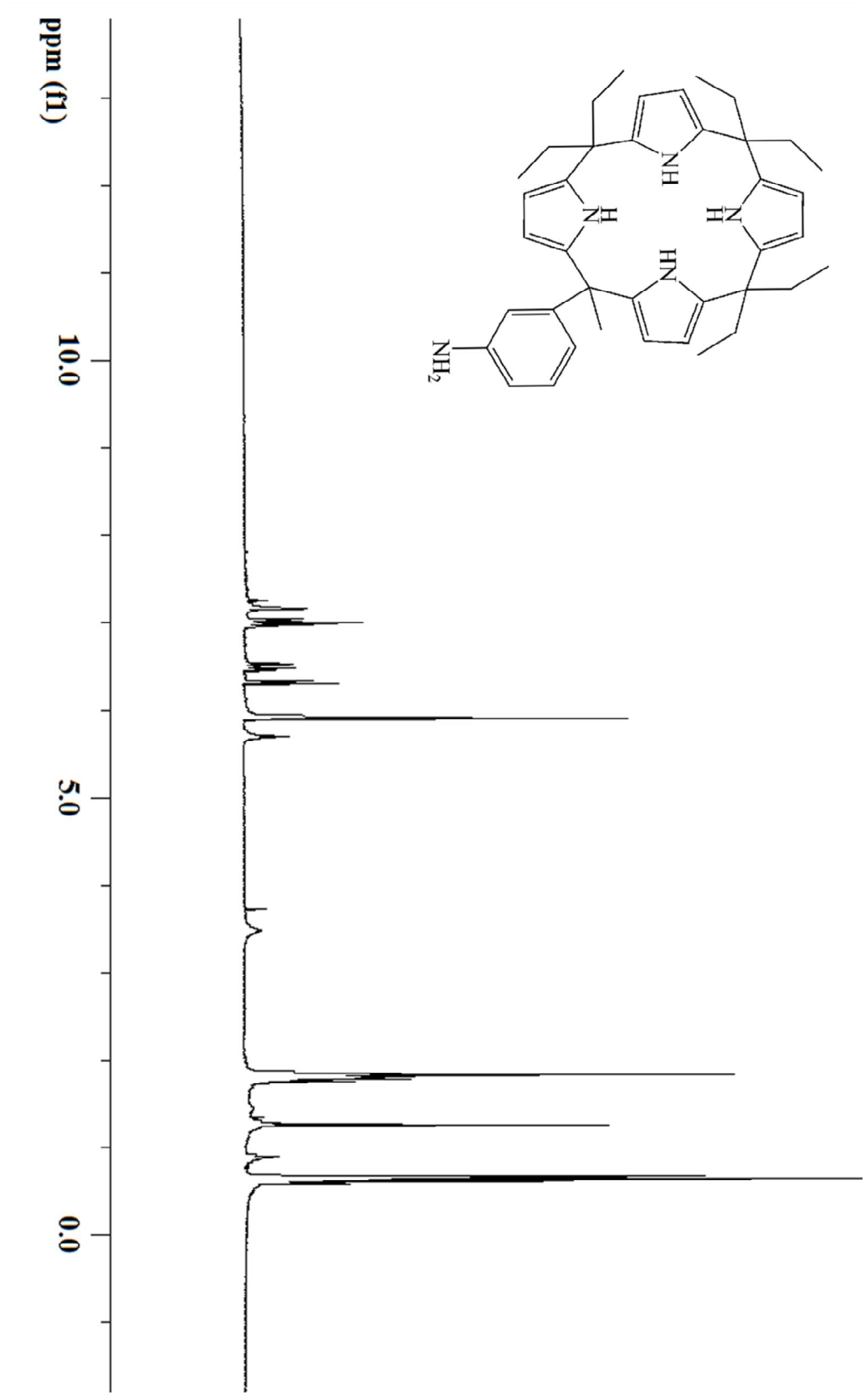
EK-19 (6) numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



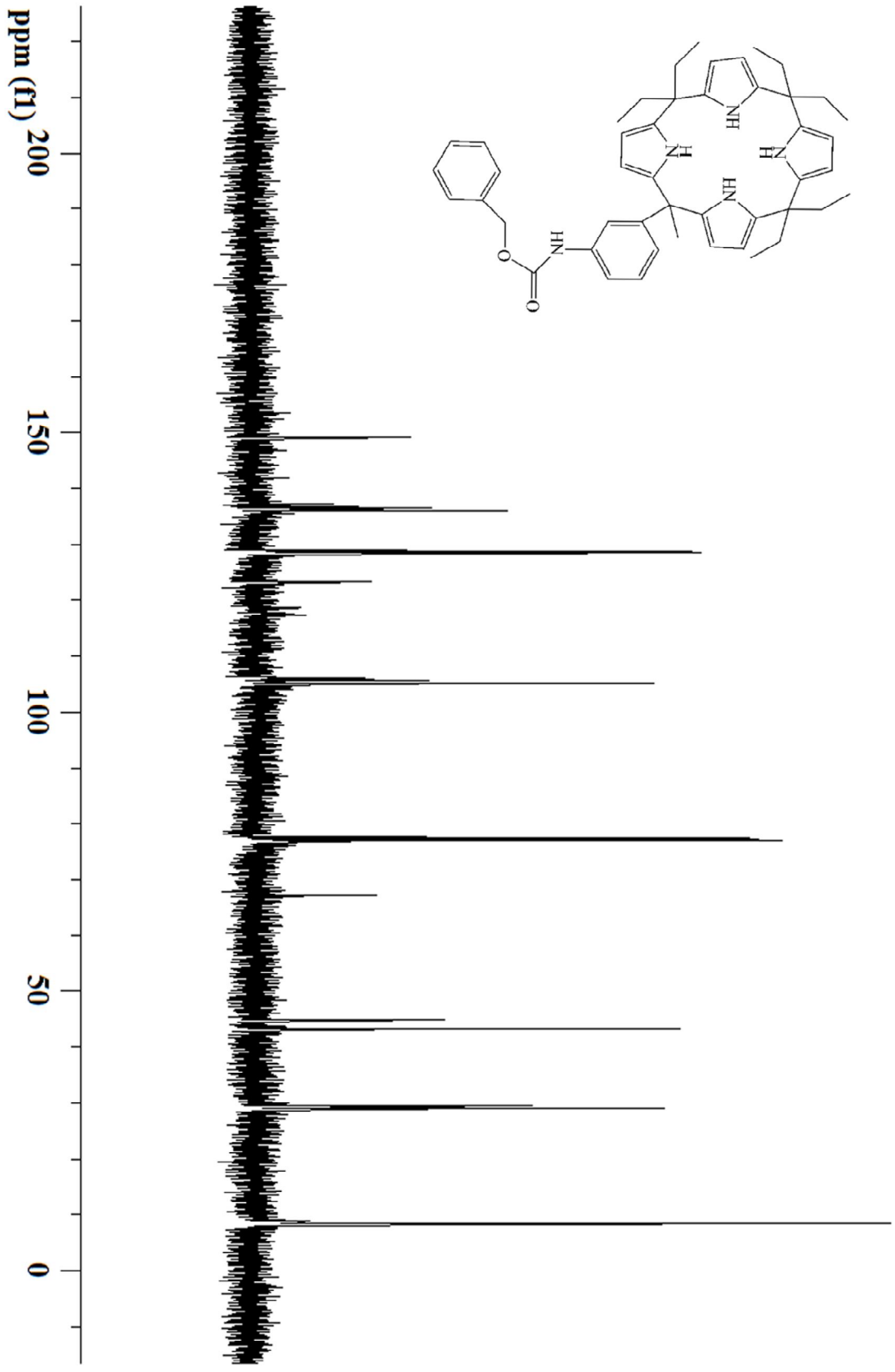
EK-20 (7) numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



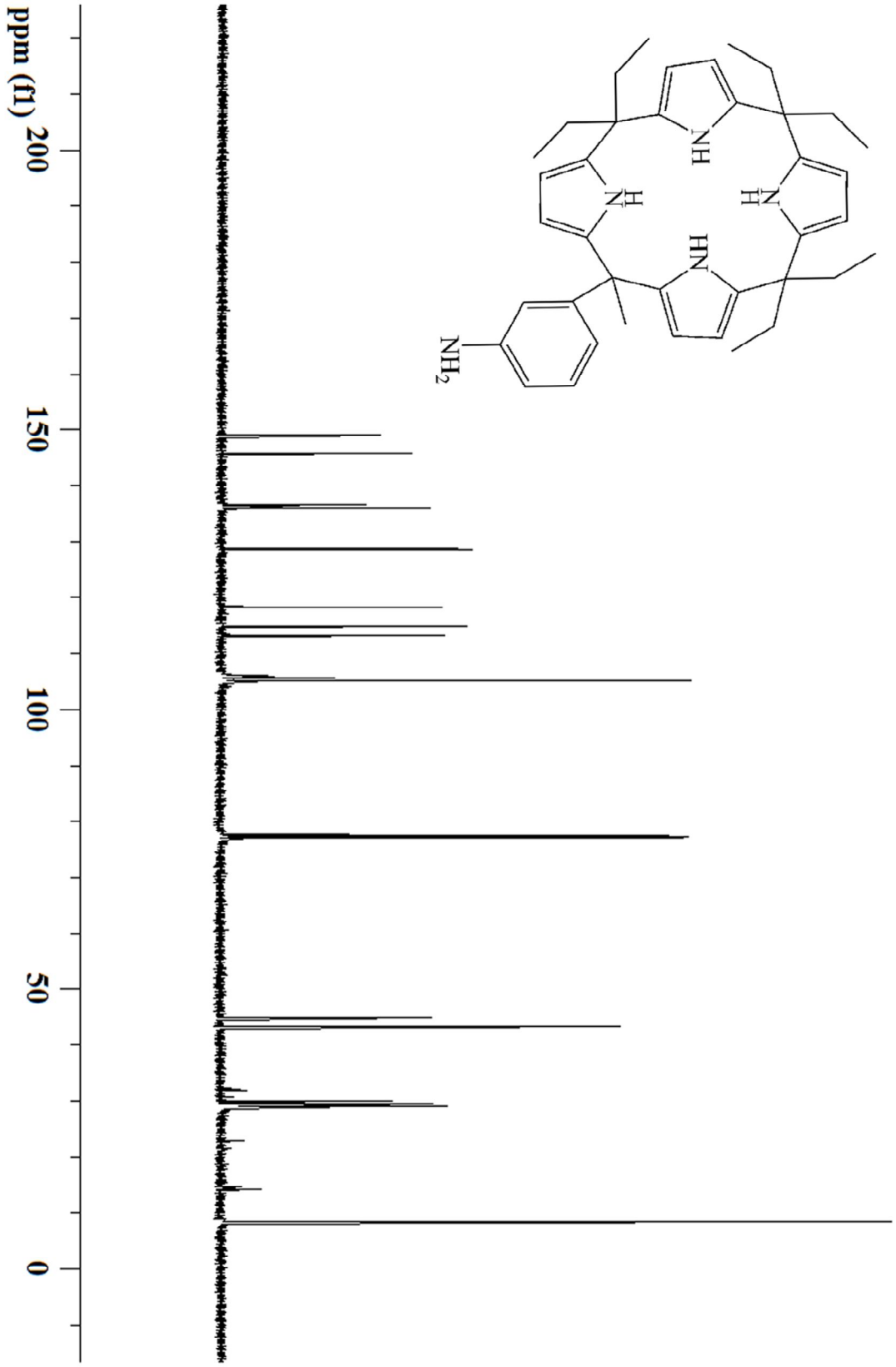
EK-21 (8) numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



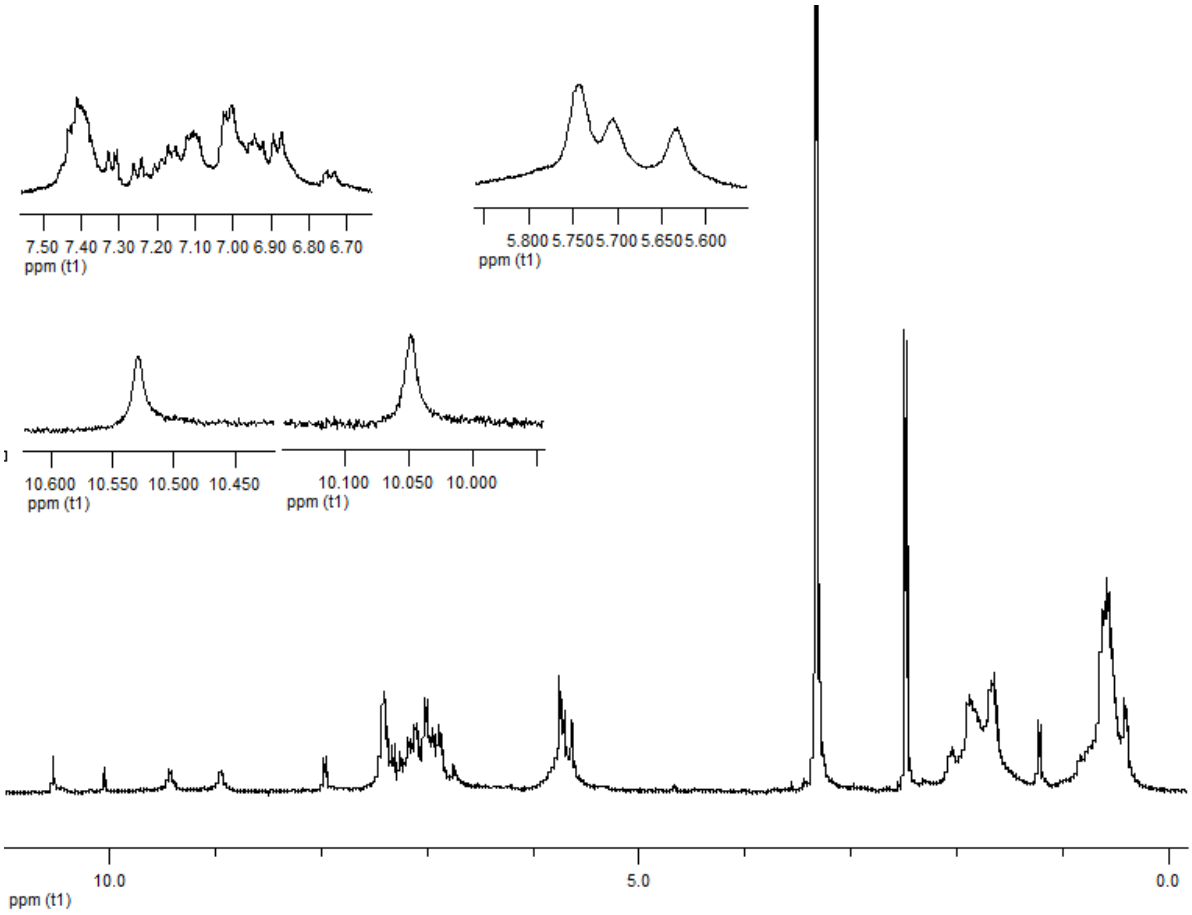
EK-22 (7) numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumu



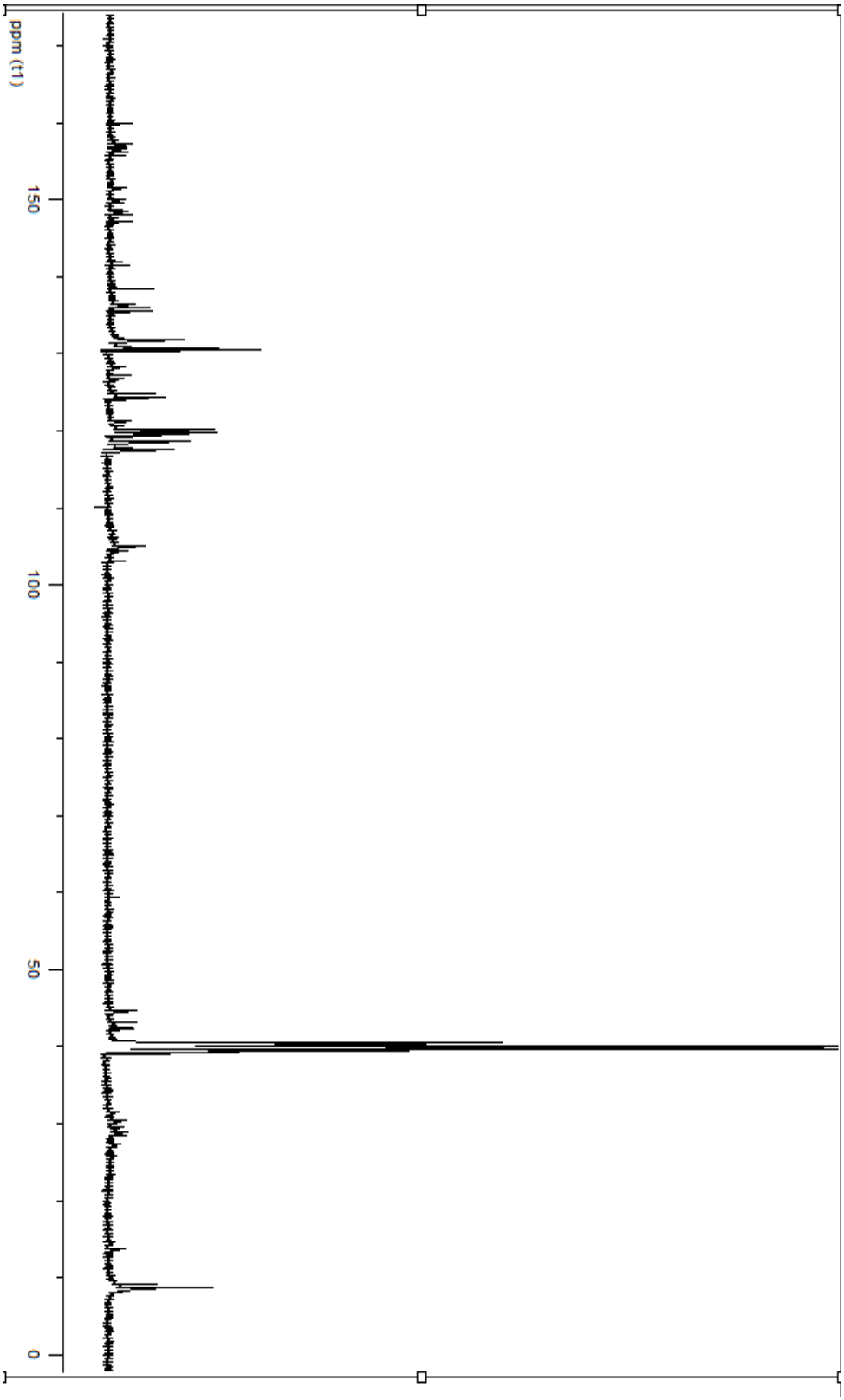
EK-23 (8) numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumu



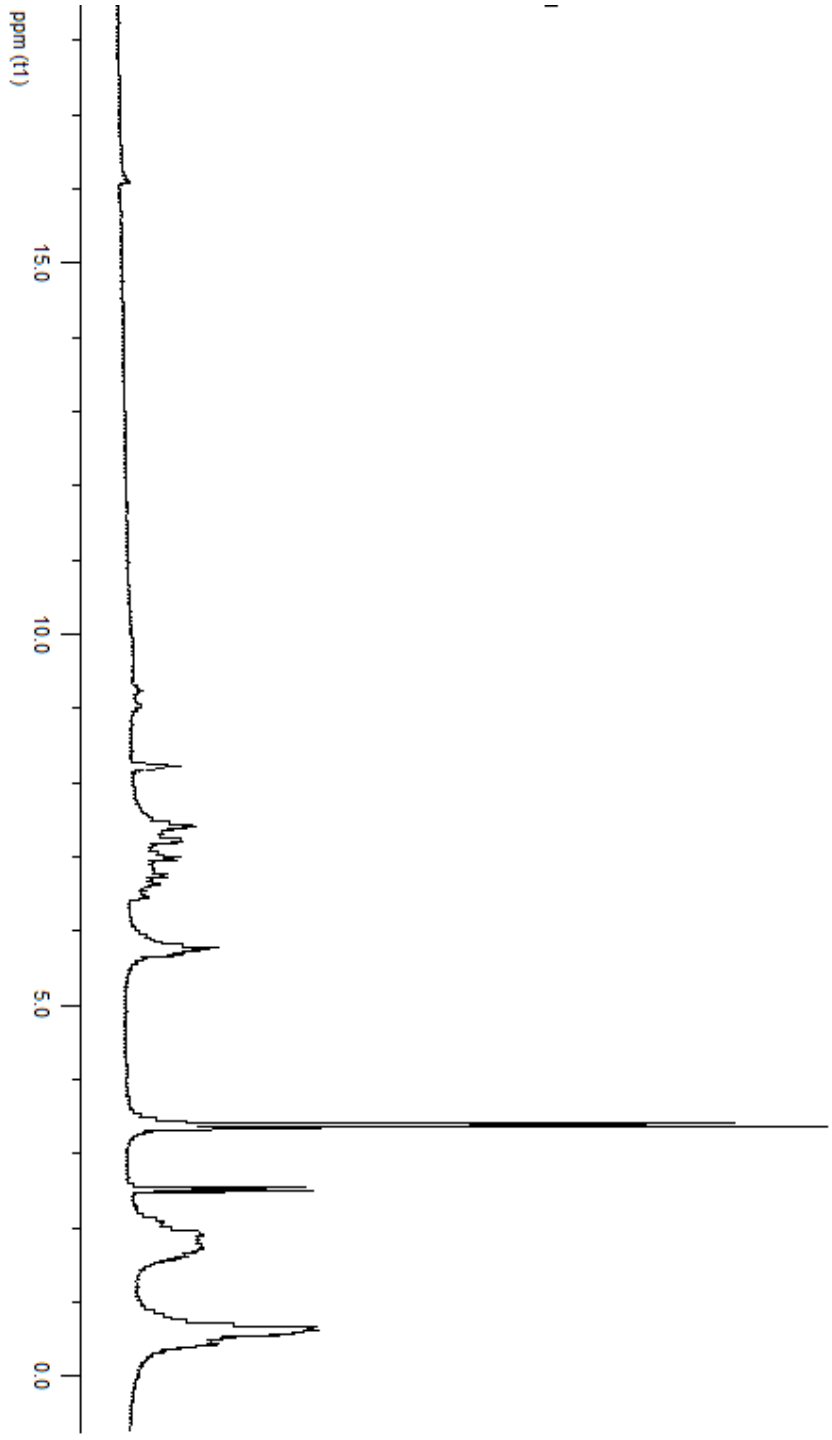
EK-24 (9) numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



EK-25 (9) numaralı bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumu



EK-26 (10) numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burcu Dilyüz KARAMAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Cihanbeyli- 05/05/1989
Telefon : 05545535642
Faks :
e-mail : bdk_89@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Cihanbeyli Lisesi, Cihanbeyli, KONYA	2006
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	------

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2013	Panplast Sulama Tarım San. ve Tic. A.Ş.	Kalite Kontrol Sorumlusu
2015	Argetest Cevher Zenginleştirme, Ar-Ge ve Analiz Hizmetleri	Kimyager

UZMANLIK ALANI:

Dioksim ve tetraoksimlerin eldesi ve özellikleri

YAYINLAR:

New supramolecular compounds: the complexes of nickel(II), copper(II), cobalt(II), cadmium(II) and zinc(II) with *anti*-[N-(4-aminophenyl)aza-15-crown-5]-4-(phenoxy)phenylglyoximeligand- J. Incl. Phenom Macrocycl Chem. - 20 Mart 2015 (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır)