

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKROSİKLIK SÜBSTİTÜE OKSİM SENTEZİ  
VE  
POLİNÜKLEER KOMPLEKS HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nida KILIÇ**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ**

**Haziran 2010**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKROSİKLIK SÜBSTİTÜE OKSİM SENTEZİ  
VE  
POLİNÜKLEER KOMPLEKS HAZIRLANMASI

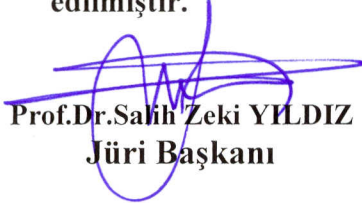
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nida KILIÇ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 07 / 06 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ  
Jüri Başkanı

  
Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU  
Üye

  
Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY  
Üye

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının hazırlanışında bana yol gösteren tüm hocalarıma, özellikle de tez danıőmanım Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı ğretim yesi Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalıőmalarımın yapılıőında bana yardımcı olan Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ğretim yesi Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na, Kimya Bölümü elemanı Uzman Murat TUNA'ya ve doktora ğrencisi Senem ÇOLAK'a, Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ğretim yesi Yrd. Doç. Dr. Ümit KADIROĐLU'na teşekkür eder, saygılar sunarım.

Son olarak, tez yazımı sırasında maddi ve manevi destek veren, annem Zehra İLE'ye, babam Ahmet İLE'ye ve eőim Ersoy KILIÇ'a teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Nida KILIÇ

Mayıs 2010

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Oksimlerin Kullanım Yerleri.....	2
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Oksimler.....	3
2.1.1. Oksimlerin geometrik izomeri .....	4
2.1.2. Oksimlerin genel özellikleri.....	5
2.1.3. Oksimler ve vic-dioksimlerin eldesi.....	7
2.1.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan .....	7
2.1.3.2. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan.....	7
2.1.3.3. Disiyan-di-N-oksit katılması ile.....	8
2.1.3.4. Metil-etil glioksim ile.....	8
2.1.3.5. Metil-fenil glioksim ile.....	9
2.1.3.6. Kloro-metil glioksim ile.....	9
2.1.3.7. 1,2-Sikloheksandiondioksim ile.....	9

2.1.3.8. 1,2 – Hidroksilamino oksim ile.....	9
2.1.3.9. ( $\alpha,\beta$ -bis (1,2-dioksiminopropil)-etan (tetraoksim) ile	10
2.1.4. Oksimlerin reaksiyonları.....	10
2.1.4.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi.....	10
2.1.4.2. Oksimlere asitlerin etkisi.....	10
2.1.4.3. Beckmann çevrimi reaksiyonu.....	11
2.1.4.4. Oksimlerin indirgenmesi.....	11
2.1.4.5. Oksimlerin yükseltgenmesi.....	12
2.1.5. Oksim komplekslerinin bağlanma şekilleri.....	12
2.1.6. Oksimlerin ligand ve kompleksleri.....	13
2.1.7. Oksim çeşitleri.....	14
2.1.7.1. Monooksimler .....	14
2.1.7.2. Dioksimler.....	17
2.1.8. Oksimlerin spektroskopik özellikleri.....	19
2.1.8.1. UV- vıs özellikleri.....	19
2.1.8.2. Infrared (IR) özellikleri.....	20
2.1.8.3. $^1\text{H}$ -NMR özellikleri.....	20
2.1.8.4. $^{13}\text{C}$ -NMR özellikleri.....	20
2.2. Makrosiklik Bileşikler.....	21
2.2.1. Makrosiklik bileşiklerin sentez yöntemleri.....	27
2.2.1.1. Kalıp etkisi(Template etki).....	27

### BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOD.....	28
3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar.....	28
3.2. (2-Nitro-fenol)-asetik asit etil ester Sentezi (1).....	30
3.3. 2-(2-Nitro-fenol)-N-{2-[2-(2-nitro-fenol)-asetilamin]-etil}asetat Sentezi (2) .....	30
3.4. 2-(2-Amino-fenol)-N-{2-[2-(2-nitro-fenol)-asetilamin]-etil}asetat Sentezi (3) .....	31
3.5. 5,6,17,18-dibenzo-2,3-bis(hidroksiimino)-7,16-dioksa-9,14- diokso-1,4,10,13-tetraza-siklooktadekan Sentezi (4).....	32
3.6. $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ Kompleksinin Sentezi (5).....	33

3.7. $[\text{Ni}_3(\text{LH})_2]\text{Cl}_4$ Kompleksinin Sentezi (6).....	34
3.8. $[\text{Ni}_3(\text{L})_2(1,10\text{-Phen})_2](\text{NO}_3)_2$ Kompleksinin Sentezi (7).....	35
3.9. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(1,10\text{-Phen})_2](\text{NO}_3)_2$ Kompleksinin Sentezi (8).....	36
3.10. Fiziksel Ölçümler.....	37
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR.....	39
4.1. 18 Üyeli Makrosiklik (E,E,) vic-Dioksim Ligandının ( $\text{LH}_4$ ) Hazırlanması (4).....	39
4.2. Poli Nükleer Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Hazırlanması (5-8)	42
4.3. UV-vis Spektrumları.....	46
4.4. Termal Analizler.....	47
4.5. Elektriksel Özellikler.....	48
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	53
EKLER.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	89

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

abs	: Absorbans (soğurma)
A°	: Angström
C	: Konsantrasyon
°C	: Santigrat derece
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero kloroform
Cl	: Klor
cm	: Santimetre
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
d	: Yoğunluk
dk	: Dakika
DMF	: N, N-dimetil formamid
DMSO-d <sub>6</sub>	: Dötero dimetilsülfoksit
D <sub>2</sub> O	: Döteryum
E.n.	: Erime noktası
EtOH	: Etil alkol
eV	: Elektro volt
Fe	: Demir
FT-IR	: Infrared spektroskopisi
H	: Hidrojen
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
Hz	: Herz
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol

Mn	: Mangan
mol	: Mol
MS-FAB	: Kütle spektroskopisi-Hızlı Atom Bombardımanı
N	: Normalite
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
O	: Oksijen
OH	: Hidroksil
Pd	: Paladyum
Phen	: Fenantrolin
ppm	: Milyonda bir kısım
S	: Kükürt
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-vis	: Ultraviyole spektroskopisi
vic	: Visinal (komşu)
$\epsilon$	: Molar soğurma katsayısı
$\lambda$	: Dalga boyu



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması.....	3
Şekil 2.2.	Basit monooksim ve dioksimlerin genel formülü.....	4
Şekil 2.3.	Basit oksimlerin geometrik izomeri.....	4
Şekil 2.4.	Ketoksimlerde geometrik izomeri.....	4
Şekil 2.5.	vic-Dioksimlerde geometrik izomeri.....	5
Şekil 2.6.	Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları.....	5
Şekil 2.7.	Dimetilglioksimin hidroklorür tuzu.....	7
Şekil 2.8.	Aldehit ve ketonlardan oksim eldesi.....	7
Şekil 2.9.	Kloralhidrattan oksim eldesi.....	8
Şekil 2.10.	Siyonojen-di-N-oksit ile oksim eldesi.....	8
Şekil 2.11.	Metil-etil glioksim ile vic-dioksim eldesi.....	8
Şekil 2.12.	Metil- fenil glioksim ile vic-dioksim eldesi.....	9
Şekil 2.13.	Kloro-metil glioksim ile vic-dioksim eldesi.....	9
Şekil 2.14.	1,2-Sikloheksandiondioksim ile vic-dioksim eldesi.....	9
Şekil 2.15.	1,2 – Hidroksilamino oksim ile vic-dioksim eldesi.....	9
Şekil 2.16.	( $\alpha,\beta$ -bis (1,2-dioksiminopropil)-etan (tetraoksim) ile vic-dioksim eldesi.....	10
Şekil 2.17.	Oksimlerin ısı ve ışık etkisi ile bozunması.....	10
Şekil 2.18.	Oksimlerin asit etkisiyle izomerik değişimi.....	11
Şekil 2.19.	Beckmann çevrimi.....	11
Şekil 2.20.	Oksimlerin indirgenme reaksiyonları.....	12
Şekil 2.21.	Oksimlerin yükseltgenme reaksiyonu.....	12
Şekil 2.22.	Oksim komplekslerinde gözlenen bağ tipleri.....	12
Şekil 2.23.	Dioksimlerde bağ tipleri.....	13
Şekil 2.24.	Nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı.....	13
Şekil 2.25.	Kobalt dimetilglioksim kompleksinin yapısı.....	14

Şekil 2.26.	Karboniloksim.....	14
Şekil 2.27.	Karboniloksimlerin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri.....	14
Şekil 2.28.	Nitrozofenoller.....	15
Şekil 2.29.	Nitrozofenol Ni(II) kompleksi.....	15
Şekil 2.30.	İminoksim ve metal kompleksi.....	15
Şekil 2.31.	Pridinoksimlerin metal kompleksleri.....	16
Şekil 2.32.	Hidroksioksimlerin metal kompleksleri.....	16
Şekil 2.33.	Aminooksimlerin metal kompleksleri.....	16
Şekil 2.34.	Amidoksimlerin metal kompleksleri.....	17
Şekil 2.35.	amphi- Dioksimlerin Ni(II) kompleksi.....	17
Şekil 2.36.	anti- Dioksimlerin Ni(II) kompleksi.....	17
Şekil 2.37.	Siklohegzanondioksimin Ni(II) kompleksi.....	18
Şekil 2.38.	N, N'-bis (1-naftil) diaminoglioksimin metal kompleksi.....	18
Şekil 2.39.	x-Işını kırınımı.....	19
Şekil 2.40.	Oksim ve oksim eter örneği.....	21
Şekil 2.41.	Makrosiklik bileşiklerin yapısı.....	21
Şekil 2.42.	Bazı makrosiklik bileşik örnekleri.....	22
Şekil 2.43.	Taç eter örnekleri.....	22
Şekil 2.44.	Azot ve kükürt içeren taç eter örnekleri.....	22
Şekil 2.45.	Kriptant örneği.....	23
Şekil 2.46.	Makrosiklik – metal iyonu etkileşimi.....	23
Şekil 2.47.	S-O karışık donör atomlu makrosiklik vic-dioksim kompleksi...	24
Şekil 2.48.	Ferrosen ve metal iyonu içeren polinükleer kompleks örneği.....	24
Şekil 2.49.	Oligometrik yapıdaki vic-dioksim komplekslerinin metal kompleksleri.....	25
Şekil 2.50.	Metal içeren polinükleer vic-dioksim komplekslerinde template etki.....	25
Şekil 2.51.	S-O karışık donörlü makrosiklik bileşiklerin trinükleer Cu(II) kompleksleri.....	26
Şekil 2.52.	Dimerik yapıdaki polinükleer kompleks örneği.....	26
Şekil 2.53.	Kalıp (Template) etkisi.....	27

Şekil 3.1.	(1) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	30
Şekil 3.2.	(2) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	31
Şekil 3.3.	(3) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	32
Şekil 3.4.	(4) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	33
Şekil 3.5.	(5) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	34
Şekil 3.6.	(6) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	35
Şekil 3.7.	(7) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	36
Şekil 3.8.	(8) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu.....	37
Şekil A.1.	(2) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	60
Şekil A.2.	(2) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	61
Şekil A.3.	(2) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	62
Şekil A.4.	(2) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	63
Şekil A.5.	(3) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	64
Şekil A.6.	(3) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	65
Şekil A.7.	(3) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	66
Şekil A.8.	(3) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	67
Şekil A.9.	(4) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	68
Şekil A.10.	(4) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	69
Şekil A.11.	(4) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	70
Şekil A.12.	(4) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	71
Şekil A.13.	(5) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	72
Şekil A.14.	(5) Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	73
Şekil A.15.	(5) Bileşiğinin kütle spektrumu ve analizi.....	74
Şekil A.16.	(6) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	76
Şekil A.17.	(6) Bileşiğinin kütle spektrumu ve analizi.....	77
Şekil A.18.	(7) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	80
Şekil A.19.	(7) Bileşiğinin kütle spektrumu ve analizi.....	81
Şekil A.20.	(8) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	83
Şekil A.21.	(8) Bileşiğinin kütle spektrumu ve analizi.....	84
Şekil A.22.	(4), (5), (6), (7), (8) No'lu bileşiklerin UV-vis spektrumları.....	86
Şekil A.23.	(4), (5), (6), (7), (8) No'lu bileşiklerin TG/DTA spektrumları...	87
Şekil A.24.	(4), (5), (6), (7), (8) No'lu bileşiklerin iletkenlik spektrumları..	88

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri.....	6
Tablo 2.2.	Bazı vic-dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri.....	6
Tablo 2.3.	Oksim ve oksim eterlerinin <sup>13</sup> C-NMR değerleri.....	21
Tablo 4.1.	Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri.....	43
Tablo 4.2.	Sentezlenen bileşiklerin UV-vis spektral değerleri.....	46
Tablo 4.3.	Ligand ve komplekslerin termal analiz sonuçları.....	48
Tablo 4.4.	Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri.....	49

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Sentezler, vic-dioksimler, makrosiklik, polinükleer kompleks, nikel, bakır.

Yeni 18 üyeli azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik süstitüe (e,e) dioksim; 5,6,17,18- dibenzo- 2,3- bis(hidroksiimino)- 7,16-dioksa- 9,14- diokso, 1,4,10,13-tetraza- siklooktadekan (**4**) 1,8- bis(o-aminofenol)- 2,7-dioksa- 3,6-diaza- 1,4,5,8-tetrahidrooktan (**3**) bileşiğinin (e,e) dikloroglioksim ile makrosiklizasyon reaksiyonu yoluyla LH<sub>2</sub> ligandı olarak sentezlenmiştir. Bileşik (**3**), 1,8-bis(o-nitrofenol)-2,7-dioksa-3,6-diaza-1,4,5,8-tetrahidrooktan (**2**) bileşiğinin indirgenmesinden elde edildi. Ni(II)'nin mono nükleer M(LH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ve tri nükleer M<sub>3</sub>(LH)<sub>2</sub> kompleksleri izole edildi. M<sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>(1-10phen)<sub>2</sub> ve M'<sub>2</sub>M(L)<sub>2</sub>(1-10phen)<sub>2</sub> tri nükleer kompleksleri 1-10 Phen, Ni(II) ve Cu(II)'nin ilgili nitrat tuzları kullanılarak hazırlandı. vic-Dioksim ve onun komplekslerinin yapıları elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, MS ve UV-vis spektrum sonuçlarına göre aydınlatıldı. Hazırlanan bileşiklerin termal özellikleri TG/DTA ölçümleri 20 °C<sub>x</sub>dk<sup>-1</sup> olacak şekilde incelendi. Ligandın ve onun metal komplekslerinin iletkenlikleri havada ölçüldü, 1,40x10<sup>-9</sup>-1,02x10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup> olarak bulundu.

# MACROCYCLIC SUBSTITUTED (E, E) DIOXIME SYNTHESIS AND POLYNUCLEAR COMPLEX CHARACTERIZATION

## SUMMARY

Keywords: synthesis, vic-dioximes, macrocyclic, polynuclear complex, nickel, copper.

A novel 18-membered azot-oxygen mixed donor macrocyclic substituted (e,e) dioxime; 5,6,17,18-dibenzo-2,3-bis(hydroximino)-7,16-dioxa-9,14-dioxo-1,4,10,13-tetraza-cyclooctadecane **4** has been synthesized as the ligand (LH<sub>4</sub>) by the macrocyclization reaction of 1,8-bis(o-aminophenoxy)-2,7-dioxa-3,6-diaza-1,4,5,8-tetrahydrooctane **3** with (e,e) dichloroglyoxime. The compound **3** has been prepared by the reduction of 1,8-bis(o-nitrophenoxy)-2,7-dioxa-3,6-diaza-1,4,5,8-tetrahydrooctane **2**. Mono nuclear M(LH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and tri nuclear M<sub>3</sub>(LH)<sub>2</sub> complexes have been isolated for Ni(II). Tri nuclear complexes M<sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>(1-10phen)<sub>2</sub> and M'<sub>2</sub>M(L)<sub>2</sub>(1-10phen)<sub>2</sub> have been synthesized by using 1,10-phenanthroline and related nitrate salts of Ni(II) and Cu(II) respectively. The structure of the vic-dioxime and its complexes are proposed according to elemental analysis and <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, MS and UV-vis spectroscopy. Thermal properties of the prepared compounds were examined by TG/DTA with a heating rate of 20°C.min<sup>-1</sup>. The electric conductivity of the ligand and its metal complexes, measured in air, were found to be 1.40x10<sup>-9</sup>-1.02x10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup>.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyamızda doğal biçimde sentezlenen ve biyolojik açıdan oldukça önemli pek çok koordinasyon bileşikleri mevcuttur.

Koordinasyon bileşiklerinin, biyokimya, ilaç endüstrisi, tekstil, elektronik sanayi gibi pek çok alanda kullanılması bu bileşiklerin önemini her geçen gün daha fazla arttırmaktadır [1].

Koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyanın önemli bir kolu olmuştur.

Biyolojik sistemlerde, koordinasyon bileşiklerinin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında ve kanser tedavisinde yaygın olarak koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır [2].

1905 yılında L. Tschugaeff dimetilglioksim'in Ni(II) iyonları ile verdiği reaksiyonları incelemiş ve oksim kompleksleri alanında çalışmalarını başlatmıştır. Bu çalışmalar günümüze kadar devam etmiştir [3].

Bir koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına, o bileşiğin koordinasyon sayısı denilmektedir [4].

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu içeren makrosiklik bileşikler seçimli olarak kompleksleşirler. [5].

### 1.1. Oksimlerin Kullanım Yerleri

Oksimler aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanda kullanılmaktadır.

Oksim bileşikleri şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik açıdan kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklerinin yanı sıra fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye dayanarak yeni kullanım alanları bulmaktadır.

Oksimler ayrıca antioksidan ve primer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtların oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli bazı metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklık ile su geçirmeme özelliğinin sağlanmasında, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda, hormonlarda, fotoğrafçılıkta, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde, motor yağlarının ve boyaların epoksi reçinelerinin bazı özelliklerinin iyileştirilmesinde katkı maddesi olarak, vb. birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Bu alanların yanı sıra; fizyolojik ve biyolojik özelliklerinden dolayı kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılmaktadırlar [6].



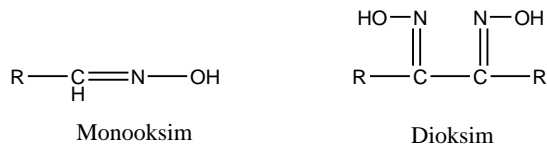
## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Oksimler

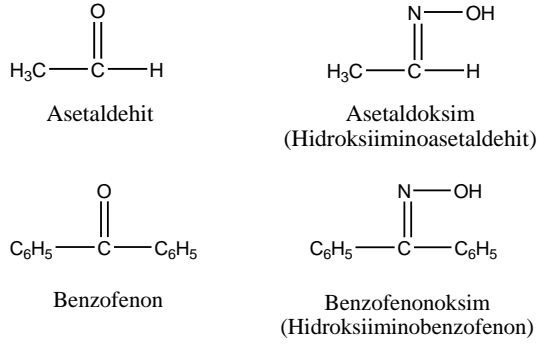
Oksimlerin, özellikle vic-dioksimlerin geçiş metalleri ile vermiş oldukları kompleksler üzerine ilk çalışma 1905 yılında L. Tschugaeff tarafından yapılmıştır. L. Tschugaeff dimetilglioksimin Ni<sup>2+</sup> kompleksinin sentezi ile başlamış, 1907 yılında muhtelif metaller ve komplekslerin izole edilmesi ile çalışmalar günümüze kadar devam etmiştir [7,8].

Oksim kelimesi genel bir addır. Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve (C=NOH) grubu taşıyan maddelere oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasıyla “oksim” adı verilmiştir. Oksimler; basitçe aldehytlerin ve ketonların hidroksil amin ile oluşturdukları bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Bir organik molekülde oksim grubu sayısına göre; mono, di, tri, tetra oksim sözkonusu olmasına rağmen, koordinasyon kimyasında en çok monooksimler ve vic-dioksimler kullanılır (Şekil 2.1.). vic- Visinal kelimesinin kısaltması olup, komşu anlamındadır.

Aldehytler ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehytlerin ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenir. Asetaldoksim ve benzaldoksim örnek olarak verilebilir (Şekil 2.2.). Günümüzde ana grup keton veya aldehyt olmak koşulu ile oksimler “hidroksiimino” eki ile de adlandırılmaktadır [1].



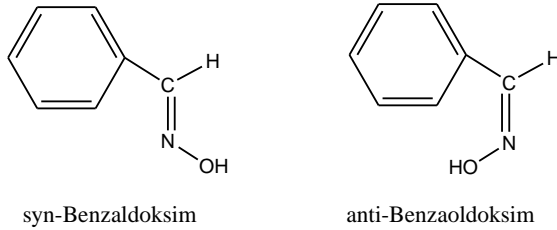
Şekil 2.1. Basit monooksim ve dioksimlerin genel formülü



Şekil 2.2. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

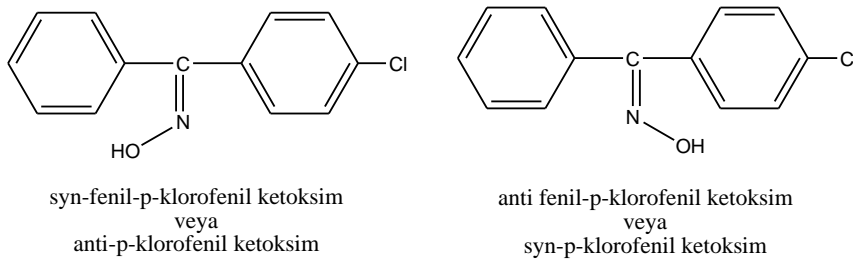
### 2.1.1. Oksimlerin geometrik izomeri

Oksimler (C=N) bağının varlığında karbon atomuna alkil, aril vb. farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür, genellikle syn- ve anti- ön ekleri ile gösterilirler [3]. Syn- ön eki oksimin çift bağı çevresinde bulunan H ve OH gruplarının düzlemin aynı tarafında olduğunu, anti- ön eki ise H ve OH gruplarının düzlemin zıt tarafında olduğunu belirtir (Şekil 2.3.).



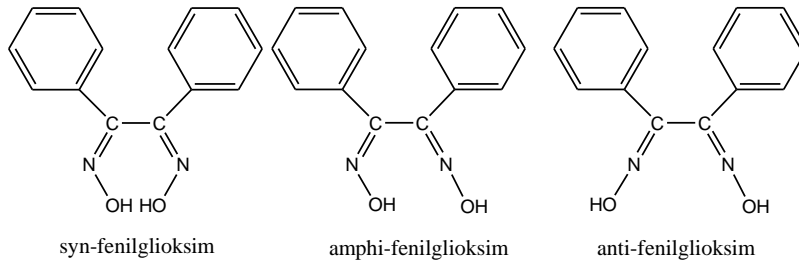
Şekil 2.3. Basit aldoksimlerin geometrik izomerleri

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde bu ekler referans olarak alınan sübstitüentin yerine göre seçilir (Şekil 2.4.) [9].



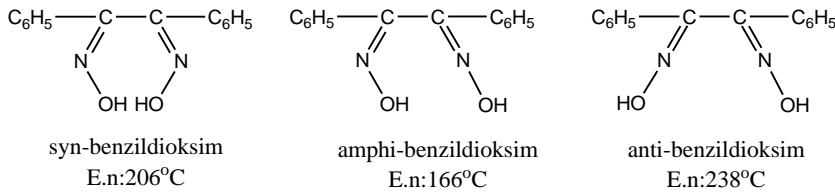
Şekil 2.4. Ketoksimlerde geometrik izomeri

vic-Dioksimlerde ise bu ekler OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır [10]. Bu vic-dioksimlerin syn-, anti- ve amphi- izomerleri vardır (Şekil 2.5.). Günümüze kadar yapılan çalışmalarda elde edilen vic-dioksim türevlerinden pek azında yalnız syn-, anti- ve amphi- formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan anti- formu izole edilmiştir [7,11].



Şekil 2.5. vic-Dioksimlerde geometrik izomeri

Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti- formu amphi- formuna göre daha düşük enerjili yani daha karardır. Aynı zamanda anti- formlarının erime noktası, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir (Şekil 2.6.) [12,13].



Şekil 2.6. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları

### 2.1.2. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler genellikle renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen maddeler olup, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucudur. Oksimler taşıdıkları azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (OH) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir [1].

Amid oksimlerde, R gruplarından birinin yerini NH aldığından molekülün bazikliği hafifçe artmaktadır. Buna rağmen bu oksimler de amfoterdir [13].

Oksimler zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'ta çözünür ve CO<sub>2</sub> ile çökerler. Ketoksimler daha zayıf bazik özellik gösterir [8].

Basit oksimlerin pKa'sı 10-12 sınırları arasındadır [14]. vic-Dioksimler ise monooksimlerden daha asidiktir ve pKa değerleri 7-10 arasında değişir. Çünkü vic-dioksim bileşiklerinde NOH grupları komşu karbonlara bağlı durumdadır. Yapıda bulunan  $\alpha$ -keto grupları asit gücünü arttırmaktadır. Bundan dolayı vic-dioksim kompleksleri, monooksim komplekslerine göre daha asidiktir [15]. Bazı monooksim ve vic-dioksimlerin pKa değerleri Tablo 2.1. ve Tablo 2.2.'de verilmiştir.

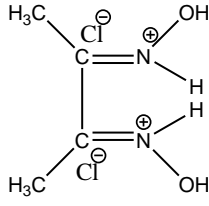
Tablo 2.1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

<b>Monoksim</b>	<b>pKa</b>
Asetaldehitoksim	12,30
Asetonoksim	12,42
3-Pentanonoksim	12,60

Tablo 2.2. Bazı vic-dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

<b>vic-Dioksim</b>	<b>pKa</b>
Dihidroksiglioksim	6.81
Difenilglioksim	8.50
Glioksim	8.88
Difurilglioksim	9.51
Dimetilglioksim	10.14

Oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebi ile derişik mineral asitlerde (der.HCl) çözünür, fakat çoğu durumlarda su ile seyreltiklerinde çökerler. Böylece kristal halde hidroklorür tuzları elde edilir (Şekil 2.7.) [8].



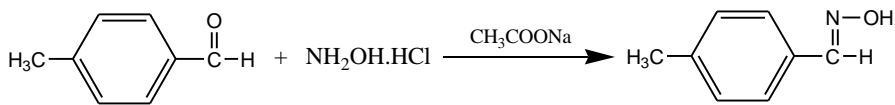
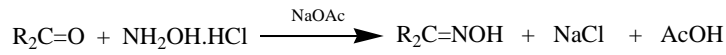
Şekil 2.7. Dimetilgliksimin hidroklorür tuzu

### 2.1.3. Oksimler ve vic-dioksimlerin eldesi

#### 2.1.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilamin ile alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarındaki reaksiyonlarından elde edilmektedir (Şekil 2.8.) [16].

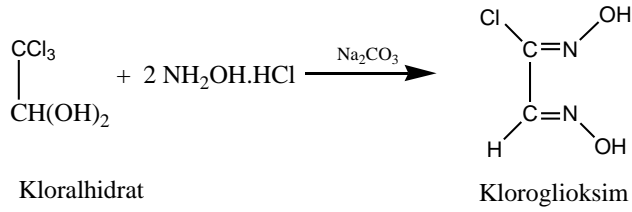
Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği çok önemlidir. Reaksiyon hızının çözelti pH'sına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır.



Şekil 2.8. Aldehit ve ketonlardan oksim eldesi

#### 2.1.3.2. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan

Bu metotla vic-dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliksimler elde edilir (Şekil 2.9.) [17,18].



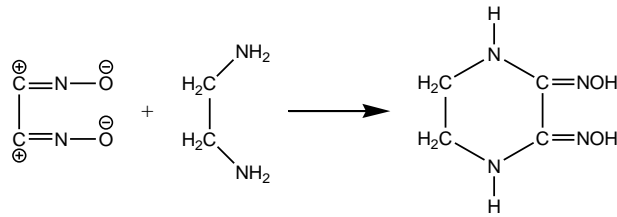
Şekil 2.9. Kloralhidrattan oksim eldesi

### 2.1.3.3. Disiyon-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 süstitüe amidoksimler elde edilmiştir (Şekil 2.10.) [19,20].

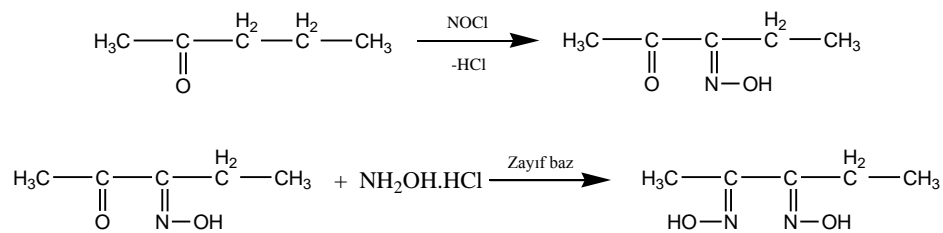
Siyonojen-di-N-oksit; diklorogliksimin metilenklorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C'nin altında 1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ilavesiyle elde edilir.

Siyonojen-di-N-oksit çözeltisi 0 °C'nin üzerinde patlama tehlikesi gösterir [21].



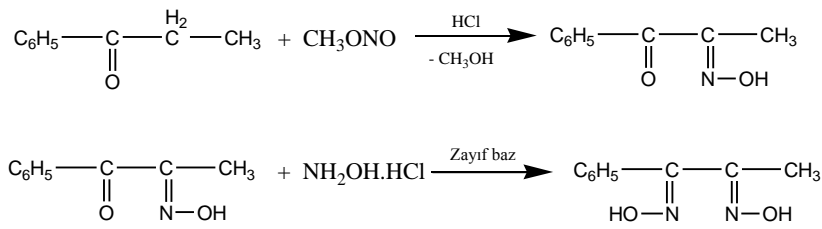
Şekil 2.10. Siyonojen-di-N-oksit ile oksim eldesi

### 2.1.3.4. Metil-etil gliksim ile



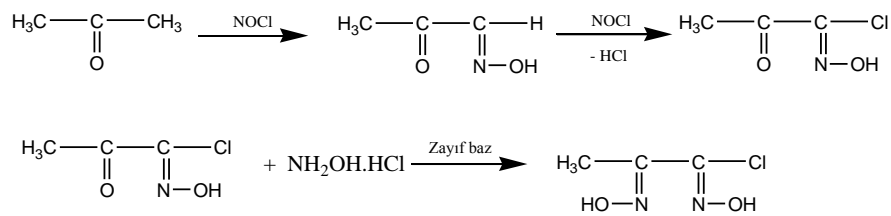
Şekil 2.11. Metil-etil gliksim ile vic-dioksim eldesi

### 2.1.3.5. Metil-fenil gliksim ile



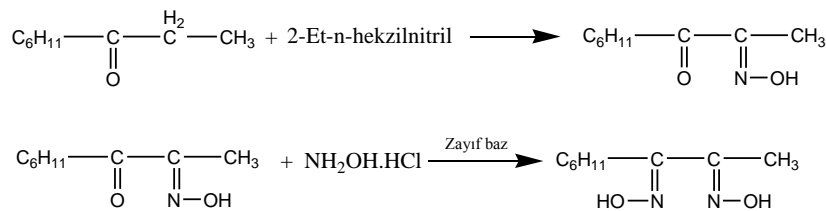
Şekil 2.12. Metil- fenil gliksim ile vic-dioksime dönüşüm

### 2.1.3.6. Kloro-metil gliksim ile



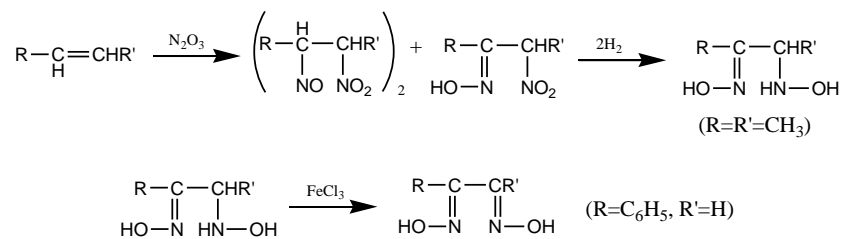
Şekil 2.13. Kloro-metil gliksim ile vic-dioksime dönüşüm

### 2.1.3.7. 1,2-Sikloheksandion dioksime dönüşüm ile



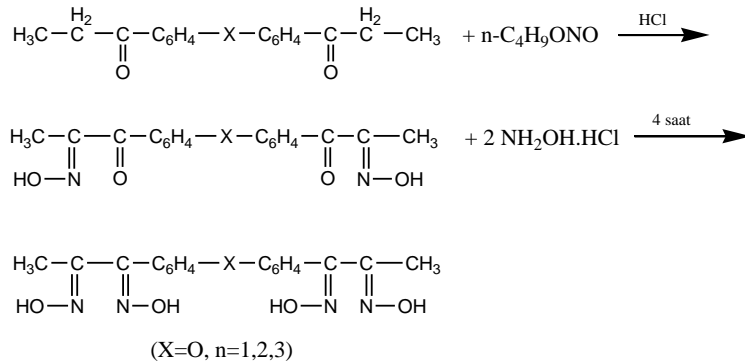
Şekil 2.14. 1,2-Sikloheksandion dioksime dönüşüm ile vic-dioksime dönüşüm

### 2.1.3.8. 1,2 – Hidroksilamino oksime dönüşüm ile



Şekil 2.15. 1,2 – Hidroksilamino oksime dönüşüm ile vic-dioksime dönüşüm

### 2.1.3.9. ( $\alpha,\beta$ -bis (1,2-dioksiminopropil)-etan (tetraoksim)

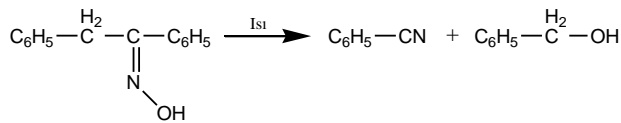


Şekil 2.16. ( $\alpha,\beta$ -bis (1,2-dioksiminopropil)-etan (tetraoksim) ile vic-dioksim eldesi

## 2.1.4. Oksimlerin reaksiyonları

### 2.1.4.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi

Oksimler oldukça kararlı bileşiklerdir [21]. Ancak, uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bozunurlar. Bunun sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu organik karışım maddeleri meydana gelir. Uzun süre yüksek ısıtma da bozunmalara sebep olur. Benzofenonoksim ısı tesiriyle bozduğunda; azot, amonyak, benzofenon ve imin'e ayrıştır [3]. Alfa hidrojenler varlığında bozunma alkol ve nitril'e ayrılma şeklinde olur (Şekil 2.17.).

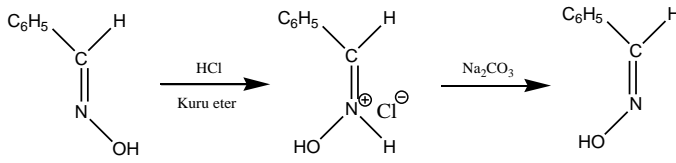


Şekil 2.17. Oksimlerin ısı ve ışık etkisi ile bozunması

### 2.1.4.2. Oksimlere asitlerin etkisi

Oksimler kuvvetli mineral asitlerle tuzları oluştururlar [22]. Ayrıca izomerik dönüşüm yaparak farklı geometrik izomeride tuz oluştururlar. syn- ve amphi-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerini oluştururlar (Şekil 2.18.) [21].

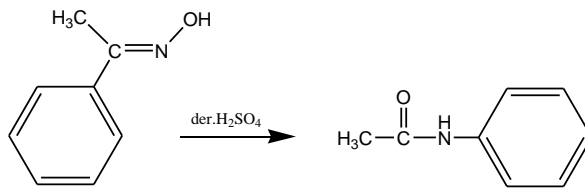




Şekil 2.18. Oksimlerin asit etkisiyle izomerik değişimi

### 2.1.4.3. Beckmann çevrimi reaksiyonu

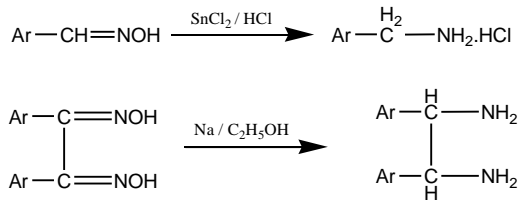
Oksimlerin, katalizlenmiş izomeri ile amidlere dönüşümü reaksiyonu olarak tanımlanır. Özellikle keto oksimler sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil ve aril grubu azot atomu üzerine göç eder ve N-süstitüe amidler meydana gelir. Örneğin, asetofenonoksim der. $H_2SO_4$  ile Beckmann çevrilmesine uğrayarak asit anilidi oluşturur (Şekil 2.19.) [21,23].



Şekil 2.19. Beckmann çevrimi

### 2.1.4.4. Oksimlerin indirgenmesi

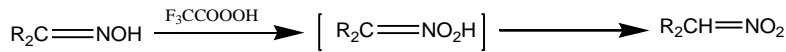
Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek primer aminlere kadar indirgenebilirler [17]. Eğer reaksiyon hızlı değilse, reaksiyon esnasında primer aminle imin arasında bir denge oluşarak sekonder amin oluşabilmektedir. Kalay(IV)klorür ve hidroklorik asit, oksimleri yan reaksiyonlar oluşmaksızın imin hidroklorürlere kadar indirgerler (Şekil 2.20.). Çinko ile formik asit ve asetik asit, nikel-alüminyum alaşımları, alkali ve eterli ortamdaki alüminyum amalgamı gibi reaktiflerle oksimler primer aminlere indirgenirler. vic-Dioksimler kolayca diaminlere indirgenebilirler. Ketoksimler de rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde ketiminlere indirgenirler [17,21].



Şekil 2.20. Oksimlerin indirgenme reaksiyonları

### 2.1.4.5. Oksimlerin yükseltgenmesi

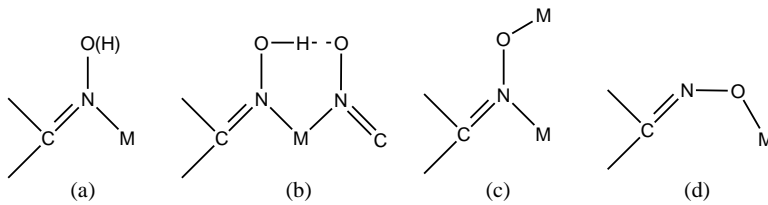
Oksimler kolayca oksitlenebilen maddeler değildir. Fehling ve Tollens reaktiflerini, hidroliz edilmedikçe indirgemezler. Peroksit difloro asetik asit ile ketoksimler nitroalkanlara çevrilirler (Şekil 2.21.) [21].



Şekil 2.21. Oksimlerin yükseltgenme reaksiyonu

### 2.1.5. Oksim komplekslerinin bağlanma şekilleri

Oksimler, geçiş metallarının çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri verirler. Bu bileşikler de metallarla azot ve oksijen atomu üzerinden farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparlar (Şekil 2.22.) [1].

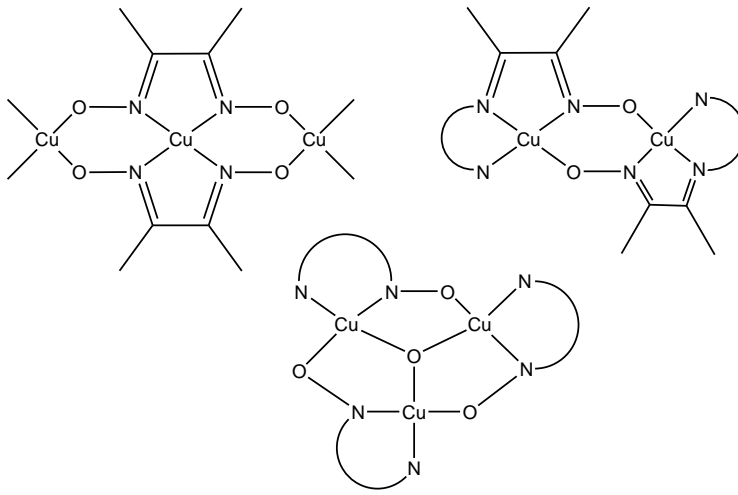


Şekil 2.22. Oksim komplekslerinde gözlenen bağ tipleri

Oksimler; metallarla geçiş metal iyonları ile ya oldukları gibi, ya da konjuge bazları şeklinde reaksiyon verirler. Bu nedenden dolayı Şekil 2.22.(a)'da hidrojen atomu parantez içinde verilmiştir. Burada oksim konjuge baz olarak davranmaktadır. Şekil

2.22.(b)'de oksim grubu hem kendi formunda hem de konjuge bazı durumundadır. Tek H atomu da O-H...O köprüsünde paylaşılmış durumdadır. Şekil 2.22.(b) ve şekil 2.22.(c) en çok bilinen formlardır. Şekil 2.22.(d) durumunda ise oksimat anyonu oksijen üzerinden metale bağlanmıştır [1].

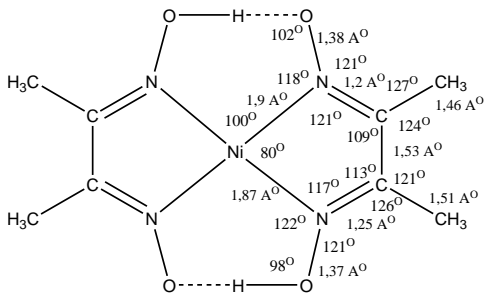
Dioksimlerde ise oksimato grubu (=N-O), iki metal iyonu arasında azot ve deprotenize oksijen üzerinde köprü oluşturarak bi ve tri nükleer kompleksler vermektedir (Şekil 2.23.).



Şekil 2.23. Dioksimlerde bağ tipleri

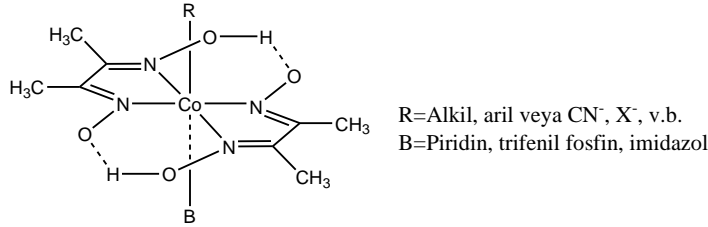
### 2.1.6. Oksim ligandları ve kompleksleri

Oksimler ve vic-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve değişik özellikleri nedeniyle koordinasyon bileşikleri arasında önemli yere sahiptirler. İlk olarak 1905 yılında L. Tschugaeff tarafından başlatılan Ni(II) dimetilglioksim kompleks çalışmaları günümüze kadar devam etmiştir (Şekil 2.24.).



Şekil 2.24. Nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Tekrar 1907 yılında L. Tschugaeff tarafından dimetilglioksimin Co(III) ile verdiği kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal bazı mekanizmaların aydınlatılması için önemli bir yaklaşım modeli olmuştur (Şekil 2.25.).



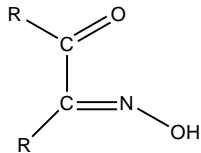
Şekil 2.25. Kobalt dimetilglioksim kompleksinin yapısı

## 2.1.7. Oksim çeşitleri

### 2.1.7.1. Monooksimler

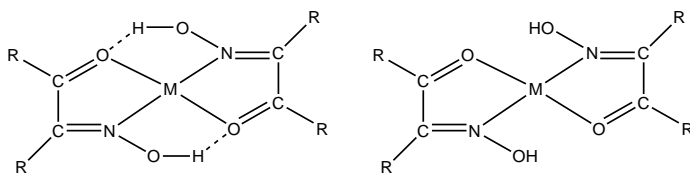
#### a. Karbonil oksimler

vic-Dioksimler, karbonil oksimlerin tekrar oksitlenmesiyle oluşur. Komşu karbonlar üzerinde oksim karbonili bulunduran bileşiklerin açık yapısı şekil 2.26'da gösterildiği gibidir [1,21].



Şekil 2.26. Karbonil oksim

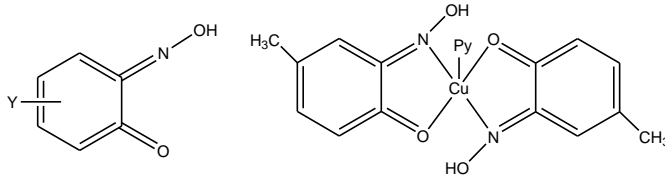
Karbonil oksimler geçiş metalleri içinde Ni(II), Cu(II), Co(II) ile M(LH)<sub>2</sub> şeklinde kompleksler oluştururlar ve yapıları genellikle kare düzlem veya tetrahedral şeklindedir (Şekil 2.27.).



Şekil 2.27. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

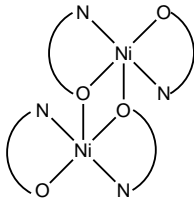
## b. Nitrozofenoller

Bu bileşikler halkalı yapıdadırlar. Cu(II) ile oluşturdukları kompleks tetrahedral yapıdadır, fakat ortamda pridin bulunması durumunda oluşan komplekslerin kare düzlem yapıda oldukları x-ışınları analizi ile belirlenmiştir (Şekil 2.28.).



Şekil 2.28. Nitrozofenoller (Y= H, CH<sub>3</sub>, .....)

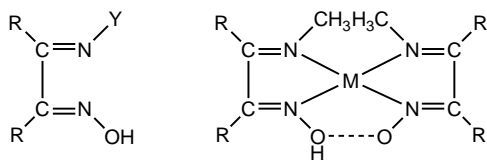
Ni(II) formunda ise kompleksin yapısının dimerik olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.29.).



Şekil 2.29. Nitrozofenol Ni(II) kompleksi

## c. İmin oksimler

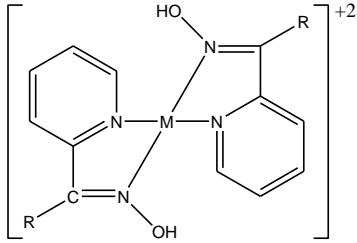
İmin oksimler içermiş oldukları donör grup sayısına göre, metal iyonlarına iki, üç, dört dişli ligandlar şeklinde bağlanırlar ve bu şekilde kompleks oluştururlar (Şekil 2.30.). Bağlanma, imin grup üzerindeki Y grubuna göre farklılık gösterir. Y grubu eğer CH<sub>3</sub> ise metal atomuna bağlanma N atomları üzerinden olur ve iki dişli ligand olarak davranırlar.



Şekil 2.30. İmin oksim ve metal kompleksi

#### d. Pridin oksimler

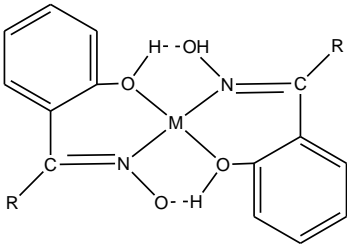
Bu tür ligandlarda bağlanma halkada ve oksim grubunda bulunan azotlar üzerinden olur (Şekil 2.31.).



Şekil 2.31. Pridin oksimlerin metal kompleksi

#### e. Hidroksi oksimler

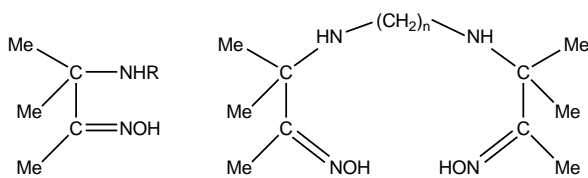
Hidroksi oksimler iki dişli ligand olarak davranırlar. Metallerle azot ve oksijen atomları üzerinden bağlanırlar (Şekil 2.32.) .



Şekil 2.32. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

#### f. Amino oksimler

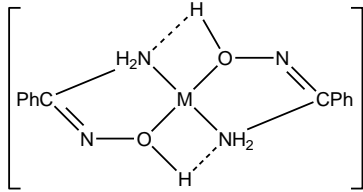
Amino oksimlerin Ni(II) kompleksleri Murmann tarafından farklı pH değerlerinde incelenmiştir(Şekil 2.33.) .



Şekil 2.33. Aminooksimlerin metal kompleksi

### g. Amid oksimler

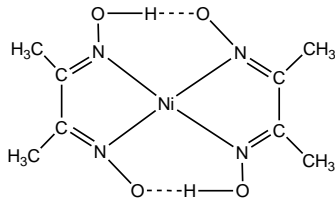
Amid oksimlerin genel formülü  $RC(=NOH)NH_2$  şeklindedir (Şekil 2.34.). Amid oksimleri tanımlamanın en kolay test yolu Fe(III) ile nötral çözeltide kırmızı – kahverengi renk oluşturmasıdır [1].



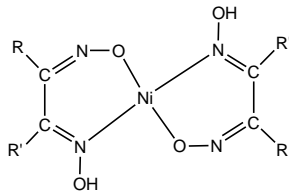
Şekil 2.34. Amid oksimlerin metal kompleksi

#### 2.1.7.2. Dioksimler

Dioksimlerin metallerle koordinasyonu, dioksimin anti- ve amphi- konumuna bağlı olarak, aynı veya farklı donör atomlar üzerinden gerçekleşir. Ligandların anti-formunda sentezlenen Ni(II) kompleksi kırmızı renklidir ve kare düzlem yapıdadır (Şekil 2.35.). amphi- dioksimler de ise Ni(II)'ye bağlanma N ve O atomları üzerinden olur, oluşan kompleks sarı-yeşil renktedir (Şekil 2.36.) [13,24].



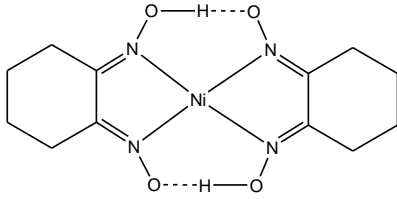
Şekil 2.35. anti- Dioksimlerin Ni(II) kompleksi



Şekil 2.36. amphi- Dioksimlerin Ni(II) kompleksi

### a. Halkalı dioksimler

Sikloheksanon dioksim'in Ni(II) kompleksi kırmızı renklidir ve diyamagnetik özellik gösterirler. Kare düzlem yapıdadır (Şekil 2.37.). Metal ligand oranı 1:2 olan komplekste Ni(II) iyonu N atomları üzerinden koordine olur [25].

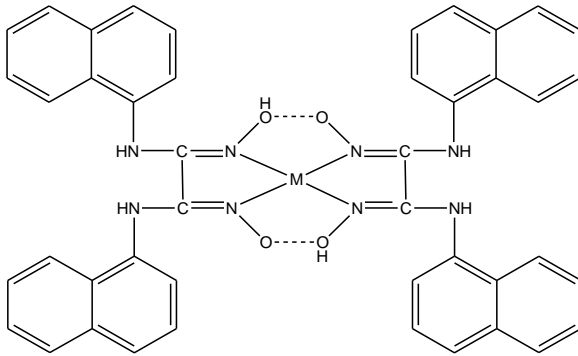


Şekil 2.37. Sikloheksanon dioksim'in Ni(II) kompleksi

### b. Halkalı olmayan dioksimler

Bu bileşikler; kloro ve dikloro glioksim'in NH<sub>2</sub>, SH ve OH grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilir.

Bu yapıdaki kompleksler de metal ligand bağlanmaları N atomları üzerinden olur, iki H bağı oluşur ve kare düzlem yapı meydana gelir (Şekil 2.38.) [26].

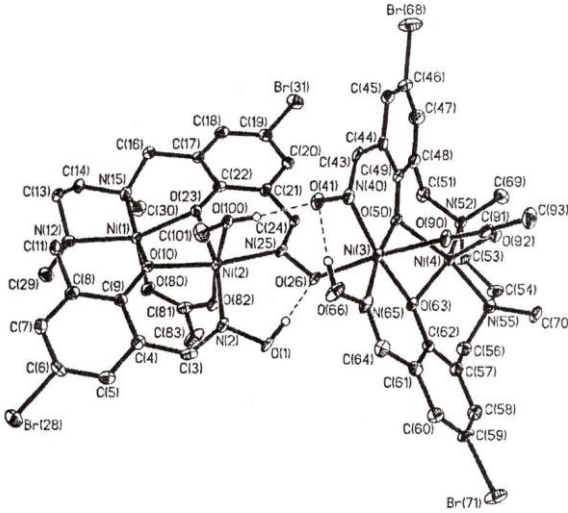


Şekil 2.38. N, N'-bis (1-naftil) diamino glioksim'in metal kompleksi



### 2.1.8. Oksimlerin spektroskopik özellikleri

Spektroskopik yöntemlerin gelişmesi ile birlikte, oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmiştir. x-Işını kırınım çalışmaları ile birçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir (Şekil 2.39.).



Şekil 2.39. x-Işını kırınımı

#### 2.1.8.1. UV- vis özellikleri

Oksimlerin UV-vis spektrumlarında  $C=N$  grubunun  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine ait absorpsiyon bandı yaklaşık 250 – 300 nm'de gözlenmiştir. Bu tür bileşiklerin geçiş metalleri ile yaptıkları komplekslerde  $n \rightarrow \pi^*$  geçiş bandları daha uzun dalga boyuna doğru kaymaktadır.

Benzen 1,2-bis aminoglioksimin etilalkoldeki çözeltisi 280, 255, 245 nm'lerde absorpsiyon pikleri verirken, DMF içinde Cu(II) kompleksleri 360, 288, 269 nm'lerde absorpsiyon pikleri vermiştir. Ni(II) kompleksinin ise DMF içindeki çözeltisi 448, 380, 343, 268 nm'lerde absorpsiyon bandı vermiştir [27].

### 2.1.8.2. Infrared (IR) özellikleri

Oksimlerin IR spekturumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bandları 1665-1600  $\text{cm}^{-1}$ , N-O bağına ait gerilme bandları 1000-930  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülür. Seyreltik çözeltide ve gaz halinde IR spekturumları alındığında oksim O-H gruplarına ait gerilme bandları 3600-3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülmüştür. Bunun sebebi OH grubunun serbest olmasıdır [28].

vic-Dioksimlerde OH gruplarının birbirine göre üç farklı formda bulunmaları mümkündür. Anti- formundaki oksimlerin OH gerilme absorpsiyonu amphi-formundaki oksimlere göre daha yüksek frekansta bulunur [24,25].

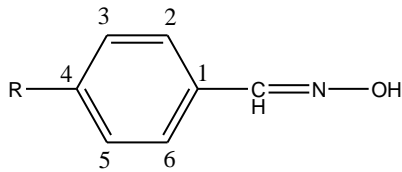
### 2.1.8.3. $^1\text{H-NMR}$ özellikleri

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait  $^1\text{H-NMR}$  pikleri yaklaşık 9.00 – 13.00 ppm arasında gözlenmektedir. Dioksimlerde ise O-H protonlarının çevresindeki gruplara bağlı olmak üzere anti-, amphi-, syn- geometrik izomer durumlarına göre  $^1\text{H-NMR}$  piklerinde farklılıklar gözlenmiştir. Anti- izomerleri 10.00ppm'in üzerinde tek bir pik vermesine karşılık amphi- izomerlerinde O-H gruplarından biri bileşikte bulunan diğer oksim azotu ile H bağı oluşturduğundan, syn- izomerlerde ise komşu oksijen ile etkileşim olduğundan dolayı birbirine yakın iki pik gözlenmiştir [29].

### 2.1.8.4. $^{13}\text{C-NMR}$ özellikleri

C=N-OH grubundaki karbona ait  $^{13}\text{C-NMR}$  pikleri monooksimlerde 145-165 ppm arasında gözlenmiştir [30].

Gordon ve arkadaşlarınca sentezlenmiş bazı anti-oksım ve oksım eterlerine ait  $^{13}\text{C-NMR}$  değerleri Tablo 2.3.'te verilmiştir. Bu bileşiklerde C=N-OH için  $^{13}\text{C-NMR}$  pikleri 140-150 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 2.40.) [31].



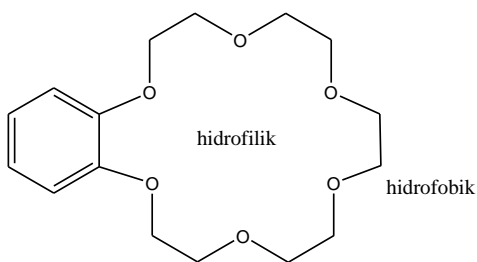
Şekil 2.40. Oksim ve oksim eter örneği

Tablo 2.3. Oksim ve oksim eterlerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri

R	R	C=NOH	C-1	C-2-6	C-3-5	C-4
H	.....	145.54	130.71	128.00	129.25	130.33
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 <sub>2</sub> Me	51.89	144.52	134.42	129.23	130.16	134.42

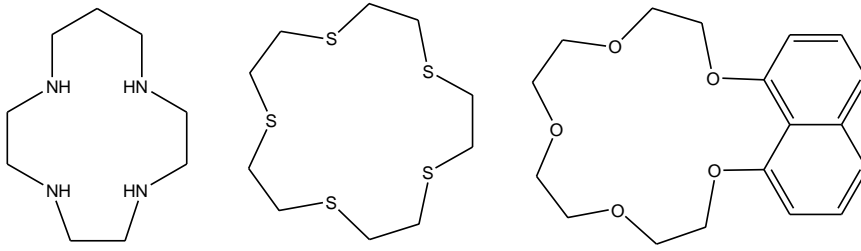
## 2.2. Makrosiklik Bileşikler

En az üç hetero atom ve en az dokuz üyeye sahip olan halka sistemlerine “makrosiklik bileşikler” denilmektedir. Makrosiklik halkada yer alan hetero atomlar; oksijen, azot, kükürt ve nadiren fosfor, arsenik, selenyum ve silisyum gibi atomlardır. Yapısal olarak incelendiklerinde merkezde elektropozitif atomları bağlayabilen hidrofil bir boşluk ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.41.) [32].



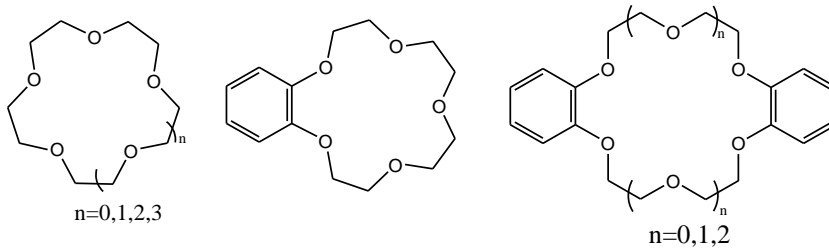
Şekil 2.41. Makrosiklik bileşiklerin yapısı

İlk makrosiklik bileşikler porfirinler, ftalosiyeninler olarak bilinen ve hetero atom olarak da azot içeren siklam türü bileşiklerdir (Şekil 2.42.).



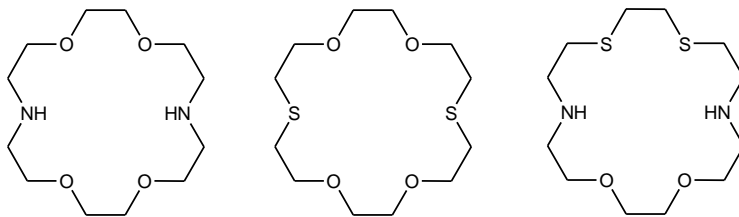
Şekil 2.42. Bazı makrosiklik bileşik örnekleri

Pedersen 1967 yılında sadece oksijen içeren hetero atomların birçok alkali ve toprak alkali metallere sağlam kompleksler oluşturabilen crown (taç) eterleri sentezlemiştir (Şekil 2.43.) [33].



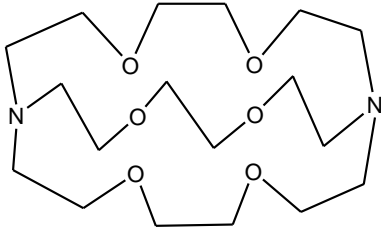
Şekil 2.43. Taç eter örnekleri

Oksijen hetero atomları içeren bu tür bileşikler, yapılarındaki oyuklara alkali ve toprak alkali metallere bağlayarak farklı türde kompleksler vermiştir. Oksijen hetero atomu yerine azot veya kükürt olanları da mevcuttur (Şekil 2.44.).



Şekil 2.44. Azot ve kükürt içeren taç eter örnekleri

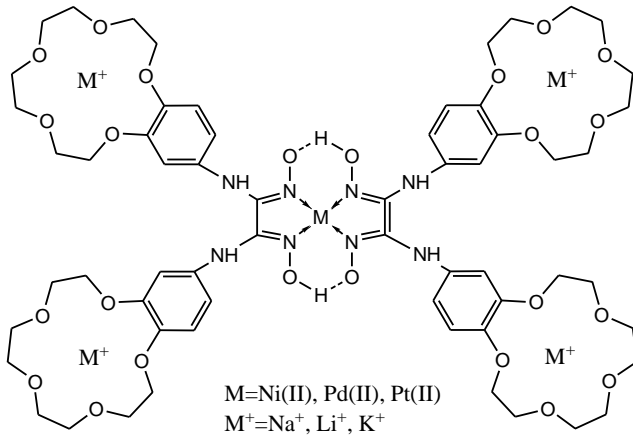
Daha sonraki yıllarda Lehn tarafından farklı hetero atom içeren makro halkalı bileşikler sentezlenmiştir. Değişik hetero atom içeren tek makrohalkalı bileşiklere koronandlar, iki ve/veya daha fazla halkalı bileşiklere kriptantlar denilmiştir. (Şekil 2.45.)



Şekil 2.45. Kriptant örneği

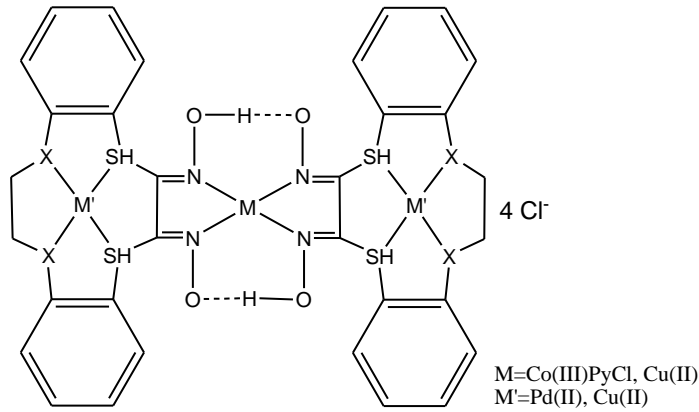
Üç boyutlu taç eter olan kriptantlar, Lehn tarafından ikiboyutlu taç eterlerin N'lu türlerinden (aza eterlerden) elde edilmiştir. Bunların alkali ve toprak alkali metalleri sarışları daha mükemmel olmuş ve daha sağlam kompleksler oluşturmuşlardır. Bu ligandlar sayesinde, organik çözücülerde çözünmeyen organik tuzlar kompleks yapılarak organik çözücü ortamına çekilmiş ve çeşitli reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir [34].

Makrosiklik bileşiklerde, metal katyonunun makrosiklik halkadaki donör atomlara bağlanabileceği molekülün yapısında bir kavite (boşluk) bulunmaktadır. Bu boşluğun çapı makrosiklik bileşikte bulunan atomların sayısı ile doğru orantılıdır. Makrosiklik halka dört tane donör atom içerdiği zaman 12-17, beş donör atom içerdiği zaman 15-21, altı donör atom içerdiği zaman ise 18-25 üyeli makrosiklikler meydana gelmektedir (Şekil 2.46.) [35,36].



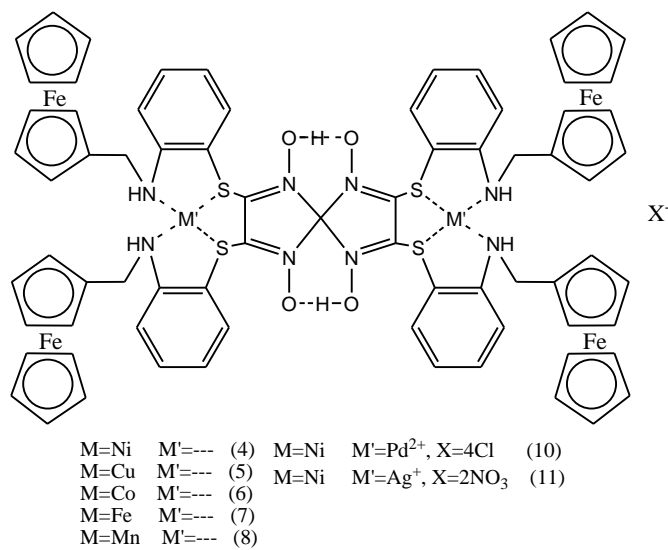
Şekil 2.46. Makrosiklik – metal iyonu etkileşimi

Makrosiklik halka içeren vic-dioksimlerin polinükleer metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar özellikle 20.yy'ın son çeyreğinde artmıştır. Y.Gök ve S.Z.Yıldız yaptıkları çalışmalarda 12 üyeli S ve O karışık donör atomlu 22 üyeli makrosiklik halkalı vic-dioksim ligandı hazırlamış ve bu ligandı kullanarak Co(III), Cu(II), Pd(II) içeren polinükleer kompleksler hazırlamışlardır (Şekil 2.47.) [37].



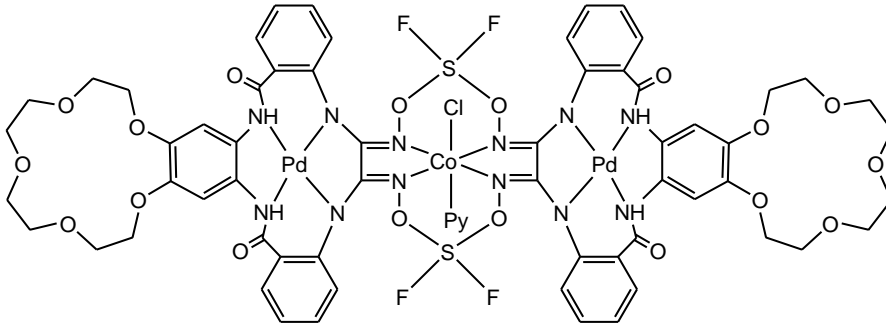
Şekil 2.47. S-O karışık donör atomlu makrosiklik vic-dioksim kompleksi

M.Kandaz ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmaların birinde; ferrosen içeren polinükleer Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(II) içeren vic-dioksim kompleksleri hazırlamışlar, spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.48.) [38].



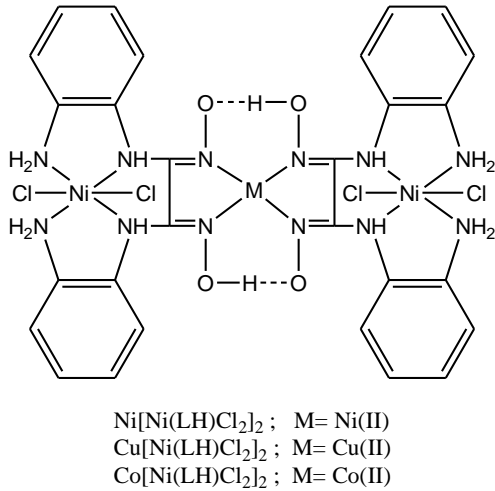
Şekil 2.48. Ferrosen ve metal iyonu içeren polinükleer kompleks örneği

Y.Gök ve arkadaşları sentezini gerçekleştirdikleri bir çalışmada; benzo(5-crown-5) halkasını ve makrosiklik 14 üyeli N<sub>4</sub> halkasını birlikte ihtiva eden oligometrik yapıdaki vic-dioksim komplekslerini hazırlamışlardır. Bu komplekslerin (BF<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 'ye bağlı türevlerini ve Pd(II), Co(III) kompleks türlerini hazırlamayı başarmışlardır (Şekil 2.49.) [39].



Şekil 2.49. Oligometrik yapıdaki vic-dioksim komplekslerinin metal kompleksleri

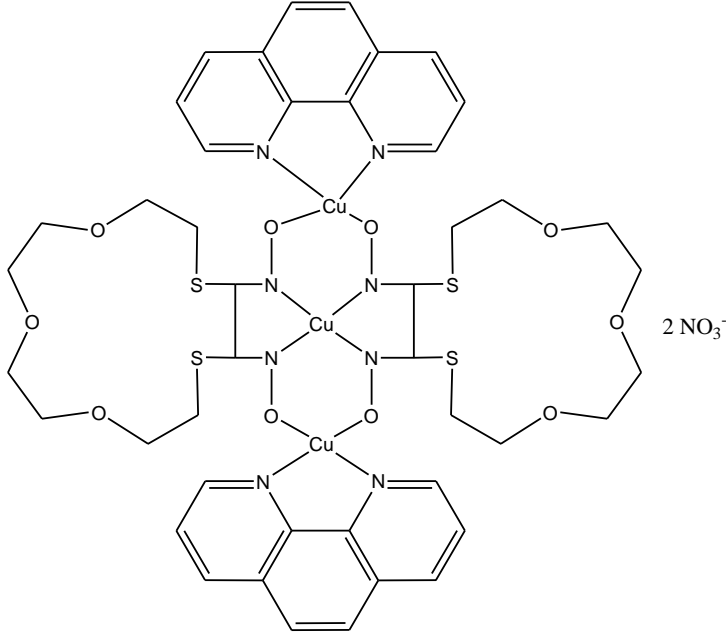
M.Kurtoğlu ve S.Serin 2001 yılında yapmış oldukları çalışmada, N<sub>4</sub> süstitüe vic-dioksim ligandı ve polinükleer Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin template sentezlerini gerçekleştirmeyi başarmışlardır (Şekil 2.50.) [40].



Şekil 2.50. Metal içeren polinükleer vic-dioksim komplekslerinde template etki

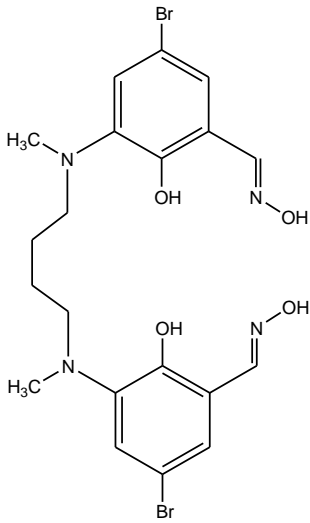
Y.Gök ve H.Kantekin bir çalışmalarında; hazırladıkları S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışık donörlü makrosiklik halka içeren vic-dioksim Cu(II) kompleksini hazırlamışlardır. Bu

kompleksin 1-10-Phen ile reaksiyonundan, trinükleer Cu(II) kompleksini elde etmişlerdir (Şekil 2.51.) [41].



Şekil 2.51. S-O karışık donörlü makrosiklik bileşiklerin trinükleer Cu(II) kompleksleri

Chavdhuri ve arkadaşları çok yakın bir tarihte yaptıkları bir çalışmada bis-oksım içeren  $N_4O_2$  yapısındaki ligandı sentezlemişler ve bu ligandın dimerik yapıdaki  $[Ni(II)]_4$ ,  $[Ni(II)]_6$  ve  $[Ni(II)]_9$  içerikli polinükleer komplekslerini kristal halde hazırlamayı başarmışlardır (Şekil 2.52.) [42].



Şekil 2.52. Dimerik yapıdaki polinükleer kompleks örneği



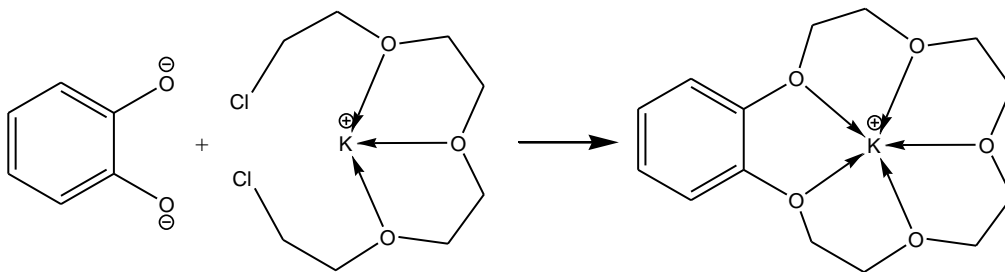
### 2.2.1. Makrosiklik bileşiklerin sentez yöntemleri

Makrosiklik bileşiklerin sentezindeki ana problem zincirin uç uca birleşmesiyle reaksiyonun polimer oluşumu yönünde ilerlemesidir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlarda yan ürün oluşması mümkündür ve bu durumu etkileyen beş etken bulunmaktadır [43].

- Zincir uzunluğu
- Zincir üyelerinin yapısı
- Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi
- Uç grupların tabiatları
- Reaksiyon tekniği

#### 2.2.1.1. Kalıp etkisi (Template etki)

Bu yönteme göre ortamda bulunan metal iyonu, istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılmasını gerçekleştirir (Şekil 2.53.).



Şekil 2.53. Kalıp (Template) etkisi

Birçok halka kapatma reaksiyonunda kalıp etkiden faydalanılmaktadır. Bu yöntem diğerlerine göre daha avantajlıdır. Burada, doğrudan metal kompleksleri elde edilebilmektedir. Reaksiyon verimi oldukça yüksektir. Fakat bu yöntemin dezavantajları vardır. Bütün metaller teplate etki göstermediği için uygun metalin seçimi güçtür, kompleks haldeki makrosiklik bileşiğin çözünürlüğü az olmaktadır [21].

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

### 3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

1-10 fenantrolin, etilendiamin, hidrazin mono hidrat ve paladyum %10 aktif karbon Sigma-Aldrich firmasından satın alındı. NMR spektrofotometresi için gerekli olan çözücüler ( $\text{CDCl}_3$  ve  $\text{DMSO-d}_6$ ) ve öteki çözücüler; MeOH, EtOH,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , THF, DMF,  $\text{NaHCO}_3$  Merck firmasından satın alındı. Diğer tüm reaktifler ve çözücüler ticari tedarikçilerden temin edildi.

Tüm arıtılmış ve kurutulmuş çözücüler, Perrin ve Armarego tarafından açıklandığı gibi ( $\text{A}^\circ$ ) moleküler elekler üzerinde saklandı [44].

(2-Nitro-fenol)-asetik asit etil ester (**1**) literatür esaslarına göre hazırlandı [45].

Tüm reaksiyonlar argon atmosferi altında, standart “Schlenk” teknikleri kullanılarak hazırlandı.

TLC tayini, absorbans olarak 60  $\text{HF}_{254}$  silika jel kullanılarak yapıldı. Kolon kromatografisinde 20-45  $\mu\text{m}$ . tane boyutlu ışık silis kullanıldı.

Erime noktaları Barnstad-Electrotermal 9200 cihazı kullanılarak belirlendi.

Elektronik spekturumlar, 1cm kuvars hücre kullanılarak Shimadzu UV-2401 Pc spektrofotometre ile ölçüldü.

Infrared spekturumları, FITIR IR Prestige-21 marka, PIKE MIRacle<sup>TM</sup> elmas ATR ile donatılmış spektrofotometre ile ölçüldü ve IR solüsyon yazılımı ATR düzeltme fonksiyonu uygulanarak düzeltildi.

$^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  olarak Bruker ARx400 MHz spektrofotometre (çözücü DMSO- $d_6$  ve  $\text{CDCl}_3$ ) kullanıldı. (York Üniv./ Ontario-Kanada). Kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) olarak  $\text{Me}_4\text{Si}$  standardına karşılık raporlandırıldı.

Kütle analizleri 70 eV.'ta Kratos MS-50 üçlü analizörü EI modunda kullanılarak ölçüldü. FAB (Fast atom bombardment) mass spekturumları Kratos MS-50 üçlü analizörü bir FAB iyon kaynağı kullanılarak standart Kratos dizaynı şeklinde ve bir iyon tech atom tabancası ile elde edildi.

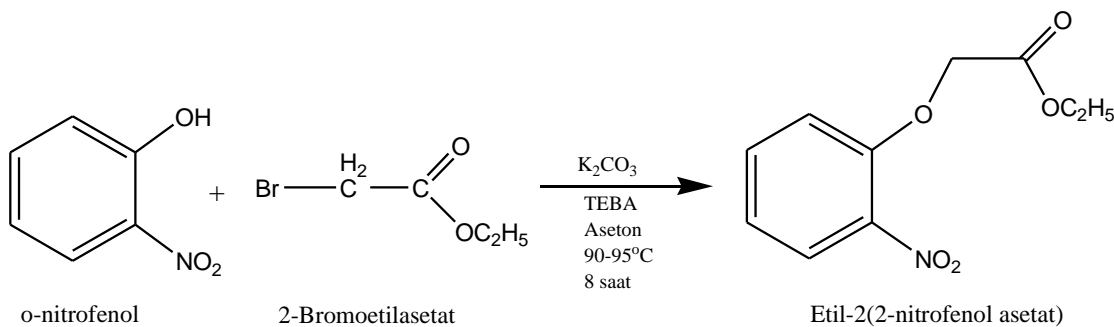
Elementel analizler bir Costech 4010 CHNS cihazı ile (KTÜ/Trabzon-Türkiye) de yapıldı. TG/DTA ölçümlerinde Seiko II Exstar 6000 termal analiz cihazı kullanıldı. Ölçümler azot atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızı ile 30-900 °C aralığında platin kaplar kullanılarak gerçekleştirildi.

Elektriksel ölçümler için; numunelerin elektrot yüzeyleri gümüş pastası ile kaplandı. Numunelerin dielektrik geçirgenliği ve alternatif akım geçirgenliği 1MHz-100 Hz frekans aralığında, oda sıcaklığında Auto Lab 30 Voltametry-FRA2 frekans analizörü kullanılarak ölçüldü.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları alınırken çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve DMSO- $d_6$  kullanıldı. Bu bileşiklere ait UV-vis spektrumları alınırken çözücü olarak DMSO ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kullanıldı, spektrumda ortaya çıkan  $\lambda$  değerleri saptandı ve bu değerlere karşı gelen  $\text{Log}\epsilon$  değerleri hesaplandı. Ayrıca bileşiklerin FT-IR spektrumları, PIKE MIRacle<sup>TM</sup> elmas ATR ile donatılmış spektrofotometre ile ölçüldü ve IR solüsyon yazılımı ATR düzeltme fonksiyonu uygulanarak düzeltildi. Bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirildi. Elementel analizleri yapılan bu yeni bileşiklerin yapıları, Kratos MS-50 üçlü analizörü kütle spektroskopisi cihazıyla alınan kütle spektrumlarıyla desteklenmiştir. Sentezi yapılan bileşiklerin TG/DTA ölçümlerinde Seiko II Exstar 6000 termal analiz cihazı kullanılmış ve bu bileşiklerin iletkenlik değerleri LCR meter (Agilent 4284 A) cihazı ile belirlenmiştir.

### 3.2. (2-Nitro-fenol)-asetik asit etil ester Sentezi (1)

(4,17 g; 0,03 mol) orto-nitro-fenol 50 mL kuru asetonda çözülerek bulamaç haline getirildi. (4,5 g; 0,032 mol) Potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) ilave edildi. (8,0 g; 0,045 mol,  $d=1,45$  g/L,  $V=5,53$  mL) etil bromoasetatın 15 mL. asetondaki çözeltisi reflaks haldeki çözeltiye damlatıldı. Reaksiyon bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım soğutuldu, anorganik maddeler vakumda süzülerek uzaklaştırıldı. Oluşan çökelek asetonda yıkandı. Süzüntüler toplandı ve kuruluğa kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen kalıntı 75 mL eterde çözüldü ve reaksiyona girmemiş orto-nitro-fenolü uzaklaştırmak için 2 N NaOH'ın 2x25 mL' si ile ekstrakte edildi. Eter fazı 2x35 mL su ile yıkandı. Sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Eter fazı buharlaştırıldı ve geriye kalan yağmsı ham ürün kendiliğinden kristallendi. Elde edilen ürünün açık sarı renkte kristaller şeklinde olduğu gözlemlendi. (1) Bileşiğinin sentez reaksiyonu Şekil 3.1. de verilmiştir. (Verim:12,5 g, %53)

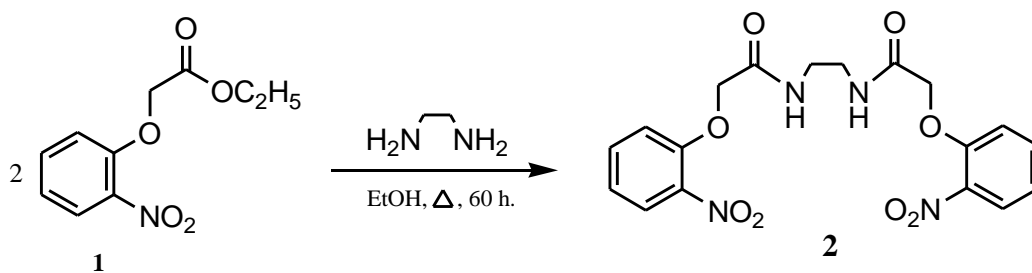


Şekil 3.1. (1) No'lu bileşiğin elde ediliş reaksiyonu

### 3.3. 2- (2- Nitro-fenol)- N -{2- [2- (2- nitro- fenol)- asetilamin]- etil} asetamid Sentezi (2)

(6,60 g; 0,03 mol) 2-nitro fenol-asetik asit etil ester (1), 60 mL etanol içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye (0,90 g; 0,015 mol) etilen daimin (1 mL) ilave edildi. Reaksiyon 60 saat reflaks edildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edildi. Aseton petrol eteri karışım elüsyon çözeltisi (aseton:petrol eteri 1:4) olarak kullanıldı ve alüminyum silikajel plakaları sabit faz olarak kullanıldı. Reaksiyonun tanımlanmasından sonra düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün katı olarak elde edildi. Ürün etil asetattan kristallendirme yolu ile temizlendi. Elde

edilen saf kristaller süzöldü, soğuk etil asetat ve eter ile yıkandı. Yıkanan kristaller vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinden kurutuldu. (2) Bileşğinin sentez reaksiyonu Şekil 3.2. de verilmiştir. (Verim: 4,68 g, %76,3; E.n: 177-180 °C). Elementel analiz C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, hesaplanan: C, 51,68; H, 4,34; N, 13,39 %. Bulunanlar: C, 51,44; H, 4,08; N, 13,20. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3426 (N-H), 3229 (N-H..O), 3155 (N-H..O), 3031 (Ar-H), 2977 (Aliph-H), 2917 (Aliph-H), 1613 (C=O), 1491 (N-O), 1446 (N-O), 1386, 1309, 1259, 1159, 860, 764. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), ( $\delta$ : ppm): 7,81 (d, 2H, Ar-H), 7,37 (s, 4H, C-H), 7,14 (t, 2H, Ar-H), 6,83 (d, 2H, Ar-H), 6,65 (t, 2H, Ar-H), 2,34 (s, 4H, Aliph-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), ( $\delta$ : ppm): 151,32, 147,98, 130,64, 130,35, 127,45, 116,11, 115,09, 110,23, 20,05. MS(EI), (m/z): 486 [M<sup>+3</sup>Na]<sup>+1</sup>, 252, 140.

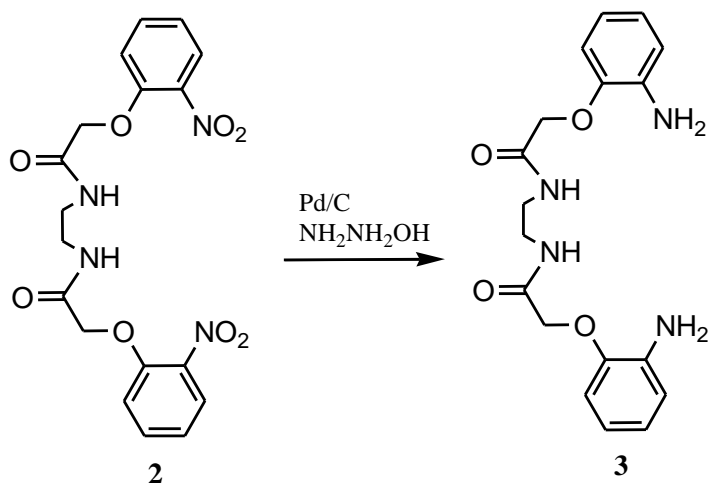


Şekil 3.2. (2) No'lu bileşğinin elde edilış reaksiyonu

### 3.4. 2- (2-Amino- fenol)- N -{2- [2- (2- nitro- fenol)- asetilamin]- etil} asetamit Sentezi (3)

Bileşik (2)'nin (4,18 g; 0,01 mol), 200 mL mutlak (%100 lük) etanol deki çözeltilisine, (%10) (500 mg) paladyum/aktif karbon ilave edildi ve reflaks sıcaklığına kadar ısıtıldı. (%100; 4,82 mL) Hidrazin hidrat ilave edildi. Beyaz köpükler oluşuncaya kadar (yaklaşık 3 saat) reflaks işlemine devam edildi. Karışım sıcakken celite'den süzöldü. Çözelti evaporatörde 50 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Deriştirilen çözelti buzlukta kristallendirildi. Beyaz top kristaller elde edildi, vakumda süzöldü ve eterle yıkandı, sonra vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eşliğinde kurutuldu. (3) Bileşğinin sentez reaksiyonu Şekil 3.3. te verilmiştir. (Verim: 2,59 g, % 67,5; E.n: 167 °C). Elementel analiz C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, hesaplanan: C, 60,32; H, 6,19; N, 15,63 %. Bulunanlar: C, 59,92; H, 6,13; N, 15,53. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3425 (N-H),

3322-3292 (NH<sub>2</sub>), 3072 (Ar-H), 2952 (Aliph-H), 2920-2857 (Aliph-H), 1681 (C=O), 1619-1507 (C=C), 1445 (C-C), 1276, 1208, 1090, 732. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), (δ: ppm): 8,39 (s, 2H, CON-H), 6,77 (d, 2H, Ar-H), 6,70 (t, 2H, Ar-H), 6,64 (d, 2H, Ar-H), 6,47 (t, 2H, Ar-H), 5,12 (s, 4H, C-H), 4,39 (s, 4H, Ar-NH<sub>2</sub>), 3,33 (s, 4H, Aliph-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), (δ: ppm): 168,23, 144,32, 137,90, 121,68, 115,78, 114,09, 111,48, 67,13, 38,31. MS(EI), (m/z): 358 [M]<sup>+</sup>, 322, 149).

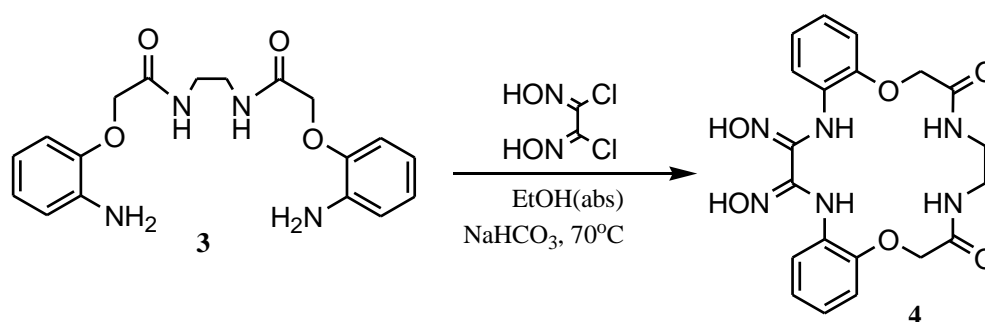


Şekil 3.3. (3) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

### 3.5. 5,6,17,18-dibenzo-2,3-bis(hidroksiimino)-7,16-dioksa-9,14-diokso-1,4,10,13-tetraza-siklooktadekan Sentezi (4)

Bileşik (**3**) (1,97 g, 5,5 mmol), argon atmosferinde kuru DMF de çözüldü, fazladan NaHCO<sub>3</sub> (2,94 g, 35 mmol) içeren 150 mL saf alkol eklenerek seyreltildi. Bu çözeltiye, 70 °C de argon atmosferinde 2 saat boyunca damla damla 50 mL saf etanol içerisinde çözülmüş dikloro-anti-glioksim (0,86 g, 5,5 mmol) çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı aynı koşullar korunarak 5 saat boyunca karıştırıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışımda oluşan inorganik tuzlar vakum filtresiyle süzüldü ve süzülen reaksiyon çözeltisi, DMF çözeltisi kalana kadar 40 °C de buharlaştırıldı. Ham ürünler, konsantre edilmiş reaksiyon karışımına 150 mL su eklenerek bu karışım içerisinde çöktürüldü. Ürün, soğuk su ve metanolde süzüldü ve yıkandı, süzüldü. Ürün, 3/1 oranındaki etanol/su karışımında yeniden kristallendirildi. Açık kahverengi ince kristaller süzüldü ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile kurutuldu. (**4**) Bileşiğinin sentez reaksiyonu Şekil 3.4. te verilmiştir. (Verim: 1,50 g, %61,7; E.n:

195-198 °C). Elementel analiz  $C_{20}H_{22}N_6O_6$ , hesaplanan: C, 54,29; H, 5,01; N, 19,00 %. Bulunanlar: C, 53,92; H, 5,14; N, 18,87. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $v_{max}/cm^{-1}$ : 3375 (O-H), 3294 (N-H), 3086 (Ar-H), 2935 (Aliph-H), 2866 (Aliph-H), 1660 (C=O), 1602 (C=N), 1540 (C=C), 1438 (C-C), 1254, 1206, 1120, 1044, 945, 750.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ : ppm): 10,60 (s, 1H, NO-H), 10,56 (s, 1H, NO-H), 8,69-7,68 (m, 8H, Ar-H), 7,19-6,62 (m, 4H, Mcyc-H), 4,60-3,19 (m, 8H, Mcyc-H),  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ : ppm): 168,30, 148,25, 143,41, 129,14, 122,55, 121,05, 119,67, 112,12, 67,63, 38,03. MS(EI), (m/z): 443 [M+1]<sup>+</sup>, 427.

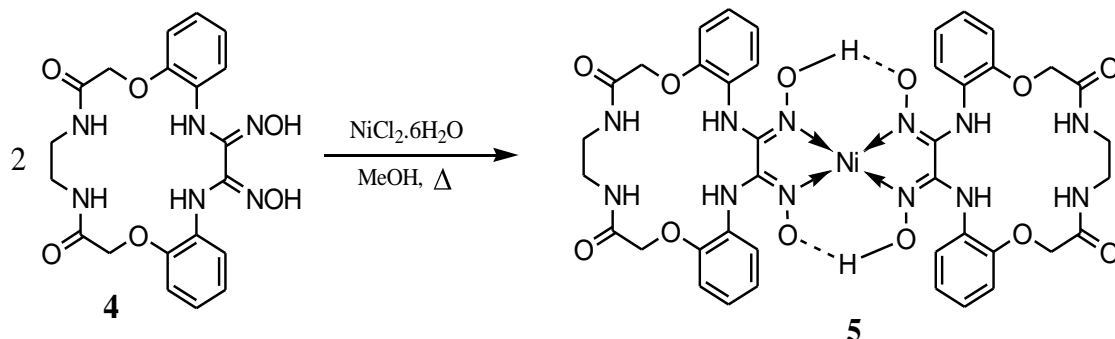


Şekil 3.4. (4) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

### 3.6. [Ni(LH)<sub>2</sub>] Kompleksinin Sentezi (5)

LH<sub>2</sub> ligandı (4) (0,50 g, 1,12 mmol), THF (10 mL)'de çözüldü ve sıcak metanol ile (70mL) seyreltildi. Temiz LH<sub>2</sub>'nin kaynama sırasında, sıcak metanolde çözülmüş (30 mL) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,138 g, 0,58 mmol) çözeltisi damla damla eklendi. Reaksiyon çözeltisinin rengi bu ekleden sonra açık kahverengine dönüştü ve nikel(II) kompleksi, metanolde çözünmüş 0,1 N KOH çözeltisi yardımıyla pH'sı 8'e ayarlanarak çöktürüldü. Reaksiyon karışımı 15 dakika boyunca reflaks edildi ve 1 saat daha çöktürmeyi olgunlaştırmak için kaynatılmaksızın bekletildi. Elde edilen çökelti vakum filtresi ile süzülme ve soğuk su ve metanolde yıkandı. Böylece ürün yeterince saflaştırıldı ve sonra P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'te kurutuldu. Saf ürün açık kahverengidir. (5) Bileşiğinin sentez reaksiyonu Şekil 3.5. te verilmiştir. (Verim: 0,42 g , %78,9, E.n: >300 °C). Elementel analiz  $C_{40}H_{42}N_{12}NiO_{12}$ , hesaplanan: 51,03; H, 4,50; N, 17,85 %. Bulunanlar: C, 51,29; H, 4,76; N, 18,05. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $v_{max}/cm^{-1}$ : 3340 (O-H), 3285 (N-H), 3070 (Ar-H), 2930 (Aliph-H), 2851 (Aliph-H), 1665 (C=O), 1595 (C=N), 1545-1499 (C=C), 1455 (C-C), 1250, 1206, 1121, 1054, 750.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ : ppm): 7,54-7,31 ( m, 16H, Ar-H), 3,35-2,29 (m, 16H, M<sub>cyc</sub>-H), 1,09 (s, 8H, M<sub>cyc</sub>-CH<sub>2</sub>). MS(FAB), (m/z): 940 [M-1]<sup>+</sup>, 765, 613, 497.

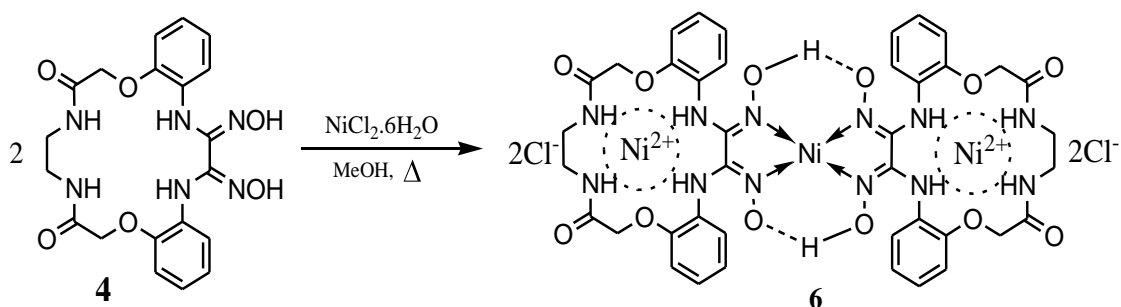


Şekil 3.5. (5) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

### 3.7. [Ni<sub>3</sub>(LH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] Kompleksinin Sentezi (6)

LH<sub>2</sub> ligandı (4) (0,21 g, 0,5 mmol), 6 mL THF içinde çözüldü, 40 mL sıcak metanol ile seyreltilti. NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,18 g, 0,75 mmol) 25 mL metanol içinde çözüldü ve yavaş yavaş sıcak ligand çözeltisine güçlü karıştırma koşulu ile eklendi. Reaksiyon karışımının pH'sını 7 ye ayarlamak için metanol içinde çözülmüş 0,1 N KOH çözeltisi eklendi. Ham ürün, bir tri nükleer kompleks olarak çökelti şeklinde elde edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 15 dakika reflaks edildi ve bir saat daha çöktürmeyi olgunlaştırmak için kaynatılmaksızın bekletildi. Çökelti vakum filtrasyonu ile süzüldü, soğuk metanol, su ve dietil eter ile sırasıyla yıkandı, yıkanan kristaller vakumda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinden kurutuldu. Saf ürün kahverengidir. (6) Bileşiğinin sentez reaksiyonu Şekil 3.6. da verilmiştir. (Verim: 0,24 g %82,6, E.n: >300 °C). Elementel analiz C<sub>40</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, hesaplanan: C, 40,05; H, 3,44; N, 14,01 %. Bulunanlar: C, 39,69; H, 3,46; N, 13,71, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\max}$ /cm<sup>-1</sup>: 3358 (O-H), 3279 (N-H), 3075 (Ar-H), 2935 (Aliph-H), 1666 (C=O), 1544 (C=N), 1497-1458 (C=C), 1400-1384 (C-C), 1258, 1204, 1123, 1058, 751. MS(FAB), (m/z): 1225 [M +2+Na]<sup>+</sup>, 1185, 1096, 1074, 941, 919, 613.

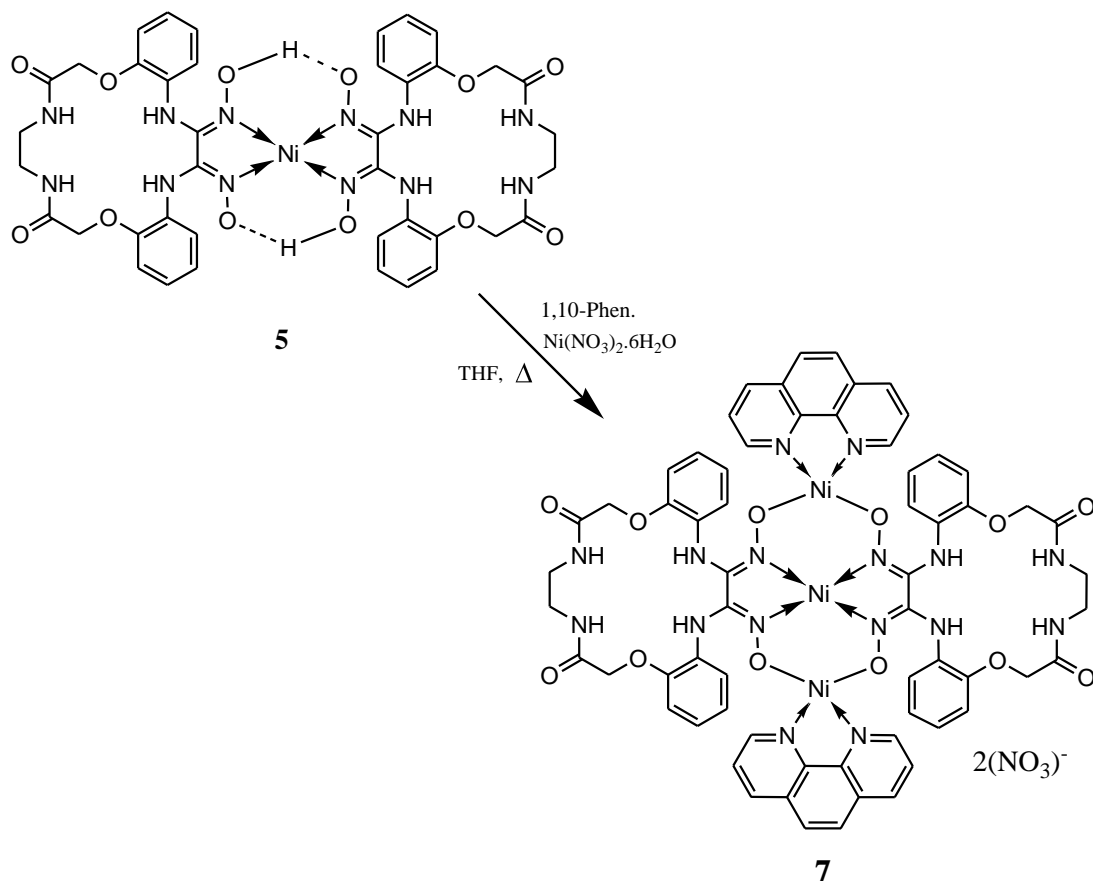




Şekil 3.6. (6) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

### 3.8. $[\text{Ni}_3(\text{L})_2(1,10\text{-Phen})_2(\text{NO}_3)_2]$ Kompleksinin Sentezi (7)

THF (25 mL) içinde çözülmüş tek çekirdekli Ni(II) kompleksinin (5) çözeltisine (0,15 g, 0,16 mmol) sırasıyla 1,10-fenantrolin (0,068 g, 0,38 mmol) ve THF'de (15 mL) çözülmüş  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,11 g, 0,38 mmol) çözeltileri eklendi. Reaksiyon karışımı 10 saat boyunca geri akıma maruz bırakıldı ve sonunda 20 mL hacime buharlaştırıldı. Ham ürün dietil eter (20 mL) eklenerek çöktürüldü. Çökelti, vakumla süzüldü, sırasıyla su, etanol ve dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu. Saf ürün, hareketli fazın THF:hekzan (2:1) olduğu bir çözelti sisteminde  $\text{SiO}_2$ 'de kromatografiyle saflaştırıldı. Kristal ürün, derin dondurucuda konsantre edilmiş kolon fraksiyonundan elde edildi. Vakumla süzüldü ve hekzan ile yıkandı. Saf ürün,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ile kurutuldu. Saf ürün kırmızımsı koyu kahverengindedir. (7) Bileşiğinin sentez reaksiyonu Şekil 3.7. de verilmiştir. (Verim: 0,14 g, %57,8, E.n:  $>300^\circ\text{C}$ ). Elementel analiz  $\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{N}_{18}\text{Ni}_3\text{O}_{18}$ , hesaplanan: C, 49,87; H, 3,66; N, 16,36 %. Bulunanlar: C, 49,66; H, 3,91; N, 16,41. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3290 (N-H), 3061 (Ar-H), 2930 (Aliph-H), 2862 (Aliph-H), 1655 (C=O), 1575 (C=N), 1539-1494 (C=C), 1427 (C-C), 1384 (N-O), 1254, 1122, 1105, 1048, 849, 754, 728. MS(FAB), (m/z): 1536  $[\text{M}-1]^+$ , 1481, 1436, 1382, 1216, 613.

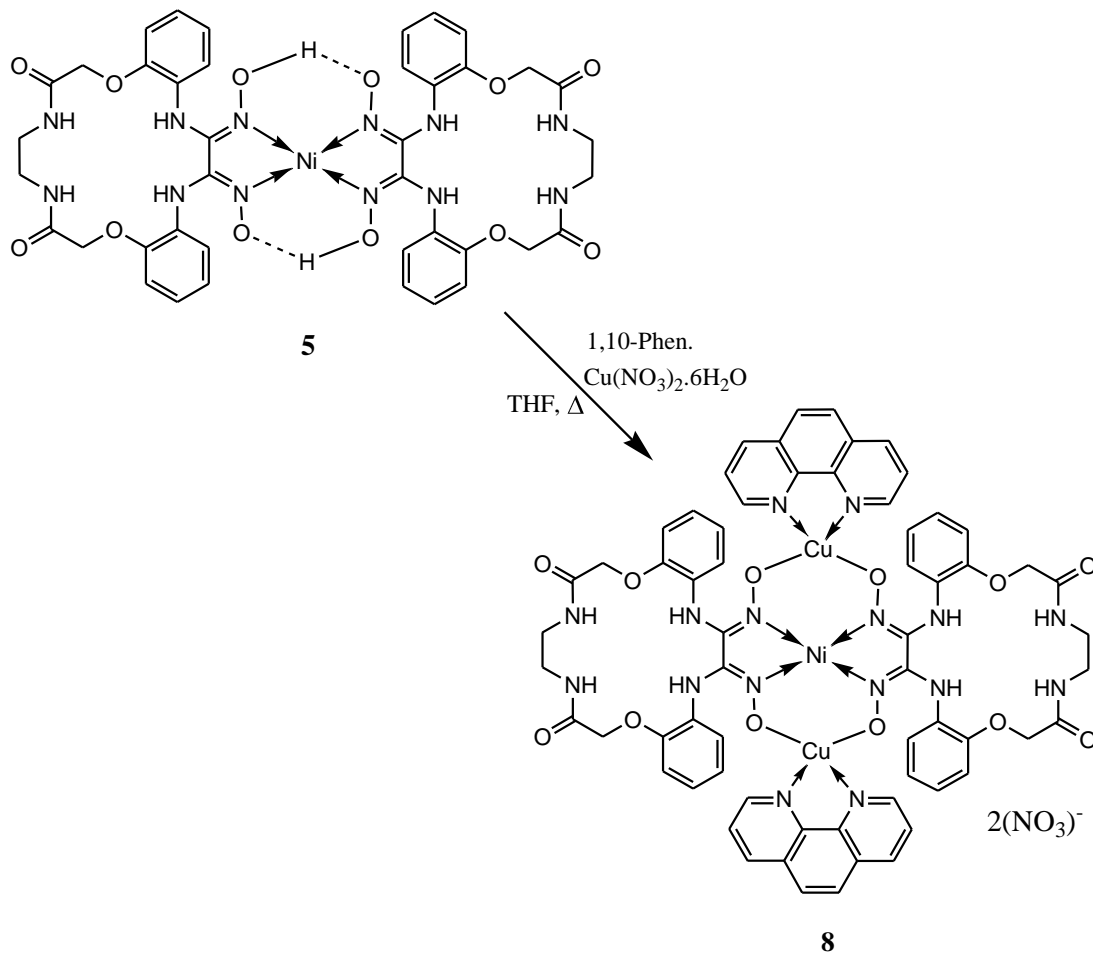


Şekil 3.7. (7) No'lu bileşiğin elde edilmiş reaksiyonu

### 3.9. [Ni(L)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(1,10-Phen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Kompleksinin Sentezi (8)

THF (25 mL) içinde çözülmüş tek çekirdekli Ni(II) kompleksinin (5) çözeltisine (0,15 g, 0,16 mmol) sırasıyla 1,10-fenantrolin ( 0,068 g, 0,38 mmol) ve THF'de (15 mL) çözülmüş Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ( 0,12 g, 0,38 mmol) çözeltileri eklendi. Reaksiyon karışımı 10 saat boyunca reflaks edildi ve sonunda 20 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Ham ürün dietil eter (30 mL) eklenerek çöktürüldü. Çökelti, vakumla süzüldü, su ve dietil eter ile yıkandı, kurutuldu. Saf ürün, hareketli fazın THF: heksan (3:4) olduğu bir çözelti sisteminde SiO<sub>2</sub>'de kromatografiyle saflaştırıldı. Ürün, derin dondurucuda konsantre edilmiş kolon fraksiyonundan elde edildi. Vakumla süzüldü ve heksan ile yıkandı. Saf ürün, metanolden yeniden kristallendirildi ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile kurutuldu. Saf ürün yeşilimsi koyu kahverengindedir. (8) Bileşiğinin sentez reaksiyonu Şekil 3.8. de verilmiştir. (Verim: 0,088 g, %35,5), E.n: >300 °C. Elementel analiz C<sub>64</sub>H<sub>57</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>18</sub>NiO<sub>18</sub> hesaplanan: C, 49,53; H, 3,70; N, 16,24 %. Bulunanlar: C, 49,68; H, 3,83; N, 15,86. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3301 (N-H), 3066 (Ar-H), 2934 (Aliph-H), 1669 (C=O), 1576 (C=N), 1542-1494 (C=C), 1439 (C-C), 1356 (N-O), 1293, 1245, 1120, 1055, 953, 845, 744.  
MS(FAB), (m/z): 1575 [M+1+Na]<sup>+</sup>, 1562, 1491, 1448.



Şekil 3.8. (8) No'lu bileşiğin elde ediliş reaksiyonu

### 3.10. Fiziksel Ölçümler

Sentezlenen vic-dioksim kompleksi ve komplekslerinin karakterizasyonunda bazı fiziksel ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bileşiklere ait fiziksel değerler ilk olarak bileşiklere ait renklilik özellikleri ve erime noktaları olarak ölçüldü. Bileşiklerin daha iyi karakterize edilebilmesi için daha ileri teknikler olarak, termal analizleri, UV-vis spektroskopik ölçümleri ve elektriksel iletkenlik ölçümleri olarak çalışılmıştır.

Hazırlanan bileşiklerin termal analizleri, TG/DTA analizleri olarak ölçülmüştür. Ölçümler otomatik sıcaklık kalibrasyonu yapan bilgisayar kontrollü termal analiz

cihazında  $Al_2O_3$  standart ısı referansına karşılık ölçüldü. Ölçümler azot atmosferinde  $20\text{ }^\circ C/dk$  ısıtma hızı ile  $30-900\text{ }^\circ C$  aralığında platin küvetlerde  $5-7\text{ mg}$  örnek kullanılarak gerçekleştirildi. Sonuçlar DTA cinsinden hesaplandı.

Bileşiklerin UV-vis spektrumları  $5 \times 10^{-5}\text{ M}$  olarak DMSO ve asetik asit de hazırlanan çözeltilerinden  $200-800\text{ nm}$  aralığında spektrumları alındı. Ölçülen değerlerden absorbans değerlerine karşılık molar absorblama katsayıları  $\text{Log } \epsilon$  olarak hesaplandı.

Elektriksel ölçümler için; numunelerin elektrot yüzeyleri gümüş pastası ile kaplandı. Numunelerin dielektrik geçirgenliği ve alternatif akım geçirgenliği  $1\text{MHz}-100\text{ Hz}$  frekans aralığında, oda sıcaklığında Auto Lab 30 Voltametry-FRA2 frekans analizörü kullanılarak ölçüldü. Numuneler  $7\text{ ton/cm}^2$  kuvvet uygulanılarak disk haline getirildi. Numunelere ait  $Z'$  ve  $Z''$  empedans değerleri ölçüldü. Ölçülen değerlerden  $\sigma$  (iletkenlik) değerleri hesaplandı.

## BÖLÜM 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 5 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen FT-IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanıldı.

### 4.1. 18 Üyeli Makrosiklik (E,E,) vic-Dioksim Ligandının (LH<sub>2</sub>) Hazırlanması (4)

2-(2-nitro-fenol)-N-{2-[2-(2-nitro-fenol)-asetilamin]etil}asetamit (2) bileşiğinin sentezi 2 mol 2-nitro-fenol asetik asit etil ester (1) bileşiğinin 1 mol etilen diamin ile ılımlı şartlarda trans amidasyon reaksiyonu ile kabul edilebilir verimli bir şekilde elde edildi. (2) bileşiğinin nitro gruplarının %10'luk palladyum emdirilmiş aktif karbon yanında katalitik indirgenmesi ile bileşik (3) elde edildi. Bu reaksiyonda hidrojen kaynağı olarak %100 lük hidrazin hidrat bileşiği kullanıldı. Bileşik (4) LH<sub>2</sub> ligandı olarak N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> tipinde 18 üyeli azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik sübstitüe (e,e) dioksim şeklinde sentezlendi. Bileşiğin sentezinde (3) bileşiğinin (e,e) dikloro glioksim ile seyreltik şartlarda makrosiklizasyon reaksiyon tekniği kullanılarak NaHCO<sub>3</sub> eşliğinde direk oksimlenerek elde edildi. Reaksiyonda NaHCO<sub>3</sub>, çıkan HCl gazını tutmak için kullanıldı. Bileşik %61,7 verimle elde edildi. Ligandın sentez reaksiyonları Şekil 3.2., Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.'te gösterildiği gibidir. Ligandın hazırlanmasında kullanılan (2) ve (3) bileşiklerinin yapısı elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve MS spektral sonuçlarının değerlendirilmesi ile aydınlatıldı. Bileşik (2) nin FT-IR spektrumunda N-H grubuna ait gerilme bantları 4226 cm<sup>-1</sup> de yoğun ve keskin bir pik olarak ortaya çıktı. 1613 cm<sup>-1</sup> deki amid grubundaki C=O e ait gerilme titreşimi; NH grubu ile C=O grubu arasında oluşan H köprüsünden dolayı daha düşük dalga boyuna kaymıştır. Bu etkileşim 3229 -3155 cm<sup>-1</sup> aralığında geniş bantlar olarak görülebilir. (2) Bileşiğinin nitro gruplarına ait anti syn ve syn librasyonları sırasıyla 1491 cm<sup>-1</sup> ve 1309 cm<sup>-1</sup> de gözlemlendi. Bileşik (2)nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda C=O grubuna komşu CH<sub>2</sub> protonları δ= 7,37 ppm de

singlet olarak 2H integral değeriyle gözükte. Aromatik protonlar  $\delta= 7,81-6,65$  ppm arasında iki dublet ve iki triplet olarak görüldü. Etilendaimin grubundaki CH<sub>2</sub> köprülerine ait alifatik protonlar  $\delta= 2,34$  ppm de 4H integral değerinde singlet olarak görüldü. NH ve C=O grupları arasındaki H bağları NH protonlarını asidik hale getirdi ve NH kayma değerleri <sup>1</sup>H-NMR’ında gözlenemedi. Bileşik (2)nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda  $\delta= 151,32-110,23$  ppm arasında çıkan 7 adet kimyasal kayma değeri aromatik karbonlara ve C=O grubuna komşu alifatik CH<sub>2</sub> karbonuna aittir. Etilen diamin grubuna ait diğer alifatik karbonlar  $\delta= 20,05$  ppm de tek pik olarak gözlendi. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının ikisi de (2) bileşiğinin simetrik yapısını desteklemektedir. MS spektrumunda bileşik (2)nin moleküler iyon piki m/z 486 olarak [N<sup>+</sup>3Na]<sup>+</sup>-1 şeklinde görüldü. Molekülün azot ve oksijen içeriği ortamda çokça bulunan Na<sup>+</sup> iyonlarını bağlamasına sebep olur, bu da molekülü stabil hale getirir. (2) Bileşiğine ait spektrumlar (Ek 1, Ek 2, Ek 3 ve Ek 4) te verilmiştir.

(3) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda; nitro gruplarının indirgenmesi sonucunda elde edilen aromatik NH<sub>2</sub>’lere ait simetrik ve asimetrik gerilme vibrasyonları sırasıyla 3322 cm<sup>-1</sup> ve 3292 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıktı. Nitro gruplarının mezomerik etkileşimiyle karşılaştırıldığında aromatik aminler daha düşük indüktif etkileşime sahiptirler. Bu yüzden (3) bileşiğindeki H bağları (2) bileşiğindekiyle göre daha zayıftır ve (3) bileşiğinin amino gruplarına ait N-H vibrasyonu daha düşük bir değer olan 3425 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıktı. Diğer taraftan karakteristik NO<sub>2</sub> vibrasyonları ortadan kayboldu ve NH<sub>2</sub> gruplarına ait deformasyon bantları 1618 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıktı. Bileşik (3)ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda döteryumla yer değiştirebilen hetero atomlara bağlı amid grubunun NH protonları ve aromatik aminler sırasıyla  $\delta= 8,39-4,39$  ppm de gözlendi. Bunu doğrulamak için döteryumla yer değiştirme deneyi; NMR tüplerine 1-2 damla D<sub>2</sub>O ilave edilerek gerçekleştirildi. (3) Bileşiğinin C=O gruplarına komşu CH<sub>2</sub> protonlarına ait sinyaller 5,12 ppm’e kaydı ve 4H integral değerinde singlet olarak ortaya çıktı. Aromatik protonlar  $\delta= 6,77-6,47$  ppm aralığında iki dublet ve iki triplet olarak, alifatik protonlar ise  $\delta= 3,33$  ppm’de triplet olarak gözlendi. (3)’ün <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda  $\delta= 168,23-111,48$  ppm arasında ortaya çıkan pikler aromatik karbonlara aittir ve de alifatik karbonlar sırasıyla  $\delta= 67,13$  ppm ve  $\delta= 38,31$  ppm’lerde ortaya çıktı. (3)’ün moleküler iyon piki m/z 358’de [M]<sup>+</sup> olarak tespit edildi. (2) ve (3) bileşiklerine ait bütün spektroskopik veriler ve elemental analiz

sonuçları uyum içindedir ve önerilen yapıyı desteklemektedirler. (3) Bileşiğine ait spektrumlar (Ek 5, Ek 6, Ek 7 ve Ek 8) de verilmiştir.

(4) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda 18 üyeli makrosiklik halkaya bağlı vic-dioksim gruplarına ait OH gerilme vibrasyonları  $3375\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıktı. Makrosiklik halkadaki amid ve amin gruplarına ait N-H gerilme bantları net olmamakla birlikte  $3294\text{ cm}^{-1}$  de gözükte. Aromatik protonlar  $3086\text{ cm}^{-1}$  de, alifatik protonlar  $2936\text{-}2866\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıktı. Oksim gruplarının asidik özelliğinden dolayı FT-IR spektrumunda organik asit benzeri deformasyonlar oluştu. Bunun sebebi molekül içi H bağları şeklinde yorumlanabilir. Bileşiğe ait C=O grubu  $1660\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkarken, imin gruplarına ait C=N gerilme titreşimleri  $1602\text{ cm}^{-1}$  de omuz olarak ortaya çıktı.  $1540\text{ cm}^{-1}$  de aromatik halkalara ait C=C gerilmeleri ortaya çıkarken, makrosiklik halkadaki C-C tek bağ deformasyonları  $1438\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıktı. Oksim gruplarına ait karakteristik N-O deformasyon bandı orta şiddette belirgin bir pik olarak  $945\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. (4) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (DMSO- $d_6$  da alınan) oksim grubuna ait, hetero atoma bağlı döteryum atomlarıyla değişebilen asidik protonlar  $10,56\text{ ppm}$  de 1H integral değerinde ortaya çıktı.  $\delta= 8,69\text{-}7,68\text{ ppm}$  arasında makrosiklik halkaya ait hetero atomlara bağlı protonlar 4H integral değerinde multipler olarak görüldü. Hetero atomlara ait bu protonlar  $\text{D}_2\text{O}$  ile yer değiştirme deneyinde NMR spektrumunda kayboldu.  $\delta= 7,19\text{-}6,62\text{ ppm}$  aralığında ortaya çıkan 8H integral değerindeki multipler makrosiklik halkaya kaynamış durumda bulunan aromatik halkalara ait protonlar olarak tespit edildi. Makrosiklik halkanın diğer alifatik C-H protonları ise  $\delta= 4,60\text{-}3,19\text{ ppm}$  aralığında 8H integral değerinde ortaya çıktı.

(4) Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda aromatik halkalara ait 6 karbon  $\delta= 143,41\text{-}112,12\text{ ppm}$  aralığında, oksim karbonları  $\delta= 148,25\text{ ppm}$  de ve makrosiklik halkadaki C=O grubuna ait karbonil karbonu ise  $\delta= 168,30\text{ ppm}$  de ortaya çıktı. Makrosiklik halkanın alifatik karbonları  $\delta= 67,63\text{-}38,03\text{ ppm}$ 'lerde gözlendi. (4) Bileşiğinde makrosiklik halka içerisindeki molekül içi etkileşimler;  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ekstra yarılmalara sebep olurken,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda yan piklerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır [46, 47, 48]. İlgili spektrumlar (Ek 9, Ek 10, ve Ek 11)

de verilmiştir. Bileşiğin kütlelerinde moleküler iyon piki  $m/z$  443  $[M+1]^+$  şeklinde temel pik olarak gözlemlendi. (4) Bileşiğine ait kütle spektrumu (Ek 12) de verilmiştir.

LH<sub>2</sub> ligandı (4) ve bu ligandın sentezlenmesinde başlangıç maddeleri olarak sentezlenen (2) ve (3) bileşiklerine ait elementel analiz sonuçları hesaplanan teorik oranlarla karşılaştırıldığında istenilen kabul sınırları içerisinde tespit edilmiştir. Bulunan sonuçlar önerilen molekül yapıları ile uyum içerisinde.

#### 4.2. Poli Nükleer Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Hazırlanması (5-8)

Poli nükleer komplekslerin hazırlanmasında ilk aşama olarak mono nükleer  $[Ni(LH)_2]$  kompleksi (5) hazırlanmıştır. Bu kompleksin hazırlanması *vic*-dioksim ligandı (4),  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  tuzu ile 2/1 oranında metanol içerisinde reaksiyona sokularak gerçekleştirildi. (5) kompleksinin oluşumu sırasında oksim protonunun iyonlaşması sebebiyle ayırt edilir bir şekilde pH düşmesi gözlemlendi. Oluşan kompleksin izolasyonunda ortamın pH sı 0,1N KOH in metanoldeki çözeltisi ile yaklaşık 8'e ayarlanarak hafif kalem haline getirildi. Bu sayede tamamen protonu uzaklaştırılan bis(*vic*-dioksim)Ni(II) kompleksi nötral bir kompleks halini alıp reaksiyon ortamında çöktü. Tri-nükleer Ni(II) bileşiği olan  $[Ni_3(LH)_2]$  (6) bileşiğinin hazırlanmasında, aynı yöntem uygulanmakla birlikte stokiometrik olarak (4) bileşiği  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  tuzu ile 2/3 oranında reaksiyona sokuldu. Bileşiğin oluşumunda kompleks yapmaya uygun 18- üyeli  $N_4O_2$  yapısında karışık donörlü makrosiklik halka Ni(II) katyonu ile kompleks verecek uygun kavite büyüklüğüne sahip olup, hem koordinatif ve hem de iyon-dipol etkileşimleri vererek kompleks oluşturmuştur.

Sentezlenen makrosiklik sustitue *vic*-dioksim ligandı (4) ve onun mononükleer Ni(II) (5), polinükleer Ni(II) (6), (7) ve Cu(II) (8) komplekslerine ait elde edilen verimler ve erime noktaları Tablo 4.1. de toplu olarak verilmiştir. Komplekslerin erime noktalarının 300°C nin üzerinde olması, bu bileşiklerin termal özelliklerinin anlaşılabilmesi için termal analiz çalışmalarını zorunlu hale getirmiştir.



Tablo 4.1. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri

Bileşik	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)
4	Açık kahverengi	195-198	61,7
5	Açık kahverengi	>300	78,9
6	Kahverengi	>300	82,6
7	Kırmızımsı koyu kahverengi	>300	57,8
8	Yeşilimsi koyu kahverengi	>300	35,5

Mono nükleer Ni(II) kompleksi (**5**) in FT-IR spektrumunda, *vic*-dioksim kompleksine ait O-H...H hidrojen köprülerine ait O-H gerilimleri  $3346\text{ cm}^{-1}$  ortaya çıkmıştır. Komplekste substitue konumdaki 18 üyeli  $\text{N}_4\text{O}_2$  yapısındaki makrosiklik halkaya ait N-H gerilimler halka içi hidrojen bağları nedeni ile karakteristikleri olan keskin bantlar yerine, şiddetli fakat yayvan bat şeklinde  $3289\text{ cm}^{-1}$  görülmüştür. Aromatik ve alifatik hidrokarbon gruplarına ait  $=\text{C-H}$  ve  $-\text{C-H}$  gerilimleri sırasıyla,  $3078$  ve  $2931\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıktı. Makrosiklik halkadaki karbonil grubuna ait  $\text{C=O}$  gerilimi serbest ligandla yaklaşık aynı dalgaboyunda rezonans değerine sahipken, koordinasyon sonucu metale bağlanmış olan  $\text{C=N}$  gerilimi yaklaşık olarak  $40\text{ cm}^{-1}$  kayarak  $1594\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlendi. Makrosiklik halkanın taşıdığı alifatik ve aromatik C-H deformasyon bantları karakteristik olarak liganda benzer şekilde  $1545\text{-}1455\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkarken, eterik oksijen köprüleri halka içindeki kuvvetli delokalizasyondan ötürü belirgin olarak tespit edilememiştir. Mono nükleer Ni(II) (**5**) bileşiğinin  $d^8$  elektronik konfigürasyonuna sahip nikel (II) tuzu ile diamanyetik yapılu kare düzlem kompleks vermesi beklenir. Ancak burada substitue konumdaki makrosiklik halkanın geometriyi tetragonal yönde bozunmaya uğratması da söz konusudur. (**5**) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spekturumunun alınabilmiş olması bu bileşiğin karedüzlem yapıda olduğunu kanıtlar. Bununla birlikte makrosiklik halkaların sterik olarak yapının düzlemselliği üzerine olan etkisi, alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda J-J etkileşimlerine engel olduğundan piklerin deformasyonuna sebep olmaktadır. Bu yüzden spektrumda pikler ilgili kayma değerlerinde multipler olarak ortaya çıkmıştır. (**5**) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu (Ek 13) te verilmiştir. Kuvvetli H-O...H etkileşimleri *vic*-dioksim Ni(II) kompleksinde protonun oldukça düşük alana kaymasına neden olmakta bu yüzden de  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda bu sinyalin gözlenememesi sonucunu doğurmaktadır [39, 47-50]. (**5**) Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Ek 14) te verilmiştir. (**5**) bileşiğinin FAB-MS spektrumunda

moleküler iyon piki (m/z) 940 da  $[M-1]^+$  olarak gözlemlendi. Önerilen bileşik formülüne ait alt fraksiyonlar spektrumunda ayrıca analiz edildi, (5) bileşiğinin kütle spektrumu ve analizleri (Ek 15) te verilmiştir.

Trinükleer (6) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaydedilen pikler büyük bir oranda mono nükleer Ni(II) kompleksi (5) ile benzeşmektedir. Bununla birlikte, özellikle 18 üyeli makrosiklik halka içine yerleşen Ni(II) iyonunun bağlanma şeklinin tam bir koordinatif bağla olmaması ve fakat alkali metallerin taç eter halkalarına bağlanmasına benzer şekilde iyon-dipol etkileşimi şeklinde olması, halka içerisindeki asiditeyi artırır yönde etkiler ortaya çıkarmıştır. Bunun sonucunda; bileşiğin FT-IR spektrumunda  $3358\text{ cm}^{-1}$  ve  $3279\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkan O-H ve N-H gerilimleri daha şiddetli batlar olarak ortaya çıktı. Buna ilaveten Ni(II) iyonunun halkadaki NH üzerinden bir miktar koordinatif bağ yapması N-H geriliminin düşük dalga boyuna kaymasına ve daha belirgin bir omuzun  $3279\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmasına sebep olmuştur [33,49,51,52], (6) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu (Ek 16) da verilmiştir.

(6) bileşiğinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z 1225 de  $[M+2+Na]^+$  olarak gözlemlendi. Makrosiklik halkaya koordine olan Ni(II) iyonlarının esas valensleri koordinasyonu oktahedral konuma tamamlayan 4  $\text{Cl}^-$  ligandı ile doyurulmaktadır. Diğer ilgili fraksiyon piklerin yorumlanması önerilen  $[\text{Ni}_3(\text{LH})_2\text{Cl}_4]$  yapısını destekler yöndedir. (6) bileşiğinin kütle spektrumu ve analizleri (Ek 17) de verilmiştir.

Tri nükleer  $[\text{Ni}_3(\text{L})_2(1,10\text{-Phen})_2(\text{NO}_3)_2]$  (7) ve  $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(1,10\text{-Phen})_2(\text{NO}_3)_2]$  (8) bileşikleri mono nükleer (5) bileşiğinin 1/2 stokiometrik oranında 1-10 fenntrolin ve ilgili metal nitrat tuzu eşliğinde THF içerisinde kaynatılması ile hazırlandı. Reaksiyonda oksim grubuna ait hidrojen köprüsü oluşturan proton koparken trinükleer kompleksleri oluşturan diğer metal tuzları bir ucundan iyonik oksim oksijenine koordine olurken diğer uçtan 1-10 fenontriline bağlandı. Oluşan bileşikler iyonik karakterli olup nitrat tuzları halinde izole edilebilmiştir. (6), (7) ve (8) bileşiklerinin molekül yapılarında, makrosiklik halkaya bağlı Ni(II) ve oksim grubu ile 1-10-fenontriline koordine Ni(II), Cu(II) iyonlarının oluşturmuş olduğu

komplekslerin geometrilerinin tetrahedral yapılı ve paramanyetik olmaları sebebiyle  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları alınamamıştır [53].

(7) bileşiğinin FT-IR spektrumunda oksim grubuna ait O-H gerilimleri tamamen kaybolduğundan hetero atomlara bağlı X-H (X: O, N gibi hetero atomlar) gerilimlerinin gözleendiği bölgede yalnızca makrosiklik halkaya ait N-H gerilimleri  $3290\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmıştır. Bileşiğe ait diğer titreşim bantları başlangıç bileşiği olan (5) bileşiği ile yaklaşık değerlerde gözlenirken oksimler için karakteristik olan N-O deformasyon bandı  $849\text{ cm}^{-1}$  e kaymıştır [47]. Bileşikte koordinatif olarak bağlı durumdaki nitrat gruplarına ait N-O gerilimleri şiddetli pik olarak  $1384\text{ cm}^{-1}$  de gözleendi. (7) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu (Ek 18) de verilmiştir. (7) bileşiğinin alınan FAB-MS kütle spektrumunda, moleküler iyon piki nitrat kompleksi olarak  $m/z$  1536 da gözleendi. *vic*-dioksim kompleksinin merkezindeki Ni(II) iyonun oluşturduğu yeni komplekste kare düzlem geometrisi uçtaki iki adet tetrahedral Ni(II) kompleksinin zorlaması yüzünden  $O_h$  simetrisi yönünde bozulmuş ve iki  $\text{NO}_3^-$  iyonu merkezdeki nikel iyonunun aksiyal konumlara koordine olarak hem esas valensi hem de yardımcı valensini doyumuştur. Spektrumda gözlenen diğer fraksiyon pikleri önerilen yapıyı destekler niteliktedir. (7) Bileşiğinin kütle spektrumu ve analizleri (Ek 19) da verilmiştir.

(8) Bileşiğinin, FT-IR spektrumunda da (7) bileşiği için gözlenen karakteristik sonuçlar yaklaşık olarak gözlenmiştir. Makrosiklik halkaya ait N-H gerilimi  $3301\text{ cm}^{-1}$  de, oksim grubuna ait C=N gerilimi ve N-O deformasyon bandı sırasıyla  $1576\text{ cm}^{-1}$  ve  $845\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.  $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{Phen})_2(\text{NO}_2)_3]$  yapısındaki trinükleer (8) kompleksinde merkezi Ni(II) iyonu  $O_h$  simetrisine sahip olup koordinasyon küresi içindeki nitrat grubuna ait N-O gerilimleri ise  $1355\text{ cm}^{-1}$  de tespit edilmiştir. (8) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu (Ek 20) de verilmiştir. Bileşiğin FAB-MS kütle analizinde moleküler iyon piki (7) bileşiğine benzer şekilde nitrat kompleksi şeklinde  $m/z$  1575  $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$  olarak gözleendi. Spektrumdaki diğer fraksiyon piklerinin yorumlanması önerilen yapıyı destekler niteliktedir. (8) Bileşiğinin kütle spektrumu ve analizleri (Ek 21) de verilmiştir. Homo ve hetero trinükller olarak hazırlanan komplekslere ait elde edilen spektroskopik veriler önerilen yapıyı açıklayıcı yönde daha önceki literatür bilgileri ile uyum içerisindedir [41, 53, 54].

Mononükleer (5) kompleksi ve trinükleer (6), (7), (8) komplekslerinin ölçülen elementel analiz değerleri teorik olarak hesaplanan değerlerle karşılaştırıldığında önerilen yapıları desteklemektedir. Ölçülen değerler önerilen yapıların kabul edilebilirliği açısından kabul sınırları içerisinde.

### 4.3. UV-vis Spektrumları

Sentezi gerçekleştirilen LH<sub>2</sub> ligandı (4), mononükleer kompleksi (5) ve polinükleer kompleksleri (6), (7), (8) e ait UV-vis spektroskopik sonuçları toplu halde Tablo 4.2. de verilmiştir. Ligandın ve komplekslerin spektrumları DMSO ve AcOH içerisinde 5x10<sup>-5</sup> M çözeltilerinden alındı ve molar absorpsiyon katsayıları log ε olarak hesaplandı. Kullanılan çözücüler tabloda indis olarak verilmiştir. Bütün bileşiklerin 800-200 nm arasında alınan spektrumlarında Beer kanununa uydukları gözlemlendi.

Tablo 4.2. Sentezlenen bileşiklerin UV-vis spektral değerleri

Bileşik	λ (log ε)					
	(4) <sup>a</sup>	273 (4,678)	310 (4,044)	351 (3,405)	397 (3,109)	440 (3,012)
(5) <sup>a</sup>	260 (4,392)	294 (4,168)	366 (3,537)	388 (3,412)	437 (3,098)	-
(6) <sup>b</sup>	251 (4,378)	285 (4,283)	320 (4,092)	336 (4,020)	429 (3,464)	530 (3,110)
(7) <sup>a</sup>	272 (4,330)	294 (4,033)	331 (3,584)	396 (3,308)	452 (3,149)	556 (2,647)
(8) <sup>a</sup>	272 (4,459)	298 (4,297)	389 (4,009)	445 (3,912)	563 (3,688)	680 (3,588)

a: DMSO da, b: AcOH da

LH<sub>2</sub> ligandına ait UV-vis spektrumunda C=N grubuna ait π→π\* geçişleri 273 nm de omuz olarak çıkarken mono nükleer kompleks olan (5) bileşiğinde bu geçiş 294 nm ye, polinükleer komplekslerden (6) nolu bileşikte 285 nm ye, (7) ve (8) bileşiklerinde 294 ve 298 nm değerlerine kaymıştır. Ligandta belirgin olamayan oksim grubuna ait n→π\* geçişleri kompleks oluşumundan sonra simetrideki değişiklik sebebiyle komplekslerde daha belirgin hale gelmiştir. Söz konusu komplekslerden mono nükleer (5) kompleksinde 366-388 nm, tri nükleer komplekslerden (6) nolu bileşikte 320-336 nm aralığında zayıf pikler olarak gözlenmiştir. Bu söz konusu n→π\* geçişleri diğer ikincil ligandlara koordine tri

nükleer komplekslerde (7, 8) simetrideki distorsiyonun artması sebebiyle daha da belirgin hale gelmiş ve sırasıyla 331-396 nm, 389-445 nm aralığında ortaya çıkmıştır. Simetrideki bu bozulma M→L ve L→M yük aktarım bantlarını poli nükleer komplekslerde 429-680 nm aralığında belirgin hale getirmiştir. Gözlenen bu sonuçlar, özellikle mono nükleer (5) kompleksinden hareketle hazırlanan poli nükleer komplekslerde oluşan yeni kompleks merkezlerinin merkezdeki kare düzlem yapılı Ni(II) vic-dioksimat yapısını az veya çok oranda distorsiyona uğrattığı sonucunu desteklemektedir ve literatür bilgileri ile uyum içerisindedir [41, 54, 55]. İlgili UV-vis spektrumları (Ek 22) de verilmiştir.

#### 4.4. Termal Analizler

Hazırlanan komplekslerin erime noktalarının 300°C nin üzerinde olması sebebiyle termal davranışları ve bozunma özelliklerinin daha iyi anlaşılması için ligandın ve komplekslerin TG/DTA analizleri yapıldı. Komplekslerin termal davranışları ligandın davranışları ile karşılaştırıldı. Ölçümler azot atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızı ile 30-900 °C aralığında platin kaplar kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen veriler Tablo 4.3. de toplu olarak verilmiştir.

LH<sub>2</sub> (4) ligandın da 195,6-226,8 °C hücre sıcaklığı aralığında belirgin ekzotermik bozunma(erime) gözlenirken komplekslerde bu gözlenmemektedir. Oksimler ve oksim kompleksleri için karakteristik olan bozunma özellikleri hem ligand ta, hem de komplekslerde tespit edilmiştir.

Tablo 4.3. Ligand ve Komplekslerin Termal Analiz Sonuçları

Bileşik	Erime ( Bozunma)		Isısal Deformasyon		Karbonlaşma	
	Hücre Sıcaklığı (°C)	$\mu V$	Hücre Sıcaklığı (°C)	$\mu V$	Hücre Sıcaklığı (°C)	$\mu V$
(LH <sub>2</sub> ) (4)	195,6 -226,8	39,19-38,43	295,9-407,5	44,76-45,11	504,0	41,47
[Ni(LH) <sub>2</sub> ] (5)	-	-	250,4-408,1	35,41-35,80	526,8	30,72
[Ni <sub>3</sub> (LH) <sub>2</sub> ]Cl <sub>4</sub> (6)	233,7-362,6	33,00-33,54	381,6-491,4	32,50-29,67	550,2	26,79
[Ni <sub>3</sub> (L) <sub>2</sub> (1,10Phen) <sub>2</sub> ] (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (7)	282,2-350,7	42,94-43,58	-	-	487,1	37,89
[Ni(L) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (1,10-Phen) <sub>2</sub> ] (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (8)	228,6-295,1	39,06-39,91	320,7-407,8	39,35-37,97	496,3	35,33

Oksimlerde ve oksim komplekslerinde bileşikler gaz çıkışı ile endotermik erime yada bozunma özellikleri gösterirler [56-59]. Karbonlaşma olarak yorumlanan bozunma değerleri ligand için 295,9 °C ısısal parçalanma (deformasyon) şeklinde başlayıp 504,0 °C ye kadar devam etmektedir.

Komplekslerin termal davranışlarından mono nükleer kompleks (5) te bariz bir ekzotermik erime izlenmezken 250,4-408,1 °C aralığında meydana gelen termal değişim ısısal deformasyon ve 526,8 °C de karbonlaşma olarak yorumlanmıştır.

Polinükleer komplekslerde (6,7,8) 228,6-362,6 aralığında ekzotermik bozunma davranışları tespit edilmiştir. (7) bileşiğinde belirgin bir deformasyon gözlenmezken (6) ve (8) bileşikleri sırasıyla 381,6-491,4 °C ve 320,7-407,8 °C aralığında deformasyon şeklinde termal değişimler gözlenmiştir. Tri nükleer komplekslere ait karbonlaşma değerleri karşılaştırıldığında (6) bileşiğinin bozunma hücre sıcaklığı 550,2 °C dir ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> grubunu ihtiva eden (7) ve (8) bileşiklerinin karbonlaşma sıcaklıkları olan 487,1 °C ve 496,3 °C değerlerinden daha düşüktür. İlgili TG/DTA spektrumları (Ek 23) de verilmiştir.

#### 4.5. Elektriksel Özellikler

Sentezlenen makrosiklik yapılu *vic*-dioksim ligandının ve mono nükleer ve tri nükleer komplekslerinin elektrik iletkenlikleri,  $\sigma$  (S/cm ) olarak hesaplanmıştır. Bunun için

bileşiklere ait  $Z'$  deneysel empedans değerleri ölçüldü. Bu değerler teorik  $Z''$  değerleri ile karşılaştırılarak grafiğe geçirildi. İlgili spektrum (Ek 24) te verilmiştir.

Ölçülen empidanslara karşı bileşiklere ait gerçek direnç değerleri ( $Z = R * jX$ ) eşitliği ile hesaplandı.

R;gerçek direnci,  $jX$ ; çevre etkilerini gösteren kompleks bir sayıyı karakterize etmektedir. Bileşiklere ait iletkenlik değerleri ise bulunan R değerleri,

$$\sigma = l / (R * A) (S/cm)$$

eşitliği gereği hesaplandı. Burada , R; hesaplanan gerçek direnç, A; aktif disk alanı, l; film kalınlığını karakterize etmektedir. Örneklere ait bulunan değerler Tablo 4.4. de verilmiştir. Tabloda verile  $Q_p$  değeri örneklerin uygulanan gerilim karşısında polarlanma kapasitansını, n ise polarlanabilme karakteri için normalizasyon sabitini karakterize etmektedir.

Tablo 4.4. Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri

Bileşik	$Q_p$	n	l (cm)	R	A (cm <sup>2</sup> )	$\sigma=l/(R*A)(S/cm)$
4	2,54441e <sup>-14</sup>	0,71113	0,07	5,32153e7	0,9	1,46e <sup>-9</sup>
5	1,08033e <sup>-14</sup>	0,67424	0,07	4,4644e7	0,18	8,36e <sup>-9</sup>
6	3,43057e <sup>-14</sup>	0,71699	0,075	4,58275e7	1	1,64e <sup>-9</sup>
7	7,93598e <sup>-14</sup>	0,68758	0,135	1,06326e7	1,25	1,02e <sup>-8</sup>
8	1,31867e <sup>-14</sup>	0,6818	0,1	4,00253e7	0,8	3,12e <sup>-9</sup>

Frekans=10 MHz; V=0,1 volt

Bileşiklerin bulunan polarlanabilme özelliklerine bağlı olarak gösterdikleri elektriksel iletkenliklerine bakıldığında, bileşiklerin oldukça moleküler karakterli olduğu yorumu yapılabilir. Gerek ligandın ve gerekse komplekslerin iletkenlik değerleri 1,46e<sup>-9</sup> -1,02e<sup>-8</sup> arasında çok düşük değerler olup, özellikle komplekslerdeki koordinatif bağların sağlamlığına işaret etmektedir. Buna göre oluşan tri nükleer komplekslerde (6) bileşiğinde makrosiklik kavite içine yerleşen Ni(II) iyonu veya (7) ve (8) bileşiklerinde oksimat oksijenleri ile 1,10-fenontralin ligandına bağlanan Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının sırası ile sağlam yapıli oktahedral ve tetrahedral yapıli

kompleksler oluşturmuştur. Bunlara ilave olarak (7) ve (8) bileşiklerinin oluşumunda ise merkezdeki Ni(II) iyonunun kare dözlem yapısının bozularak 6 koordinasyonlu oktahedral yapıya dönüştüğü ve aksiyal konumlarına hem yardımcı valensi ve hem de yük dengesini sağlayan yardımcı valensi doyuran NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gruplarını koordinatif olarak bağladığı bu yüzden de moleküllerin moleküler karakterlerinin daha baskın olduğu şeklinde yorumlanabilir.



## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada bir 18 üyeli  $N_2O_4$  yapısında makrosiklik halka içeren *vic*-dioksim ligandı sentezlenmiş ve bu ligandın içerdiği farklı farklı donör grupların metal bağlama kapasitelerinin araştırılabilmesi için mono nükleer ve poli nükleer kompleksleri hazırlanmıştır.

Yapılan çalışmada ilk adım olarak molekülün diğer kısımlarındaki elektron verici azot ve oksijen atomlarına göre elektron verme özellikleri daha yüksek olup şelat oluşturucu yapıları sebebiyle daha kuvvetli ligand konumundaki *vic*-dioksim grupları ile  $\frac{1}{2}$  metal/ligand oranı kullanılarak mono nükleer Ni(II) kompleksi oluşturulmuştur. Burada nikel iyonunun seçilme sebebi  $d^8$  yapısında Ni(II) iyonunun dimetil glioksim(DMG) ligandın da olduğu gibi seçici ve analitik verimlilikte kare düzlem kompleksler oluşturmasıdır. Bu sayede DMG ligandına alternatif bir ligandın hazırlanması söz konusudur.

Hazırlanan mono nükleer Ni(II) kompleksinde bulunan 18 üyeli azot ve oksijen atomlarını içeren makrosiklik halkanın kompleks oluşturma kapasitesinin değerlendirilebilmesi için  $\frac{3}{2}$  metal/ligand oranı kullanılarak tri nükleer Ni(II) kompleksi hazırlanmıştır. Bu sayede ortamdaki metal derişimine göre ligandın seçimli olarak önce oksil uçları ile kompleks oluşturduğu, artan metal iyonları ile de makrosiklik halka üzerinden kompleks oluşturduğu sonucuna varılabilir.

Hazırlanan mono nükleer kompleksin 1,10 fenantrolin gibi şelat oluşturucu farklı ligandların varlığında oksimat grubuna ait iyonik oksijen üzerinden farklı yapıda kompleksler verebildiği de gözlenmiştir. Bu sonuç literatürdeki benzer yapıli komplekslerle benzerlik göstermektedir. Bu tür komplekslerin çok sayıda manyetik, optik ve elektriksel uygulamalarının olduğu ayrıca bilinmektedir.

Sentezlenen bileşikler belirlenen özellikleri ile farklı metallerle bileşik oluşturabilirler. Çok fonksiyonlu kompleks oluşturucu bir malzeme olarak hazırlanmış olduğumuz bu ligand-metal ekstraksiyonunda immobilisasyon ajanı veya kantitatif tayinler için metal sensörü olma ihtimali vardır.

## KAYNAKLAR

- [1] CHAKRAVORTY, A., Structure Chemistry of Transition Metal Complex of Oximes. *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46, 1974.
- [2] FIUZA, S.M., AMADO, A.M., OLIVEIRA, P.J., SARDAO, V.A., de CARVALHO, L.A.E.B., and MARQUES, M.P.M., Pt(II) and Pd(II) Polyamine Complexes as New Anticancer Drugs; A Structure-Activity Study. *Letters in Drug Design & Discovery*, 3(3): 149-151, 2006.
- [3] SMITH, P. A. S., *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, 2, New York, Benjamin, 29, 1966.
- [4] KETTLE, S.F.A., *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press, New York, 1998.
- [5] PORTERFIELD, W., *Inorganic Chemistry*, Addison Wesley Publishing Co., p 286. Canada, 1986.
- [6] FESSENDER, R.J., and Fesender, J.S., *Organik Kimya Çözümleri*. Çev. Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, 230 s., Ankara, 1993.
- [7] TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylene Dione Dioxime and Comparison With B<sub>12</sub> Model Compounds, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 1029, 1983.
- [8] ESEN, R.E., Bazı vic-Dioksimlerin Sentezi ve Bunların Mn(II) Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Muğla Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi Muğla, 2002.
- [9] MOLLER, C.R., *Chemistry of Organic Compounds*, 3rd. Edition, Philadelphia, W.B. Saunders Company, 1966.
- [10] NESMEYANOV, A.N., and NESMEYANOV, N.A., *Fundamentals of Organic Chemistry*, 2, Moscow 166, 1974.
- [11] BURAKEVICH, J.V., LORE, A.M., and VOLPP, G.P., *J. Org. Chem.* 36. 1, 1971.

- [12] ERTAŞ, M., KORAY, R., BEKAROĞLU, Ö., A Novel Dithioferrocenophone with a vic-Dioxime Moiety in The Bridging Chain., *J., of Org. Chem.*, 319, 197-199, 1987.
- [13] GÖK, Y., BEKAROĞLU, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New  $\alpha$ -Dioximes, *Synth., React., İnorg., Met-Org. Chem.*, 11, 621-631, 1981.
- [14] HÜSEYİNZADE, A., İREZ, G., Bazı Aminoglioksimlerin Ka Sabitlerinin Tayini, Selçuk Üniv., Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, 10, 16, 1990.
- [15] GREEN, A.L., and SAVILLE, B., The reaction of oximes with isopropyl methylphosphono-fluoridate (Sarin), *J. Chem. Soc.*, pp 3887, 1956.
- [16] ERDİK, E., OBALI, M., YÜKSEKİŞİK, N., ÖKTEMER, A. PEKEL, T., İHSANOĞLU, E., Denel Organik Kimya, A.Ü. Yayınları, Ankara, 1987.
- [17] GÖK, Y., Yeni  $\alpha$ -Dioksimlerin Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, KTÜ., Doktora Tezi, Trabzon, 1981.
- [18] BRITZINGER, H., TITZMANN, R., Notiz Über Einige Hologenierte Aliphatische Oxime *Ber.*, 85, 345, 1952.
- [19] GRUNDMANN, C., MINI, V., DEAN, J., M., FROMMELD, H.D., *Liebigs. Ann. Chem.*, Vol., 687, pp. 191-214, 1965.
- [20] ALEXANDROU, E.N., and NICOLAIDES, D.N., 1,3-Addition Reactions of Cyanogen di-N-Oxide. *J. Chem. Soc.*, pp. 2319-2321, 1969.
- [21] PAPAFIL, M. A., KLEINSTEIN, A., MACOVEI, A., The Colometric Determination of Copper with Diphenyl-di-O-Tolyl-Oxosomidine. *Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Iasi, Sect., I (N. S.)*, 2, 241-250, 1956.
- [22] PETERSEN, B.S., LARSEN, E., Anti-Amphi and Cis-Trans isomerisms in Some Bis(dioximato) Nickel(II) Complexes. *Acta Chem. Scand*, 27, No.9, pp. 3271-3301, 1973.
- [23] TÜZÜN, C., *Organik Reaksiyon Mekanizmaları*, 3. Baskı, s.331, Palme Yayıncılık, Ankara, 1999.
- [24] SERİN, S., BEKAROĞLU, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-thioxa-4,5-bis(hidroxyimino)imidozoline. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496, 197-204, 1983.
- [25] MEYER, R.J., ERICH PIETSCH, E.H., KOTOWSKI, A., *Gmelins Haundbuch Der. Anorg. Chem.*, Nickel. Teil C Lieferung, 2, 57, 1969.

- [26] İREZ, G., BEKAROĞLU, Ö., Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 14, 75, 1984.
- [27] KOÇAK, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of Ethane-1,2 bis(thioglyoxime) and its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(III), Cadmium(II), and Uranyl(VI). Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem, 14(5), 689, 1984.
- [28] KEENEY, M.E., ASARE, K.O., Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. Coordination Chemistry Reviews, 59, 141, 1984.
- [29] KARATAŞ, İ., İREZ, G., SEZGİN, M., UÇAN, H.İ., BEDÜK, A.D., The Synthesis of Some New Bis(1,2-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 1031, 1991.
- [30] ERTAŞ, M., KORAY, R., BEKAROĞLU, Ö., A Novel Dithioferrocenophone With a vic-Dioxime Moiety in the Bridging Chain. J. Of Organometallic Chem., 319,197-199, 1987.
- [31] GORDON, M. S., SOJKA, S., KRAUSE, J. G., Carbon-13 NMR of para Substituted Hydrazones, Phenylhydrazones, Oximes, and Oxime Methyl Ethers, Substituent Effects on the Iminyl Carbon, J. Org. Chem., 49, 97, 1984.
- [32] BUSCH, D.H., Distinctive Coordination Chemistry and Biological Significance of Complexes With Macrocyclic Ligands, Acc. Chem. Res., 11, 392-400, 1978.
- [33] PEDERSEN, C.J., Cyclic Polyethers and Their Complexes With Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., Vol. 89, pp. 7017-7036, 1967.
- [34] GOKEL, G., Crown Ethers, Cryptands, England, Black Pres Ltd., 4-6, 1991.
- [35] IZZALTT, R.M., PAWLAK, K., BRADSHAW, J.S., BRUENING, R.L., Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations and Anions, Chem.Rev., 91, 1721-2085, 1991.
- [36] TUNALI, N.K., ÖZKAR, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 1993.
- [37] GÖK, Y., YILDIZ, S.Z., TÜFEKÇİ, M., Synthesis and Complex Formation of Novel 12-Membered Macrocyclic (E,E)-Dioximes. j. Coord. Chem., Vol.28, pp. 237-243, 1993.
- [38] KANDAZ, M., KOCA, A., ÖZKAYA, A.R., A new Redox-Active Multisite Ligand: Synthesis, Spectroscopy and Electrochemistry of its Mono and Dinuclear Complexes, and the Interaction of (E,E)M (M=Ni) Complex With Pd<sup>II</sup> and Ag<sup>I</sup>, Polyhedron, Vol 21, pp.1987-1996, 2004.

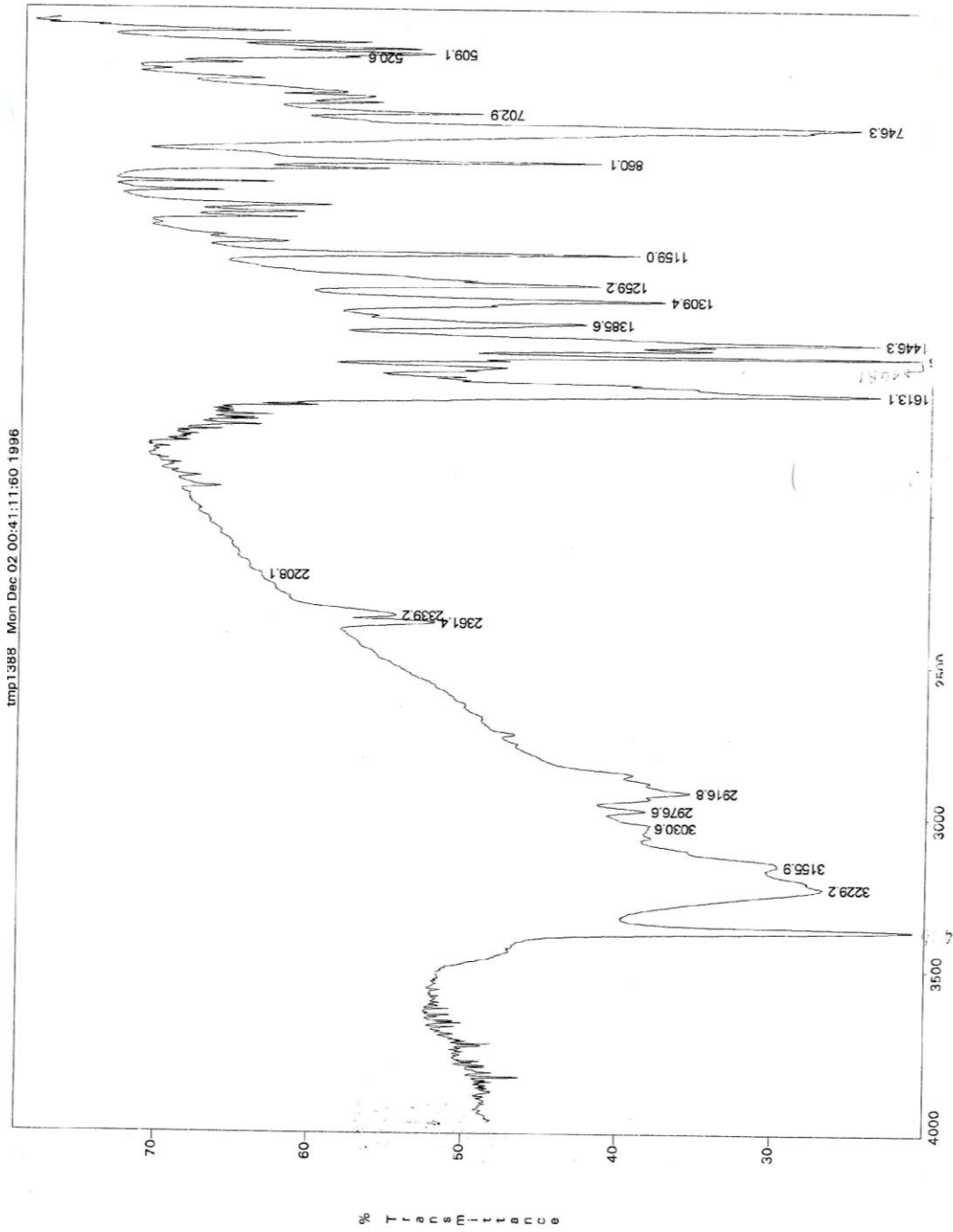
- [39] GÖK, Y., KANTEKİN, H., ALP, H., ÖZDEMİR, M., Synthesis and Characterization of the Free Ligand 5,6:13,14-Dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hydroxyimino)-7,12-dioxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and its Mono and Tri Nuclear Complexes, *Z. Anorg. All. Chem.* 621, pp. 1239-1245, 1995.
- [40] KURTOĞLU, M., SERİN, S., Template Synthesis of Two New Glyoxime Derivatives. Characterization and Investigation of Their Complexes With Ni(II), Cu(II), and Co(II) Metal Ions, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 31(7). 1129-1139, 2001.
- [41] GÖK, Y., KANTEKİN, H., The Synthesis and Characterization of A Novel vic-Dioxime and Its Mono and Trinuclear Complexes Carrying A Trioxadithia Macrocycle. *J. Coord. Chem.*, Vol.45, pp. 15-21, 1998.
- [42] BİSWAS, B., PIEPER, U., WEYHERMÜLLER, T., CHAUDHURI, P., Polynuclear Ni(II) Complexes: A Magnetostructural Study of Ni<sup>II</sup><sub>4</sub>, Ni<sup>II</sup><sub>6</sub>, and Ni<sup>II</sup><sub>9</sub> Species With Oxime Ligands, *Inorg. Chem.* 48, 6781-6793, 2009.
- [43] ZIEGLER, K., *Methoden der Organische Chemistry*, 4. Baskı, Bd IV/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 729, 1955.
- [44] PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F., PERRIN, D.R., *Purification of Laboratory Chemicals*, 2<sup>nd</sup> ed., Pergamon Pres, New York, 1985.
- [45] (a) OZDEN, S., OZTURK, A.M., GOKER, H., ALTANLAR, N., *II Farmaco* 55 (2000) 715. (b) F.A. Macias, D. Martin, A.O-Bastidas, D. Castellano, A.M. Simonet and J.M.G. Molinillo, *J. Agric. Food Chem.*, 53 (2005) 538.
- [46] JUNCZAK, J., STANKIEWICH, T., SALANSKI, P., KASPRZYK, S., and LIPKOWSKI, P., A New Method for The Synthesis of Diazacoronands Via Double-Amidation Reaction, *Tetrahedron*, Vol.49 (7), pp.1478-1488, 1992.
- [47] GÖK, Y., KANTEKİN, H., The Synthesis and Characterization of New (E,E)-Dioximes and Their BF<sub>2</sub> Capped Mono and Trinuclear Complexes With Ni(II), Pd(II) and Co(II). *New J. Chem.*, 19, pp 461-467, 1995.
- [48] KANTEKİN, H., OCAK, Ü., GÖK, Y., Synthesis and Characterization of A Novel Macrocyclic vic- Dioximes and Some of its Mono and Trinuclear Complexes, *Z. Anorg.Allg.Chem.*, 627, pp. 1095-1102, 2001.
- [49] VEFA A., GÖKCELİ, F., BEKAROĞLU, Ö., The Synthesis of S,S'-Bis(4-benzo[15-crown-5])dithiogyoxime and its Complexes with Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II), Cobalt (II), Palladium (II), Platinum(II) and Platinum (IV), *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, pp 1827-1831, 1987.

- [50] OCAK, Ü., KANTEKİN, H., GÖK, Y., MISIR, M.N., The Synthesis and Characterization of a new (E,E)-Dioxime and its Homo- and Heterotrinnuclear Complexes Containing a Hexaoxadiazia Macrobicyclic Moiety, *New J. Chem.*, 27, pp 1251-1254, 2003.
- [51] ADAM, K.R., ARSHAD, S.P.H., BALDWIN, D.S., DUCKWORTH, P.A., LEONG, A.J., LINYON, L.F., MC COOL, B.J., MC PARTLIN, M., TAILOR, B.A., and TASKER, P.A., Structure-Function Relationships in the Interaction of Zinc(II) and Cadmium(II) with an Extended Range of 16-to19-Membered Macrocycles Incorporating Oxygen, Nitrogen and Sulfur Donor Atoms. *Inorg. Chem.* 33, pp. 1194-1200, 1994.
- [52] KIM, J., AHN, T., LEE, M., LEONG, A.J., LINYON, L.F., RUMBEL, B.R., SKELTON, B.W., STRIXNER, T., WEI, G., and WHITE, A.H., Metal-Ion Recognition. The Interaction of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), Cadmium(II), Silver(II) and Lead(II) with N-benzylated Macrocycles Incorporating O<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup>, and O<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup> Donor Sets. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 3993-3998, 2002.
- [53] HAMURYUDAN, E., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Complexation of a new 14-Membered N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Macrocycle with vic-Dioxime Moieties. *Chem. Ber.* 127, pp. 2483-2488, 1994.
- [54] YILDIZ, S.Z., MISIR, M.N., TÜFEKÇİ, N. and GÖK, Y., The Synthesis and Characterization of a Novel (E,E)-Dioxime and its Mono- and Polynuclear Complexes. *Acta Chemica Scandinavia*, 52, pp. 694-701, 1998.
- [55] KILIÇ, A., YILMAZ, İ., ULUSOY, M. and TAS, E., Synthesis, Spectral Characterization, Electrochemical Studies and Catalytic Properties in Suzuki-Miyaura Coupling Reactions of the Mononuclear Pd(II), Trinuclear Pd(II)(BPh<sub>2</sub>) and Ru(II)-Pd(II)-Ru(II) type Complexes Containing 4-amino-1-benzyl Piperidine and Phenyl Groups. *Appl. Organometal. Chem.*, 22, pp. 494-502, 2008.
- [56] TAŞ, M., BATI, H., Co(II) and Cu(II) Complexes of 1,4-di(1-Hydroxyimino-2-Phenyl-2-Phenyl-2-Oxo-Ethylamino)Benzene, *J. Therm. Anal. Cal.*, 85, 2, pp. 295-299, 2006.
- [57] SINGH, B. K., JETLEY U.K., SHARMA, R.K., GARG, B.S., Synthesis Characterization and Biological Activity of Complexes of 2-Hydroxy3-5-dimethylacetophenoneoxime (HDMAOX) with Copper(II) Cobalt(II) Nickel(II) and Palladium(II), *Spectrochimica Acta Part A*, 68, pp. 63-73, 2007.

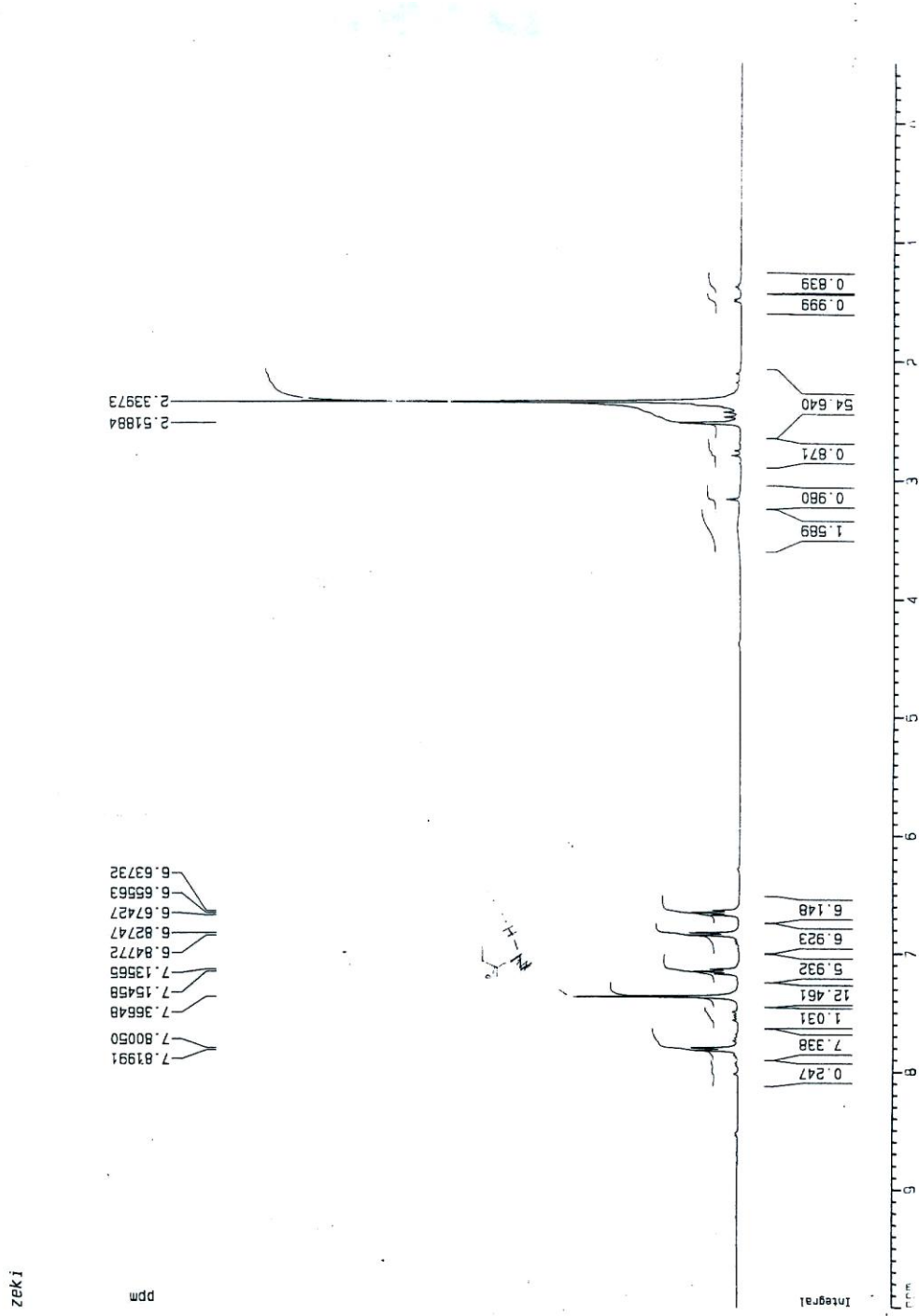
- [58] ÇOLAK, A.T., TAŞ, M., İREZ, G., YEŞİLEL, O.Z., BÜYÜKGÜNGÖR, O., Synthesis Spectral Thermal and Structural Characterization of 2-Phenyl-2-(1-Hydroxyiminothyl)1,2,3,4-tetrahydroquinazoline and Its Novel Ni(II) Complexes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, pp. 504-508, 2007
- [59] TODKARY, A.V., ZAWARE, S. B., THUBE, D. R., YAKHMI, J. V., RANE, S. Y., Energetics of Model CCompounds of Water Oxidizing Complex Containing Quinon Cofactors, *J.Therm.Anal.Cal.*, 81, pp. 75-82, 2005.



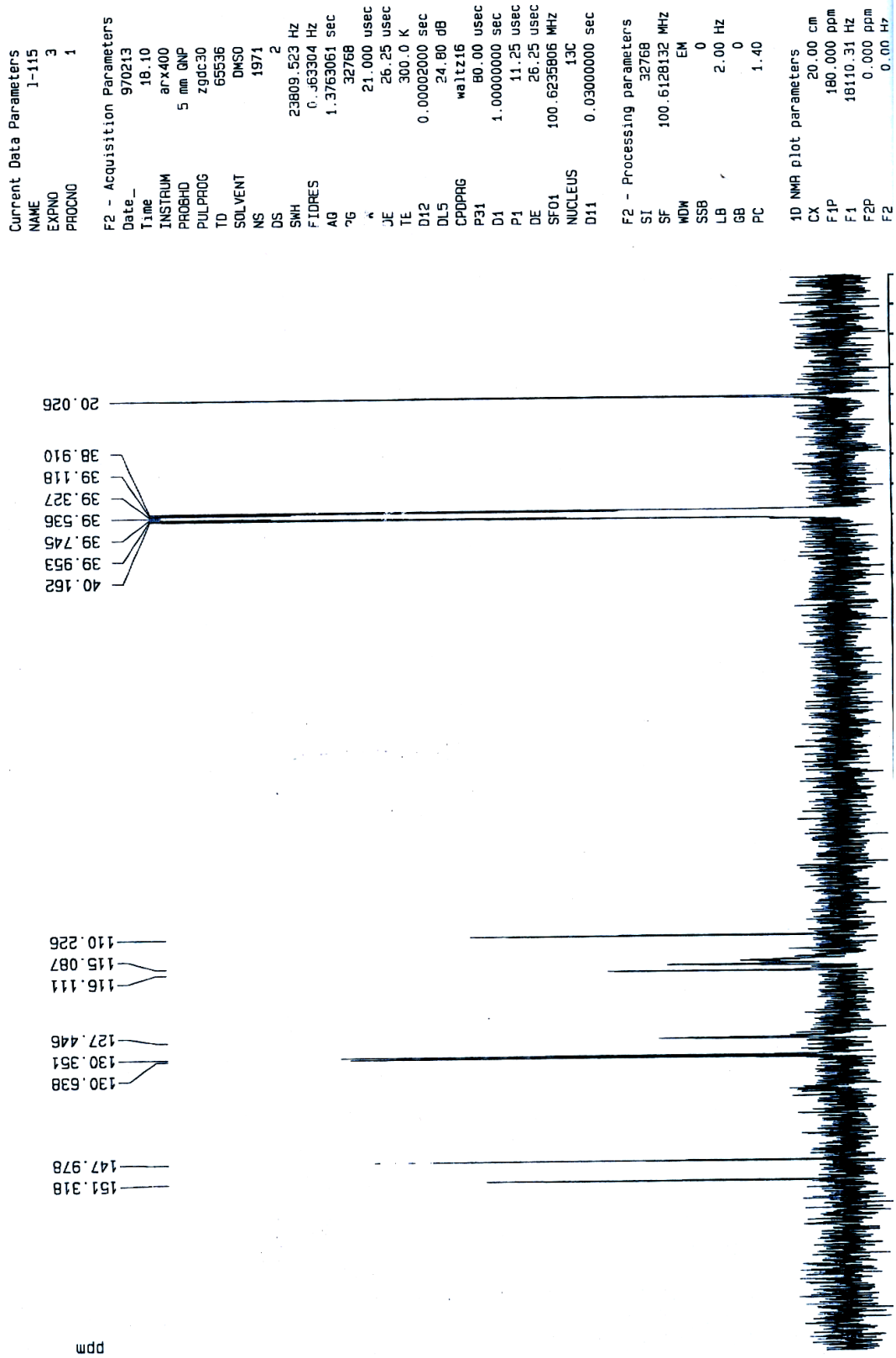
**EKLER**



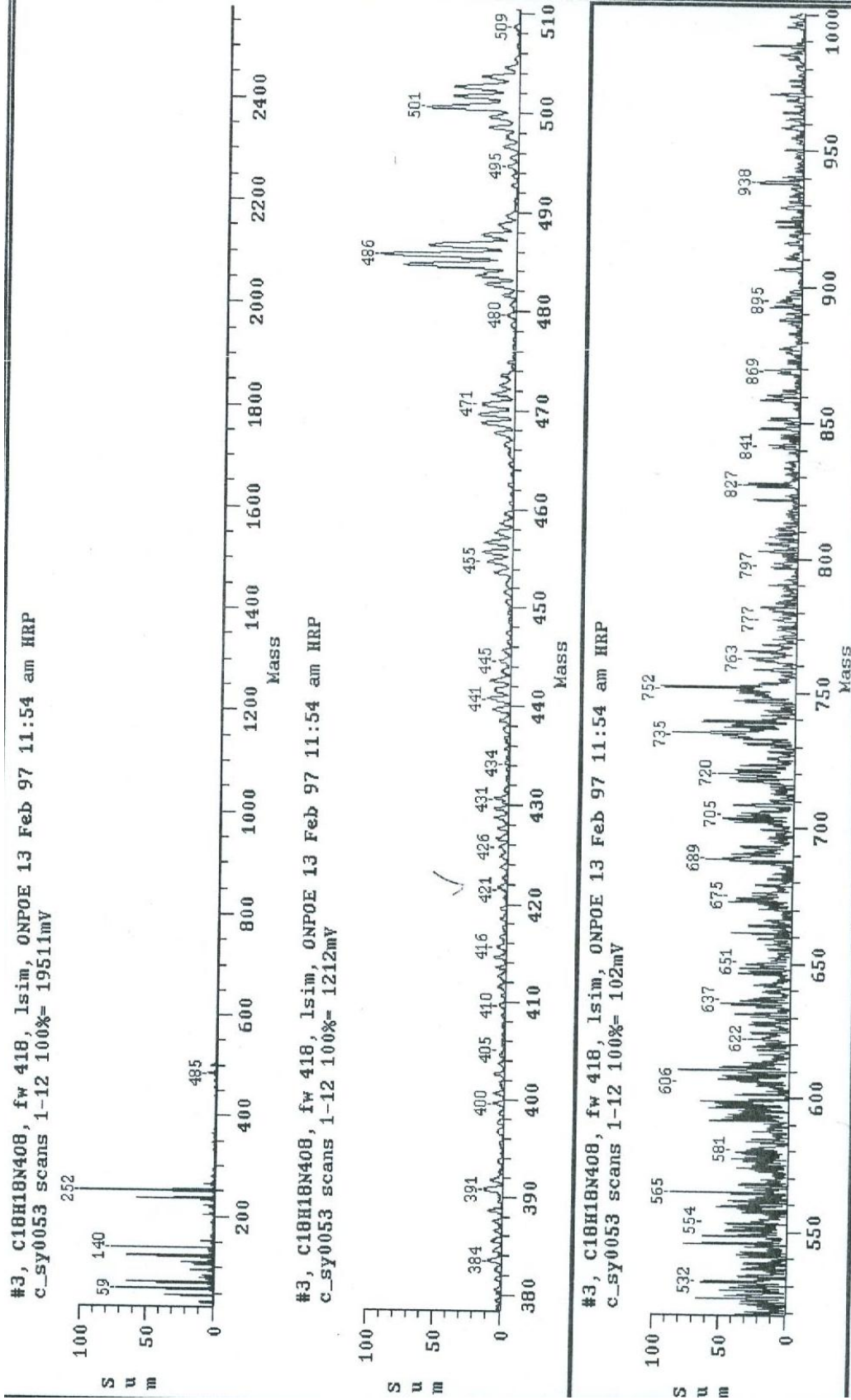
Şekil A.1. 2 nolu bileşiğin FT-IR Spektrumu



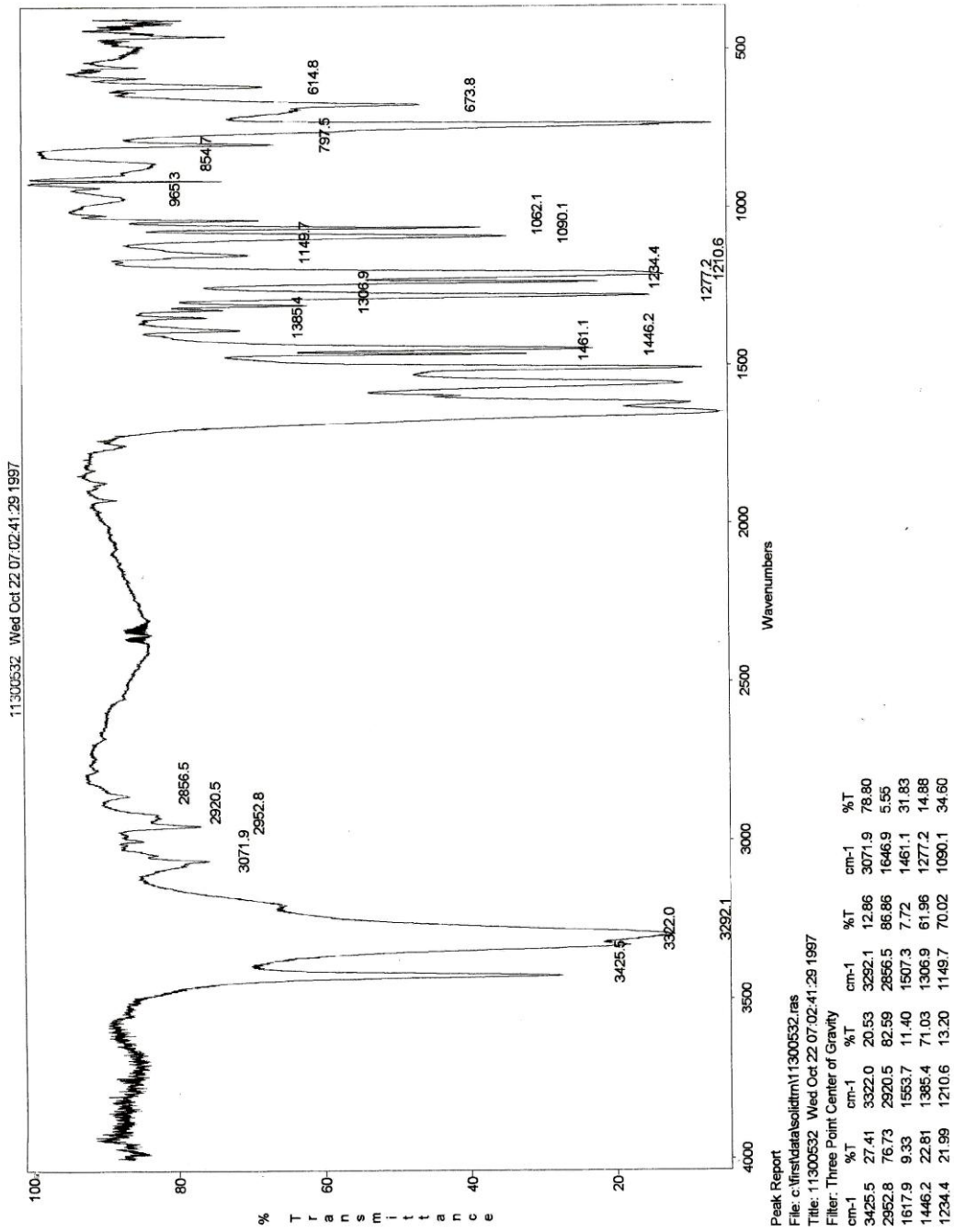
Şekil A.2. 2 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



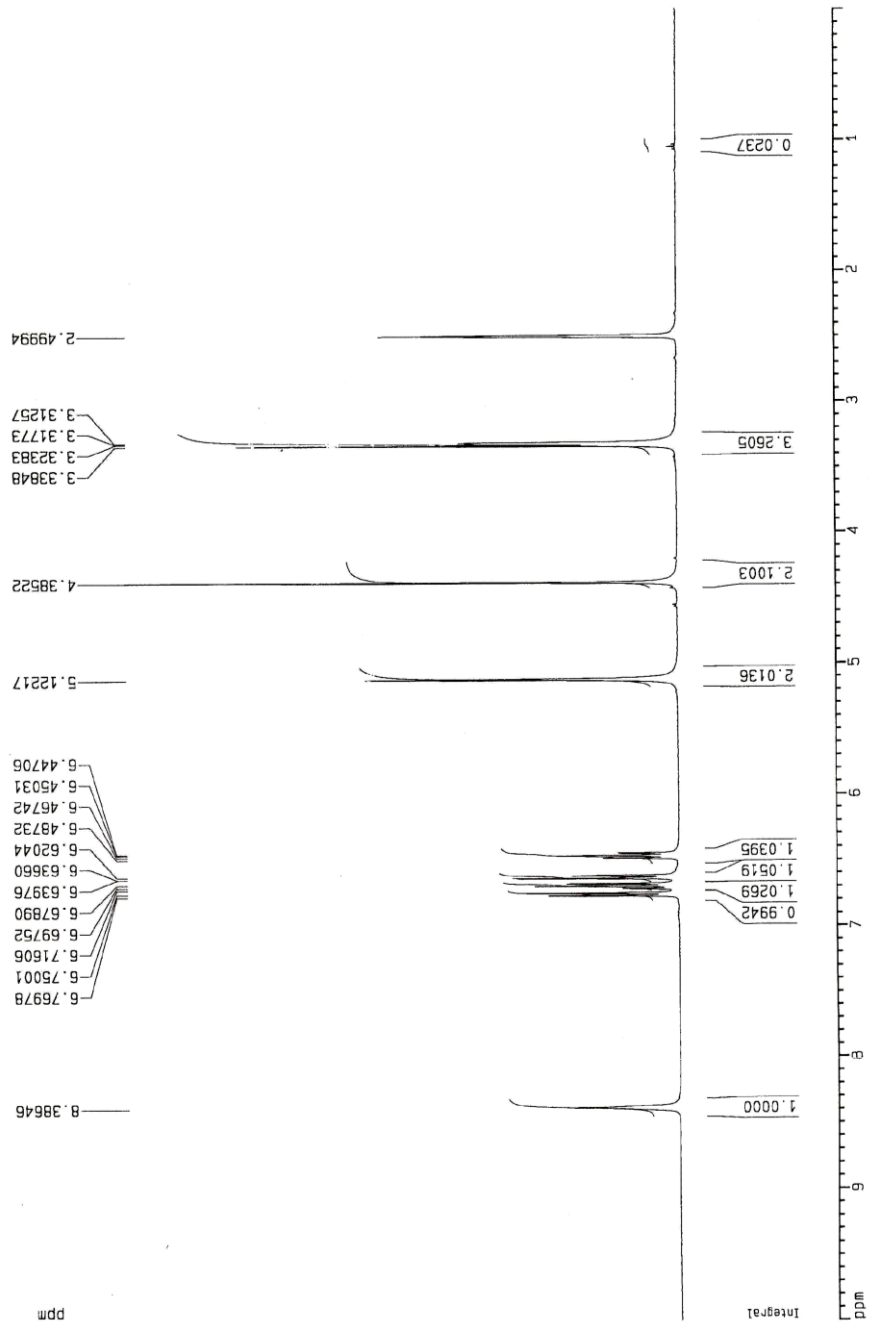
Şekil A.3. 2 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



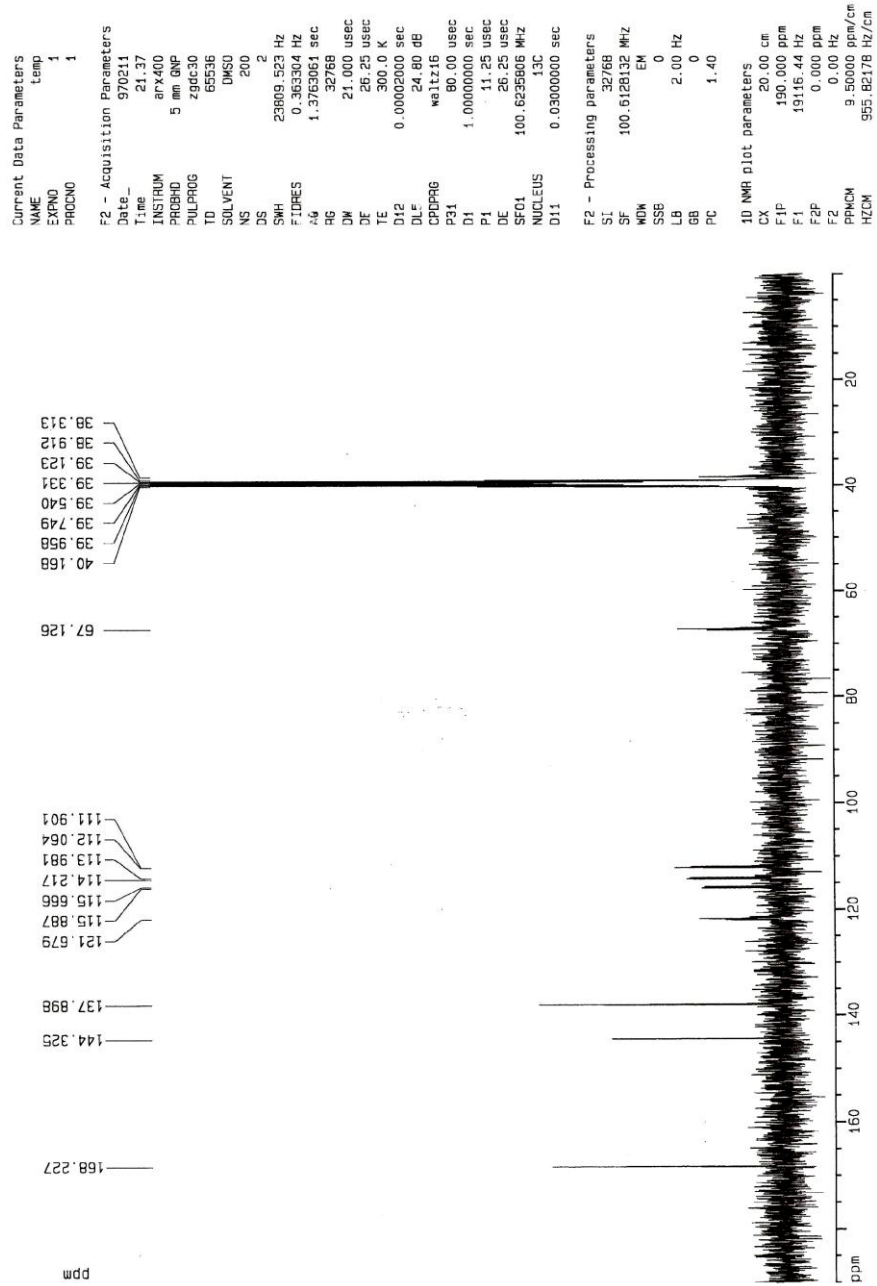
Şekil A.4. 2 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu



Şekil A.5. 3 nolu bileşiğin FT-IR Spektrumu



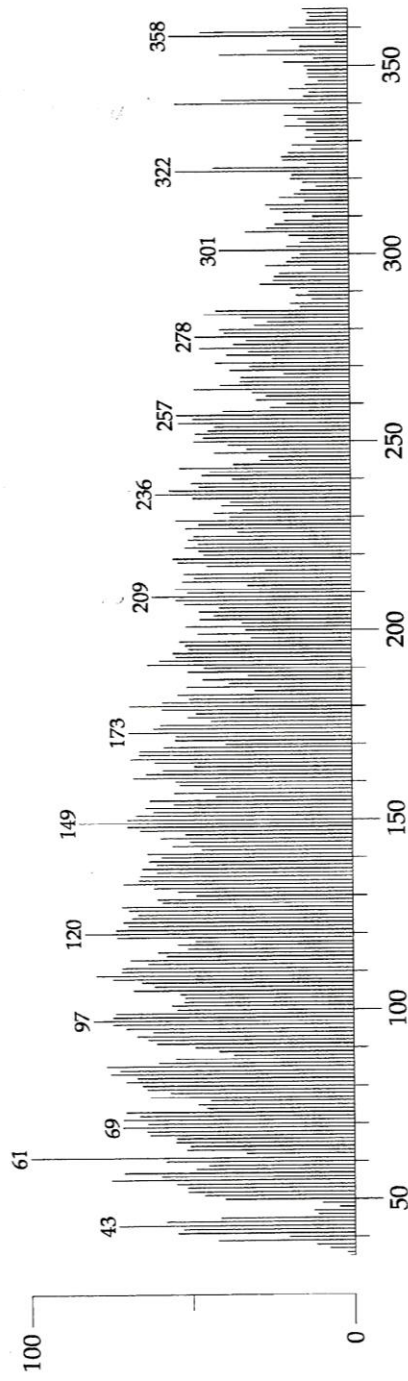
Şekil A.6. 3 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



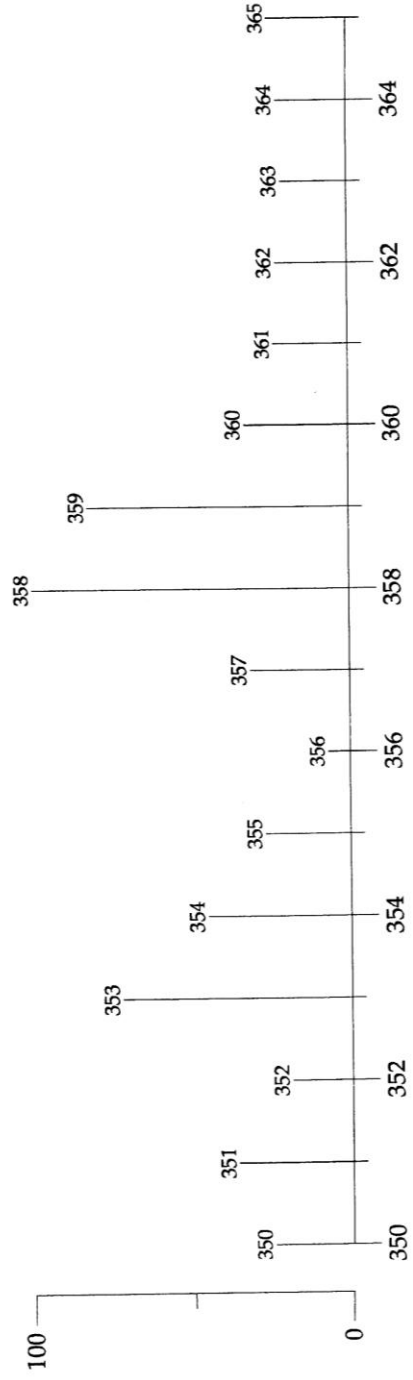
Şekil A.7. 3 nolu bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



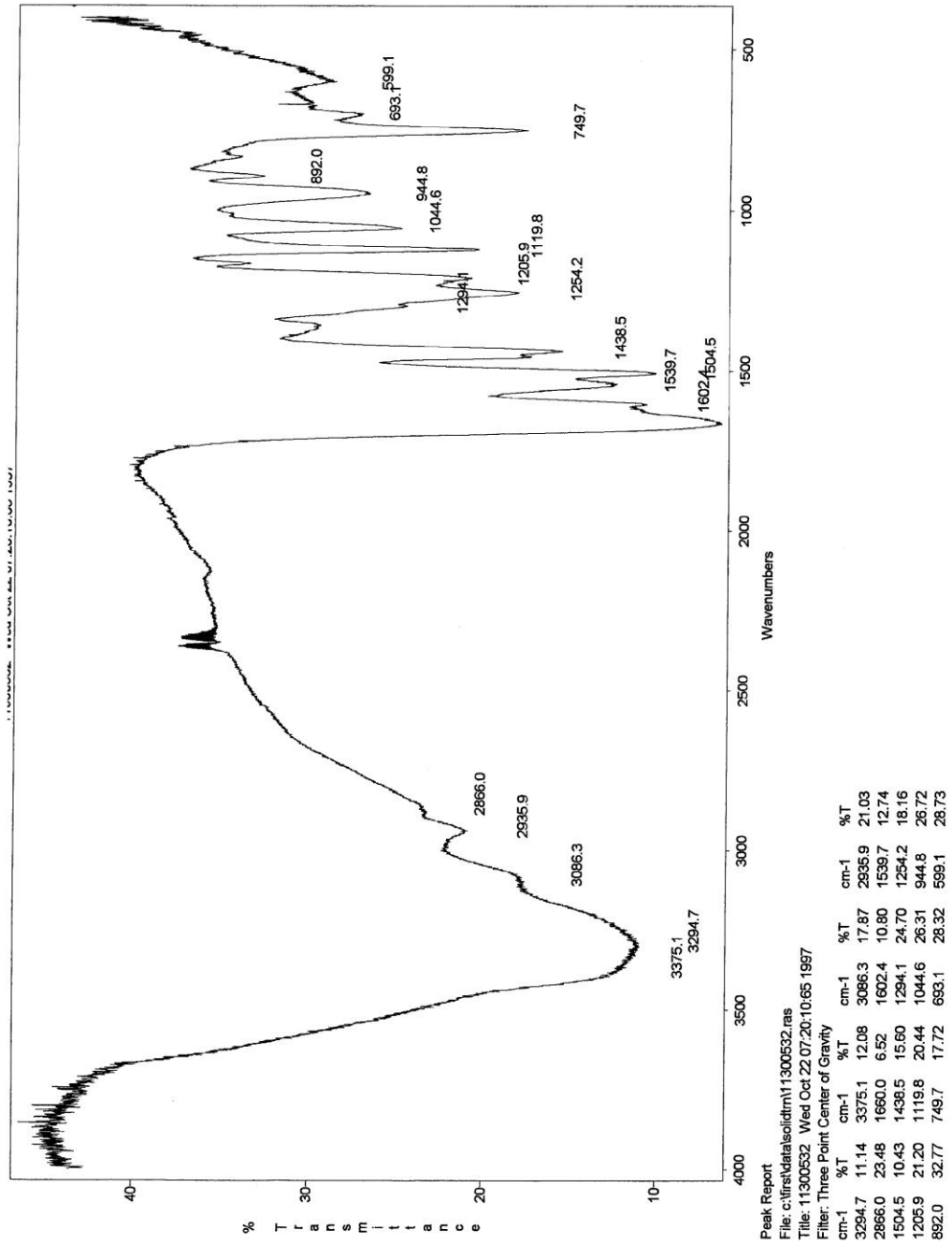
c\_sy0019 Scan 57 RT=2:05 100%=-455219 mv 7 Jan 97 10:31  
 HRP +EI #5, C18H22N4O4, fw 358



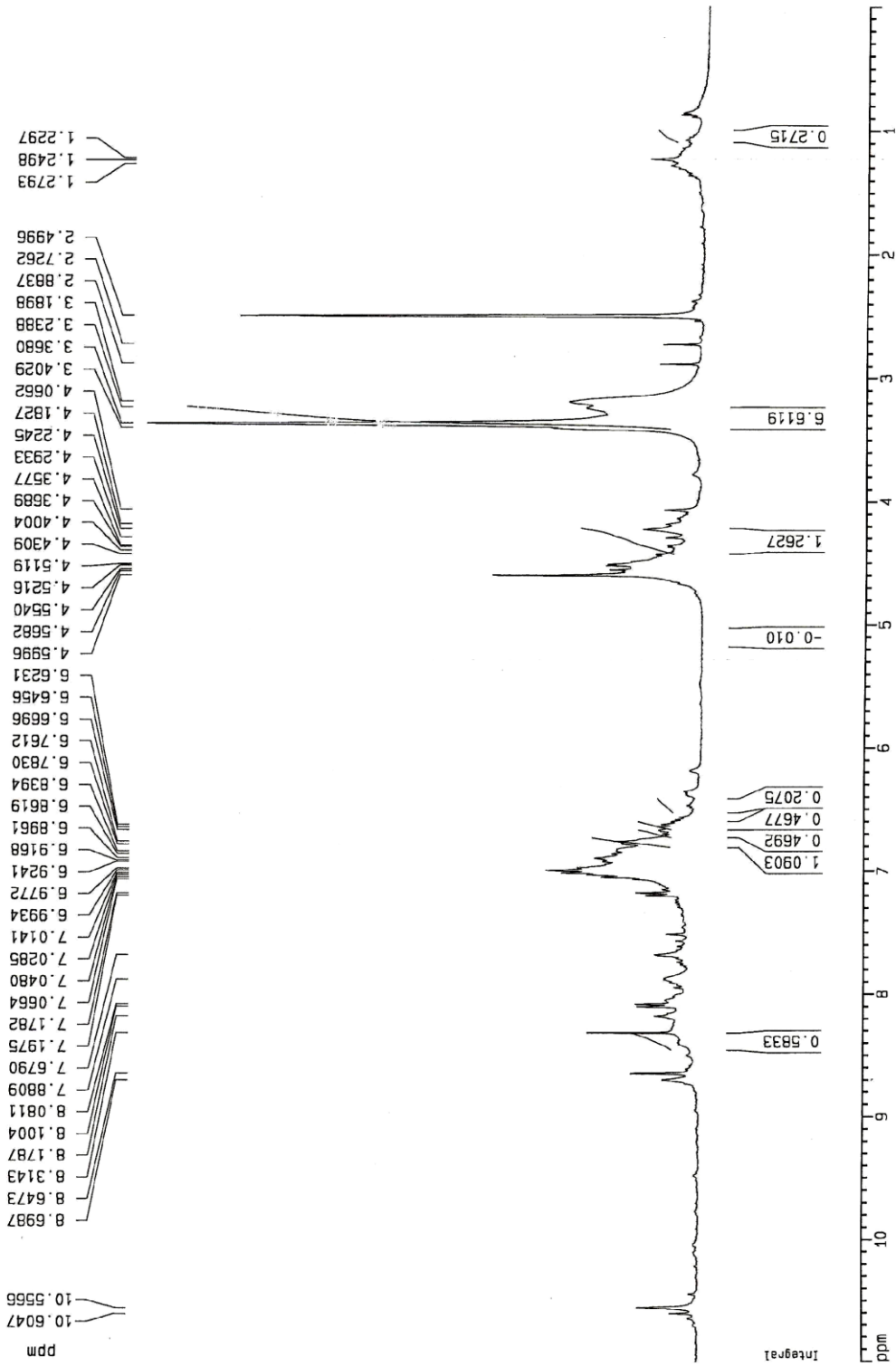
100% = 26289561.ADC



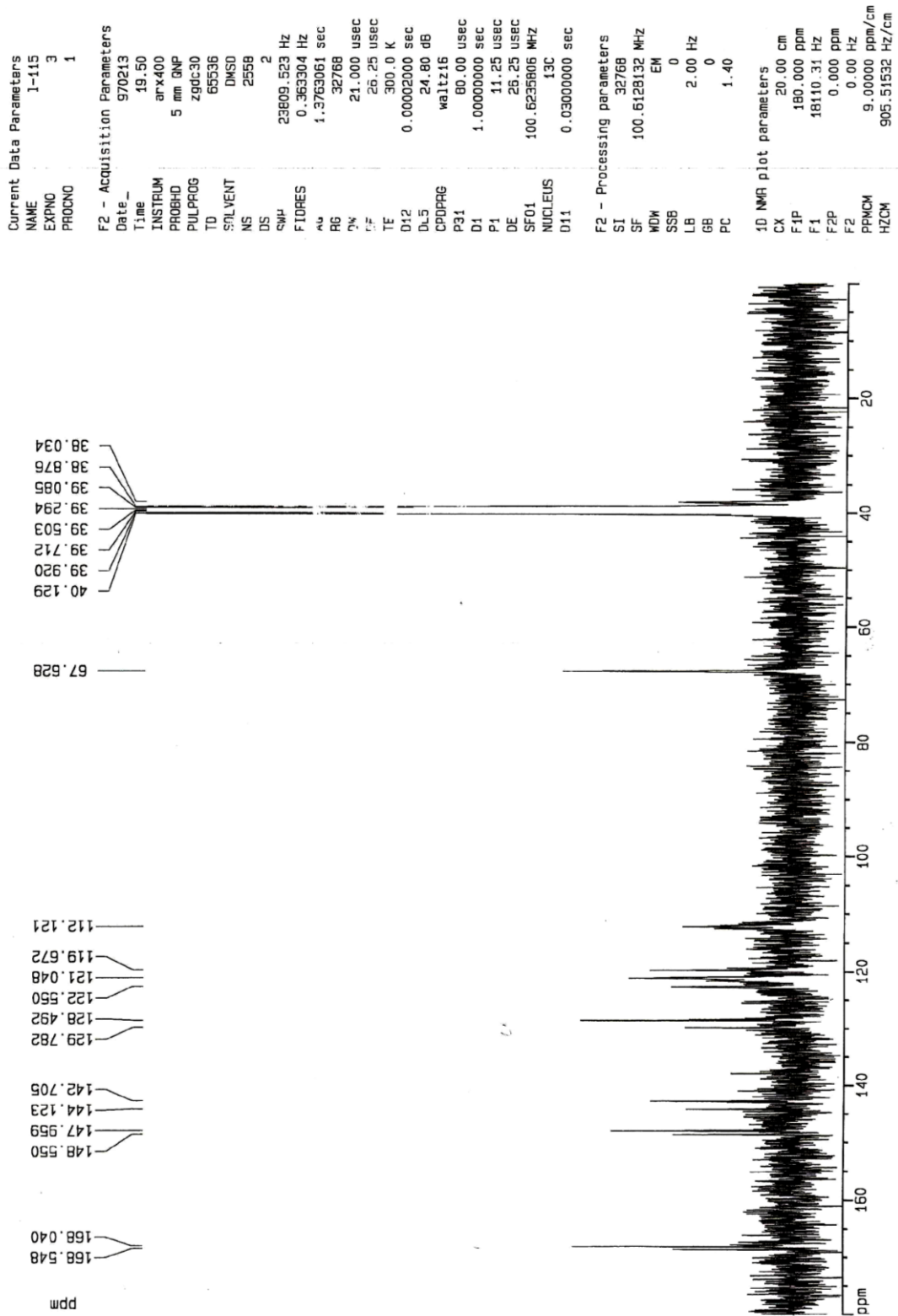
Şekil A.8. 3 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu

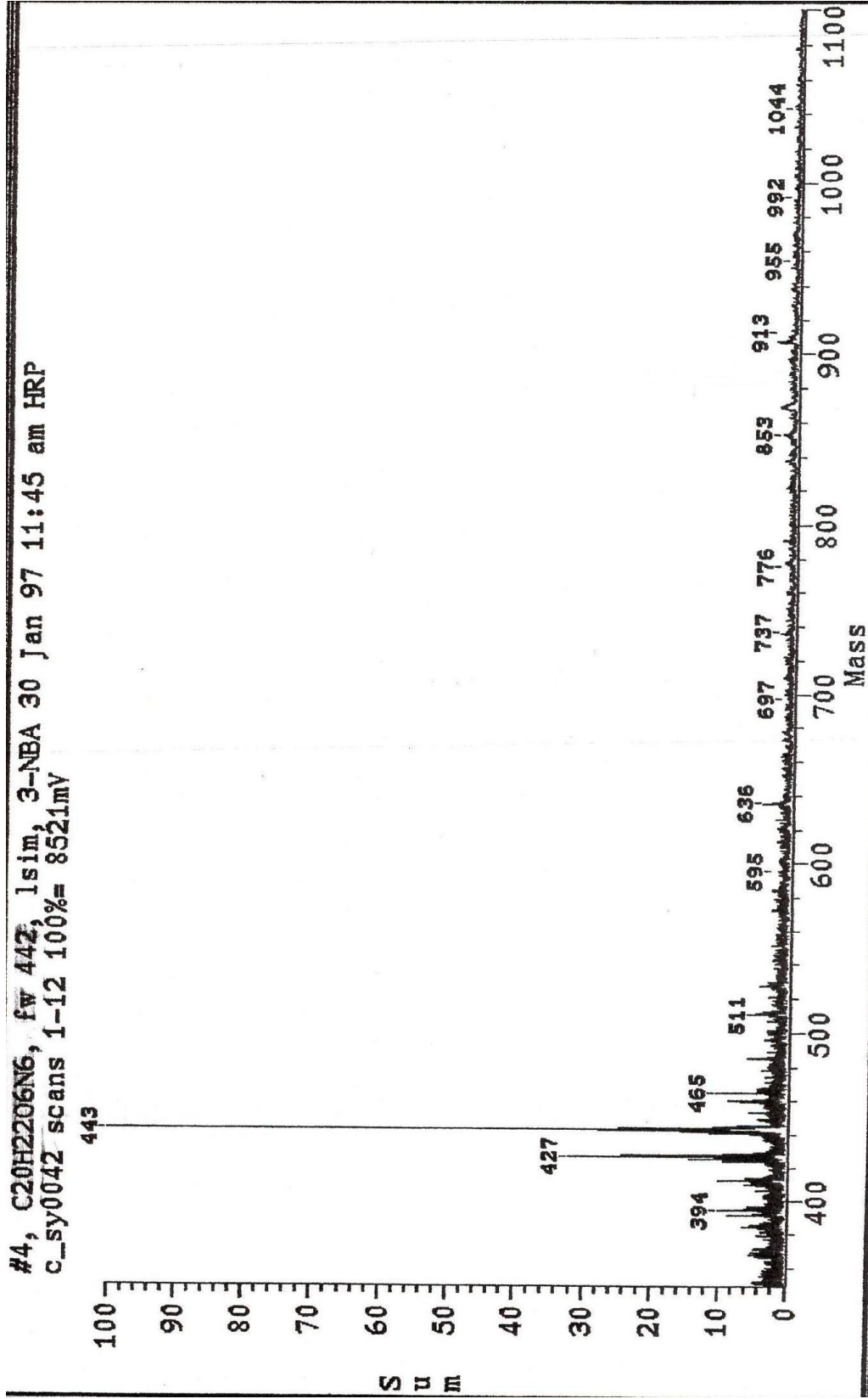


Şekil A.9. 4 nolu bileşiğin FT-IR Spektrumu

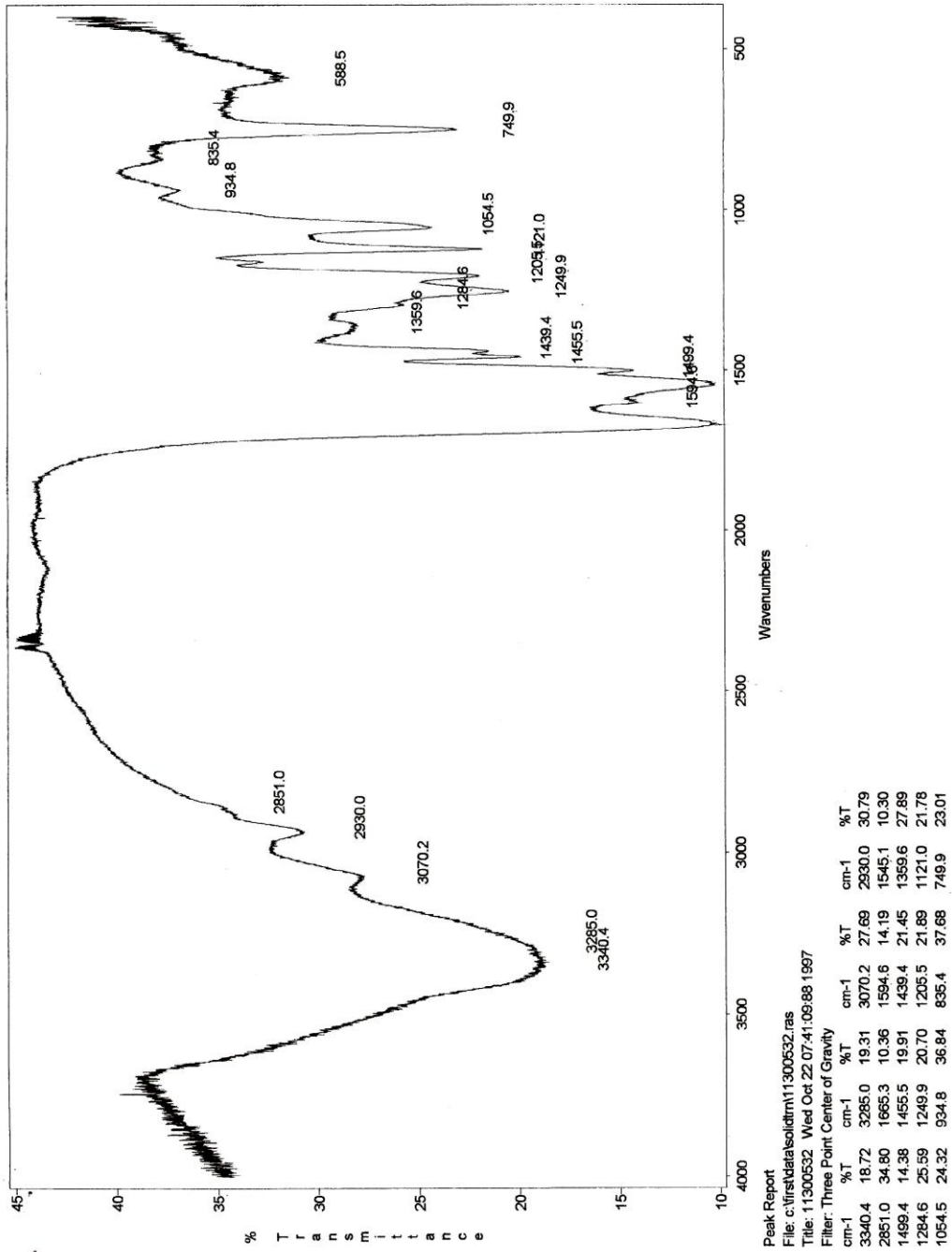


Şekil A.10. 4 nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

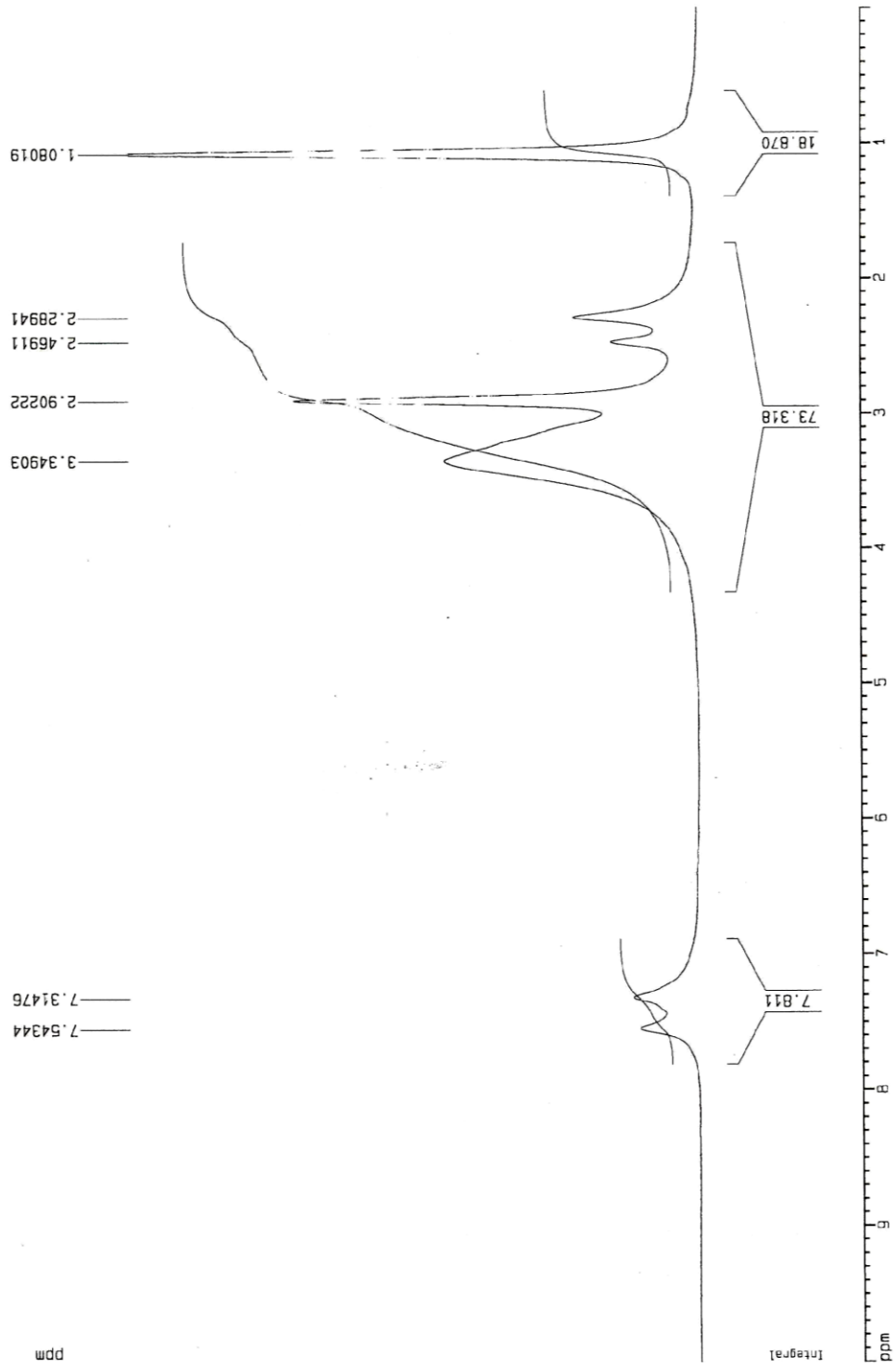
Şekil A.11. 4 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



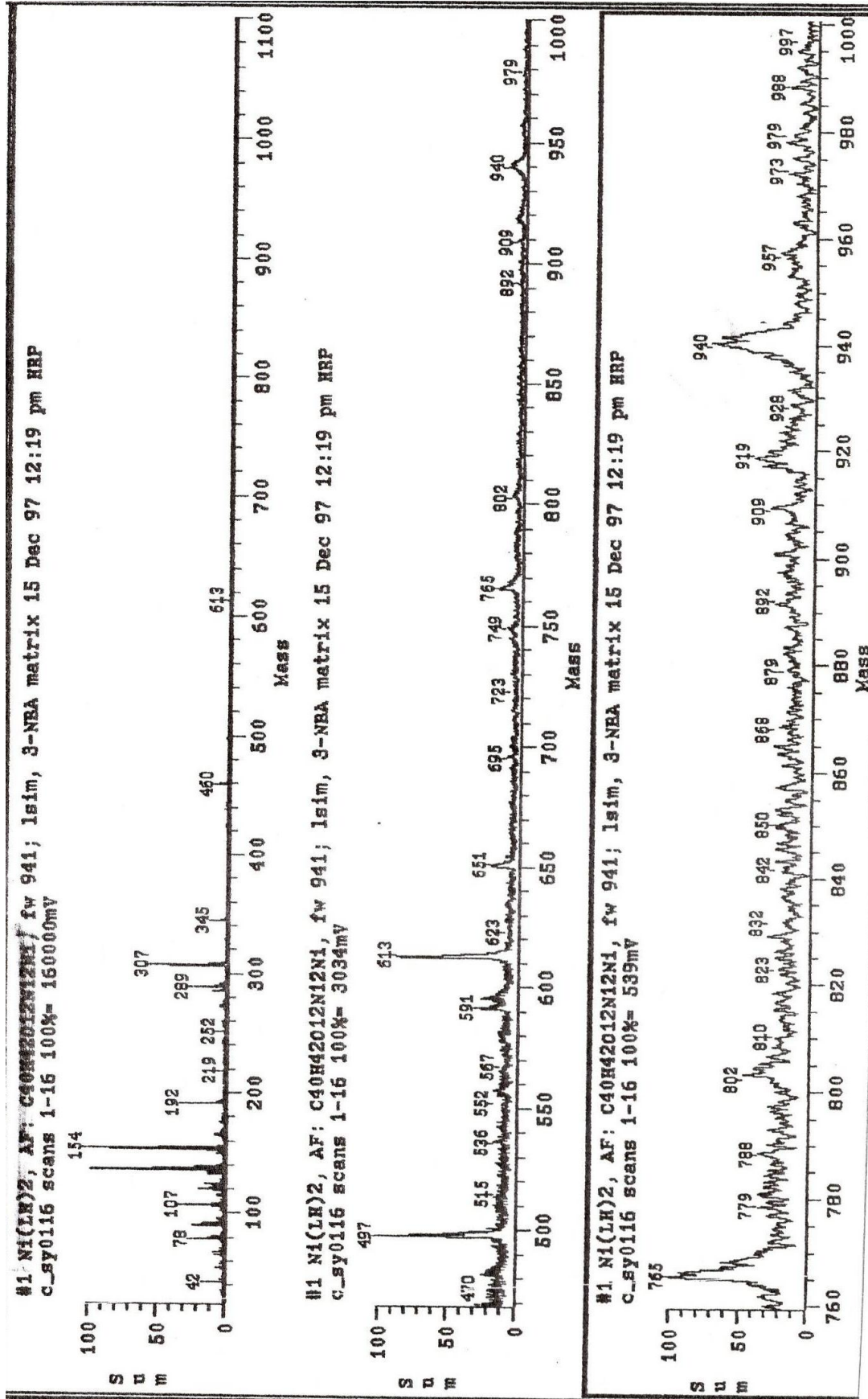
Şekil A.12. 4 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu



Şekil A.13. 5 nolu bileşiğin FT-IR Spektrumu

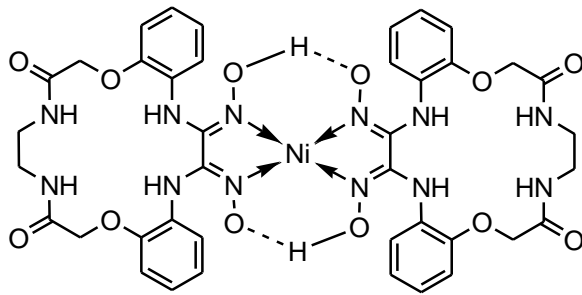


Şekil A.14. 5 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

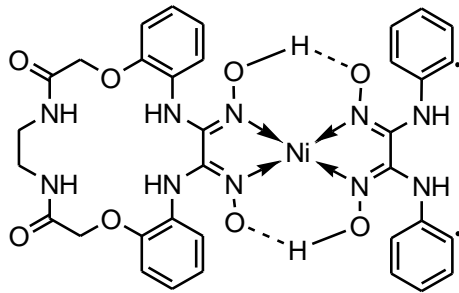


Şekil A.15. 5 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu ve Analizi

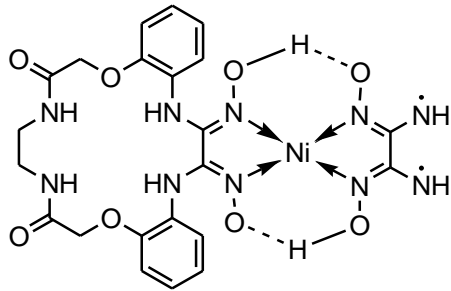




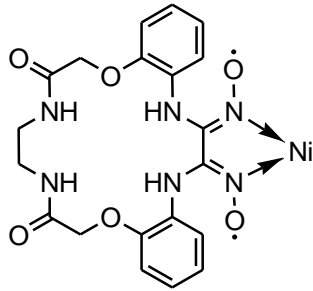
$C_{40}H_{42}N_{12}NiO_{12}$   
 Exact Mass: 940,24  
 Mol. Wt.: 941,53  
 m/e: 940.24 (100.0%), 941.24 (49.4%), 942.24 (43.0%),  
 C, 51,03; H, 4,50; N, 17,85; Ni, 6,23; O, 20,39



$C_{34}H_{32}N_{10}NiO_8^{**}$   
 Exact Mass: 766,18  
 Mol. Wt.: 767,37  
 m/e: 766.18 (100.0%), 767.18 (38.6%), 768.17 (38.6%),  
 C, 53,22; H, 4,20; N, 18,25; Ni, 7,65; O, 16,68

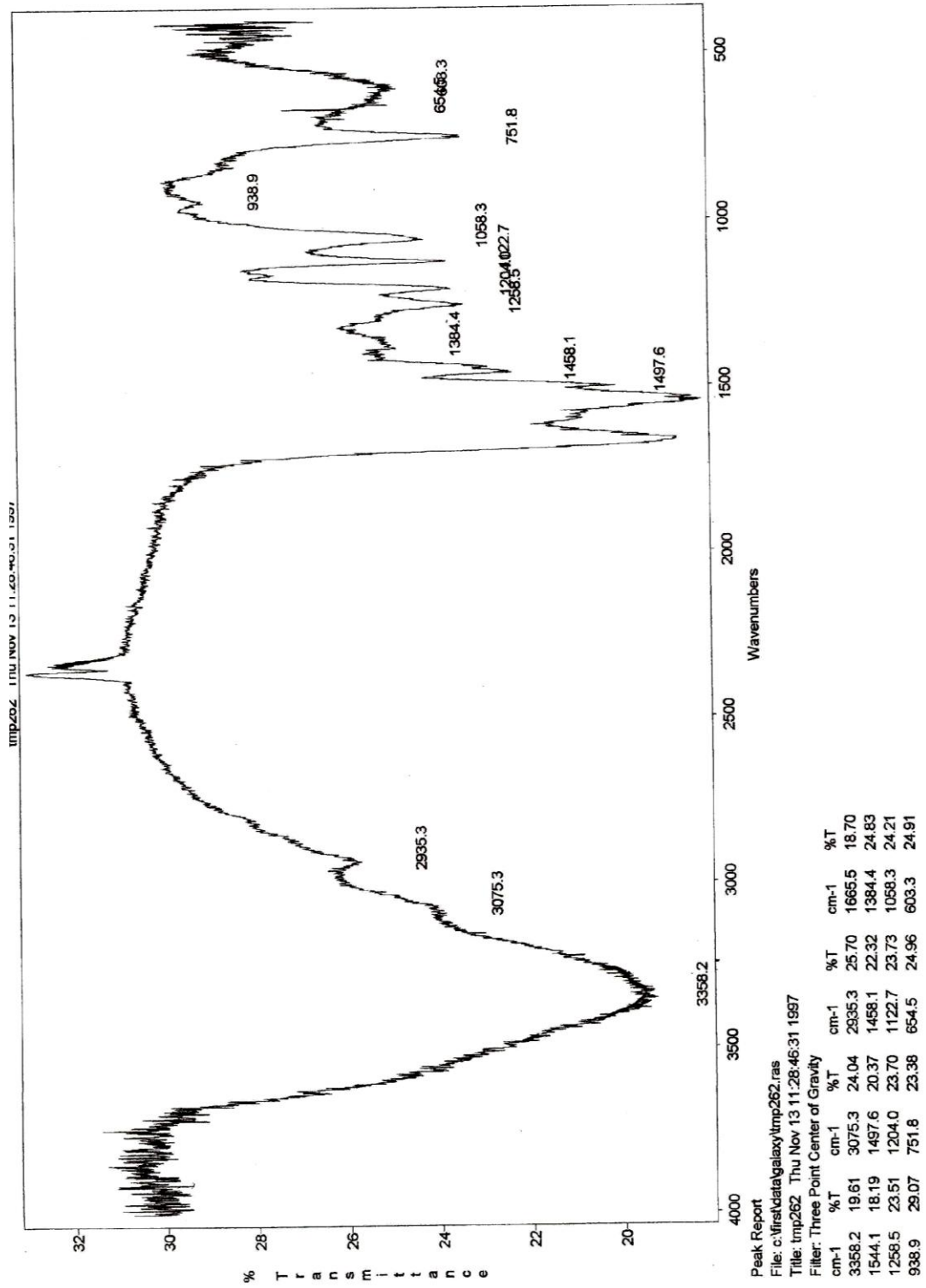


$C_{22}H_{24}N_{10}NiO_8^{**}$   
 Exact Mass: 614,11  
 Mol. Wt.: 615,18  
 m/e: 614.11 (100.0%), 616.11 (39.5%), 615.12 (25.1%),  
 C, 42,95; H, 3,93; N, 22,77; Ni, 9,54; O, 20,81

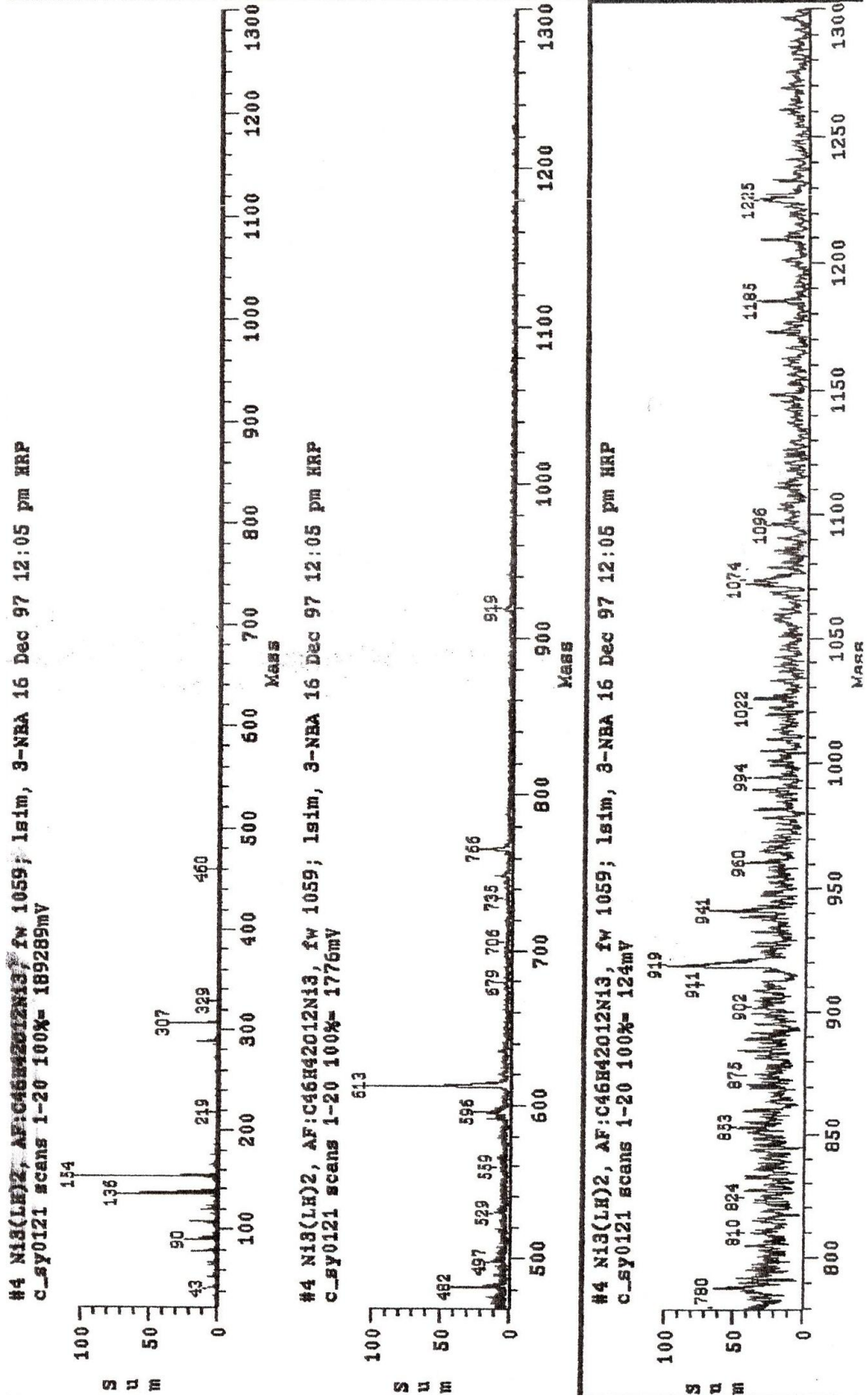


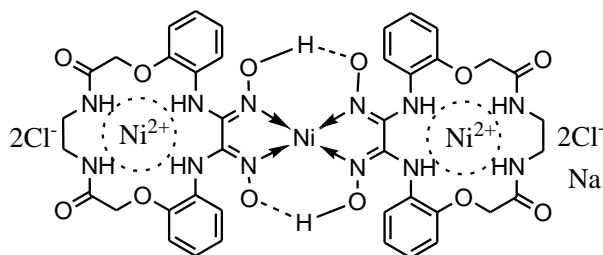
$C_{20}H_{20}N_6NiO_6^{**}$   
 Exact Mass: 498,08  
 Mol. Wt.: 499,10  
 m/e: 498.08 (100.0%), 500.08 (40.2%), 499.08 (24.7%),  
 C, 48,13; H, 4,04; N, 16,84; Ni, 11,76; O, 19,23

Şekil A.15. 5 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu ve Analizi(devamı)

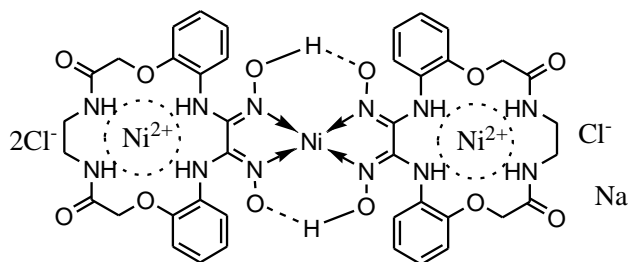


Şekil A.16. 6 nolu bileşiğin FT-IR Spektrumu

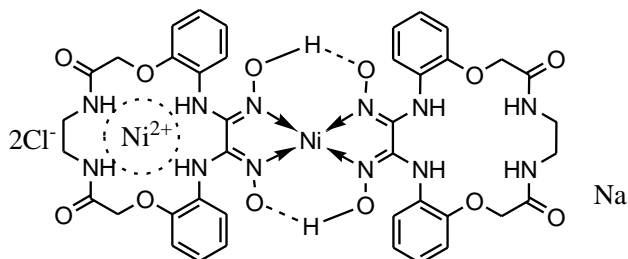




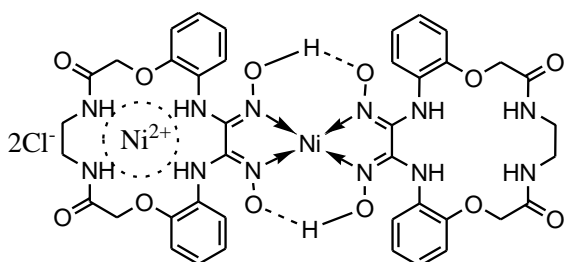
$C_{40}H_{42}Cl_4N_{12}NaNi_3O_{12}$   
 Exact Mass: 1218,98  
 Mol. Wt.: 1223,72  
 m/e: 1222.97 (100.0%), 1220.97  
 (87.8%), 1224.97 (52.0%), )  
 C, 39,26; H, 3,46; Cl, 11,59; N,  
 13,74; Na, 1,88; Ni, 14,39; O,  
 15,69



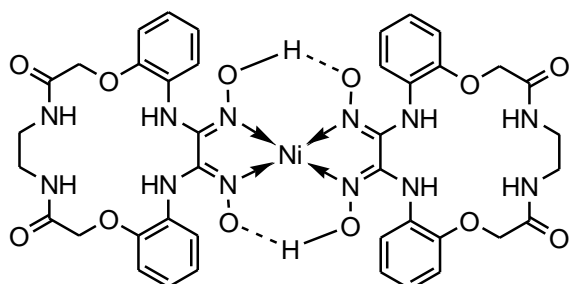
$C_{40}H_{42}Cl_3N_{12}NaNi_3O_{12}^+$   
 Exact Mass: 1184,01  
 Mol. Wt.: 1188,26  
 m/e: 1186.00 (100.0%), 1188.00 (97.7%),  
 1189.00 (50.6%), 1184.01 (47.3%),  
 1187.01 (46.4%), C, 40,43; H, 3,56; Cl,  
 8,95; N, 14,15; Na, 1,93; Ni, 14,82; O,  
 16,16



$C_{40}H_{42}Cl_2N_{12}NaNi_2O_{12}$   
 Exact Mass: 1091,10  
 Mol. Wt.: 1094,12  
 m/e: 1093.10 (100.0%), 1091.10  
 (69.9%), 1095.10 (59.8%), 1094.10  
 (51.5%), 1092.11 (31.9%), 1096.10  
 (29.3%)  
 C, 43,91; H, 3,87; Cl, 6,48; N,  
 15,36; Na, 2,10; Ni, 10,73; O, 17,55

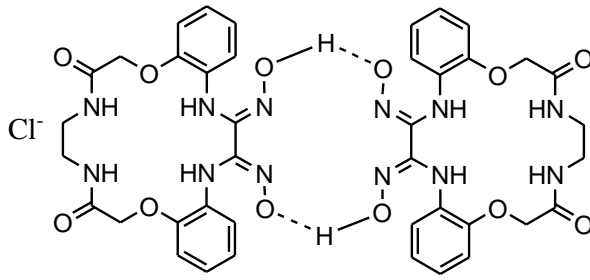


$C_{40}H_{42}Cl_2N_{12}Ni_2O_{12}$   
 Exact Mass: 1068,11  
 Mol. Wt.: 1071,13  
 m/e: 1070.11 (100.0%), 1068.11 (69.9%),  
 1072.11 (54.6%), 1071.11 (51.5%), 1069.12  
 (31.9%), 1073.11 (29.3%), 1074.10 (20.2%),  
 C, 44,85; H, 3,95; Cl, 6,62; N, 15,69; Ni, 10,96;  
 O, 17,92

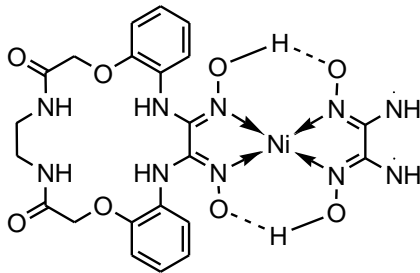


$C_{40}H_{42}N_{12}NiO_{12}$   
 Exact Mass: 940,24  
 Mol. Wt.: 941,53  
 m/e: 940.24 (100.0%), 941.24 (49.4%),  
 942.24 (43.0%), 943.24 (19.8%),  
 C, 51,03; H, 4,50; N, 17,85; Ni, 6,23; O,  
 20,39

Şekil A.17. 6 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu ve Analizi(devamı)

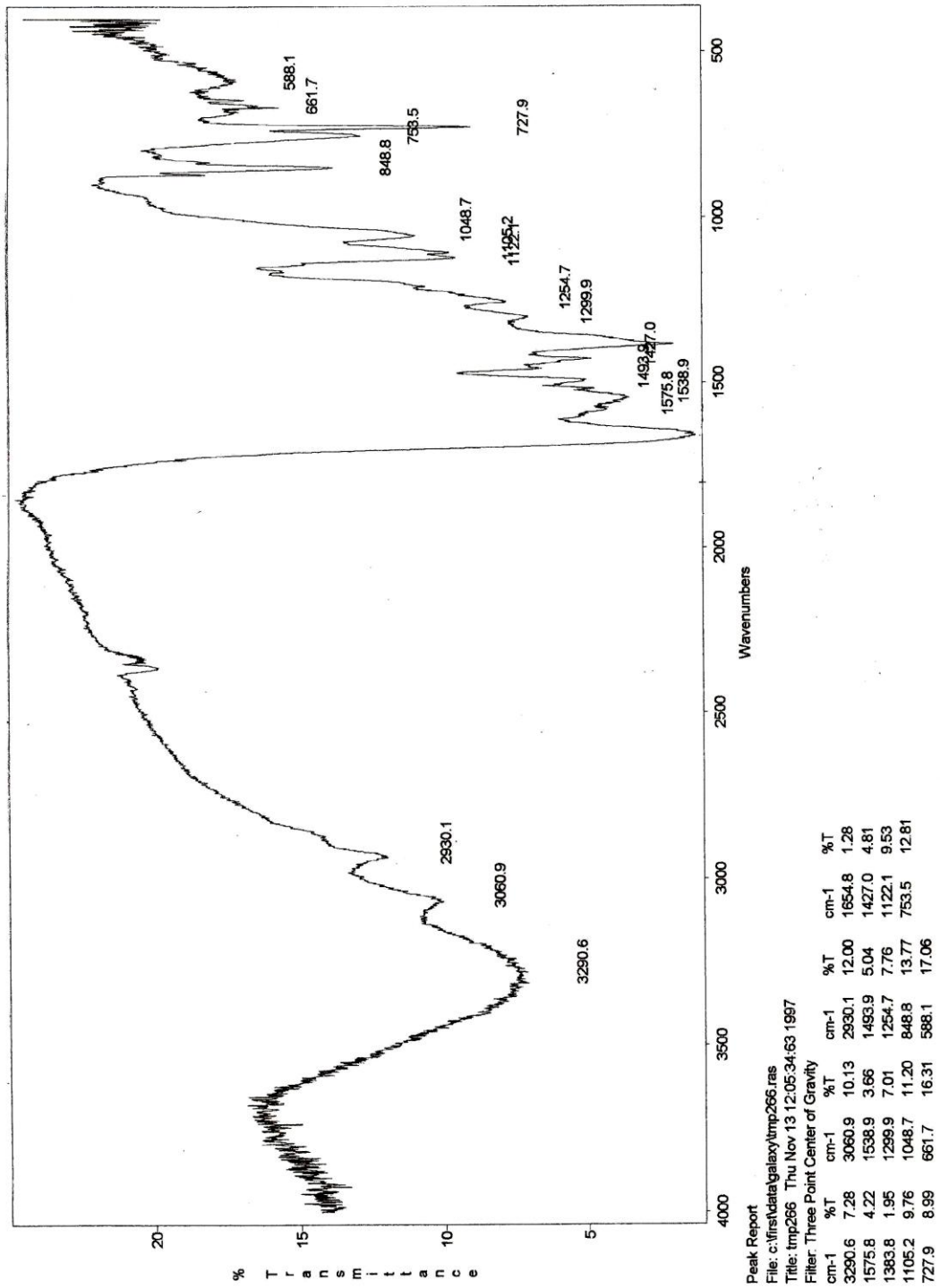


$C_{40}H_{42}ClN_{12}O_{12}^-$   
 Exact Mass: 917,27  
 Mol. Wt.: 918,29  
 m/e: 917.27 (100.0%), 918.28 (45.6%),  
 919.27 (34.1%)  
 C, 52,32; H, 4,61; Cl, 3,86; N, 18,30; O, 20,91

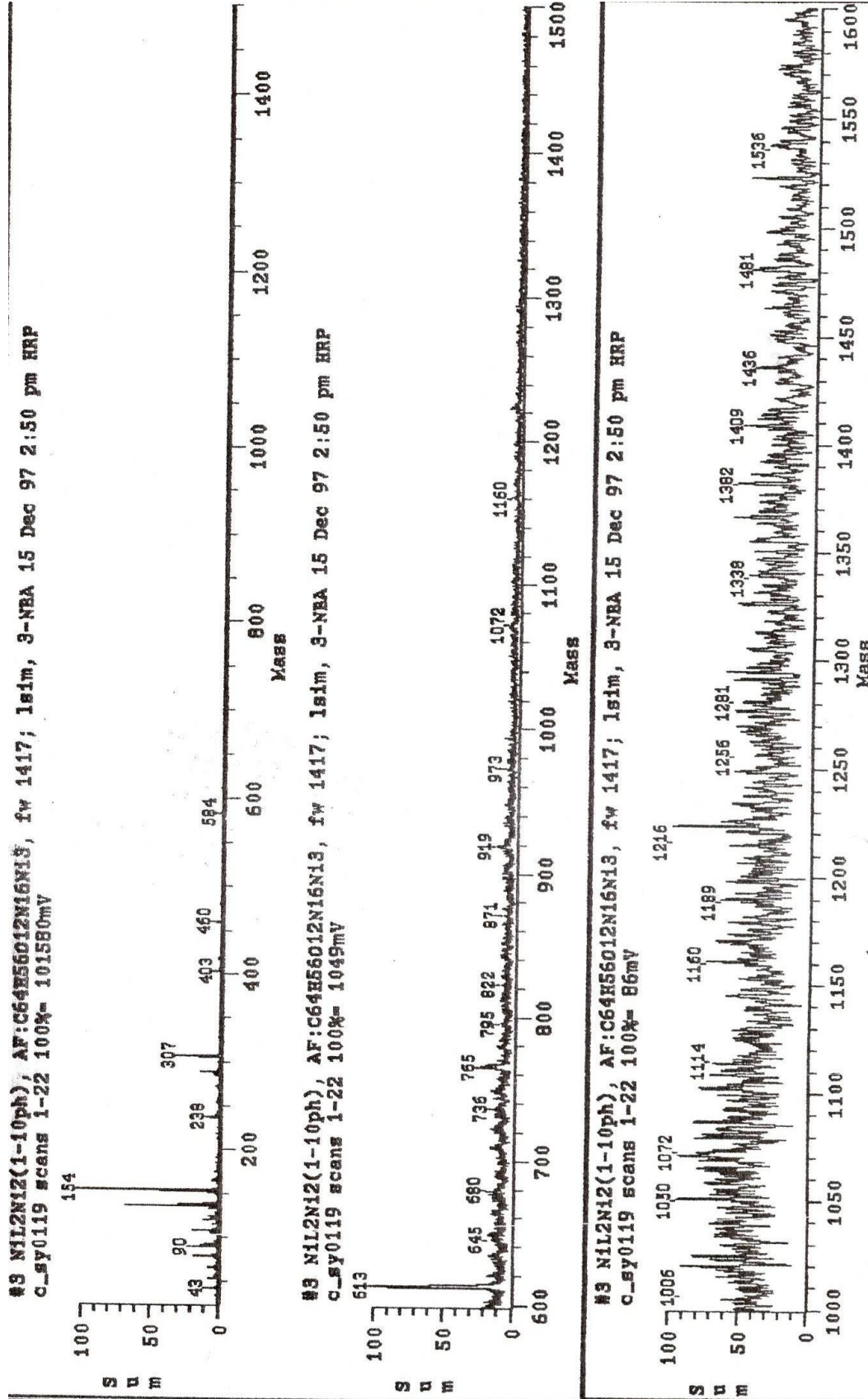


$C_{22}H_{24}N_{10}NiO_8^{2+}$   
 Exact Mass: 614,11  
 Mol. Wt.: 615,18  
 m/e: 614.11 (100.0%), 616.11  
 (39.5%), 615.12 (25.1%),  
 C, 42,95; H, 3,93; N, 22,77; Ni,  
 9,54; O, 20,81

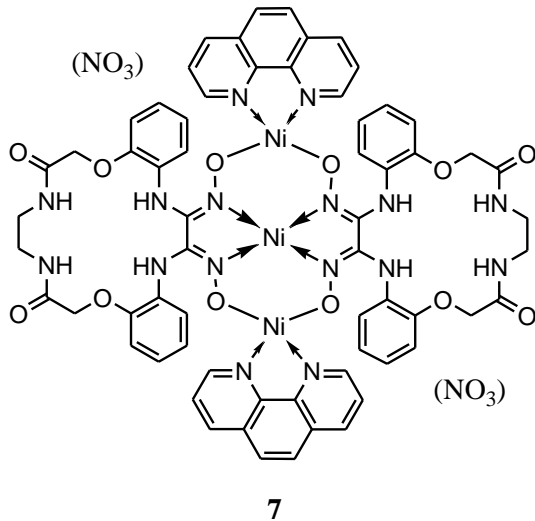
Şekil A.17. 6 nolu bileşiğin Kütle Spektromu ve Analizi(devamı)



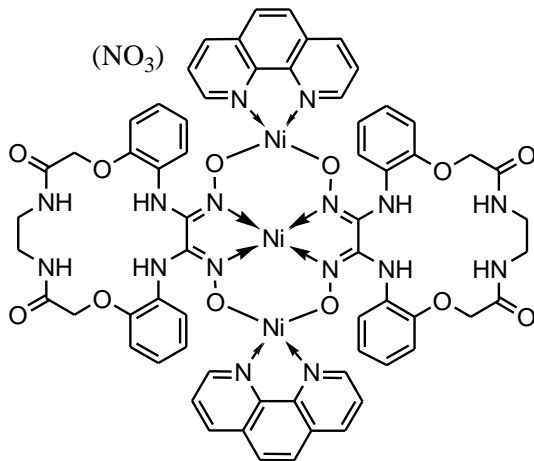
Şekil A.18. 7 nolu bileşiğin FT-IR Spektrumu



Şekil A.19. 7 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu ve Analizi



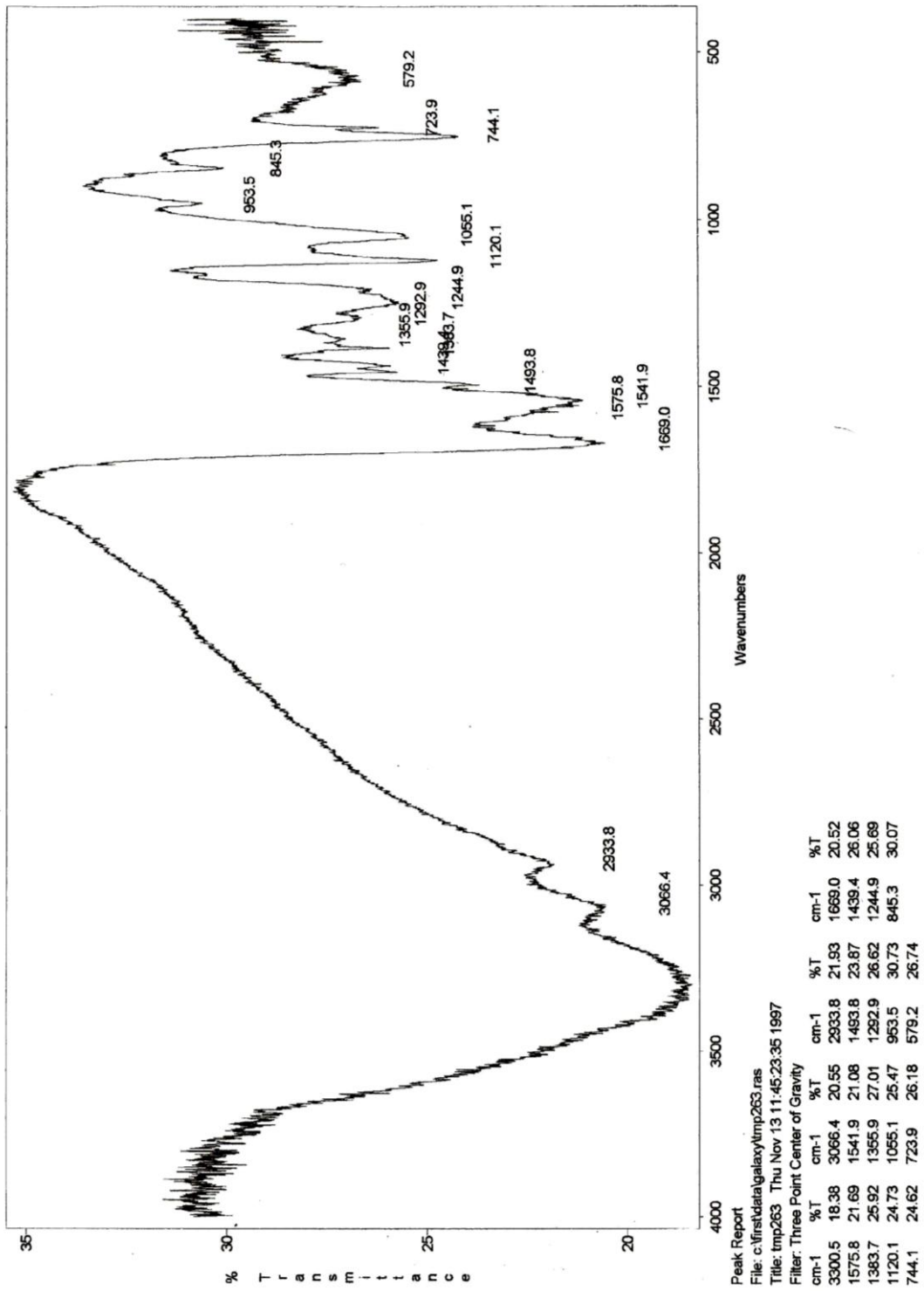
$C_{64}H_{56}N_{18}Ni_3O_{18}$   
 Exact Mass: 1538,21  
 Mol. Wt.: 1541,32  
 m/e: 1540.20 (100.0%), 1538.21  
 (86.4%), 1541.21 (74.5%), 1539.21  
 (68.6%),  
 C, 49,87; H, 3,66; N, 16,36; Ni, 11,42;  
 O, 18,68



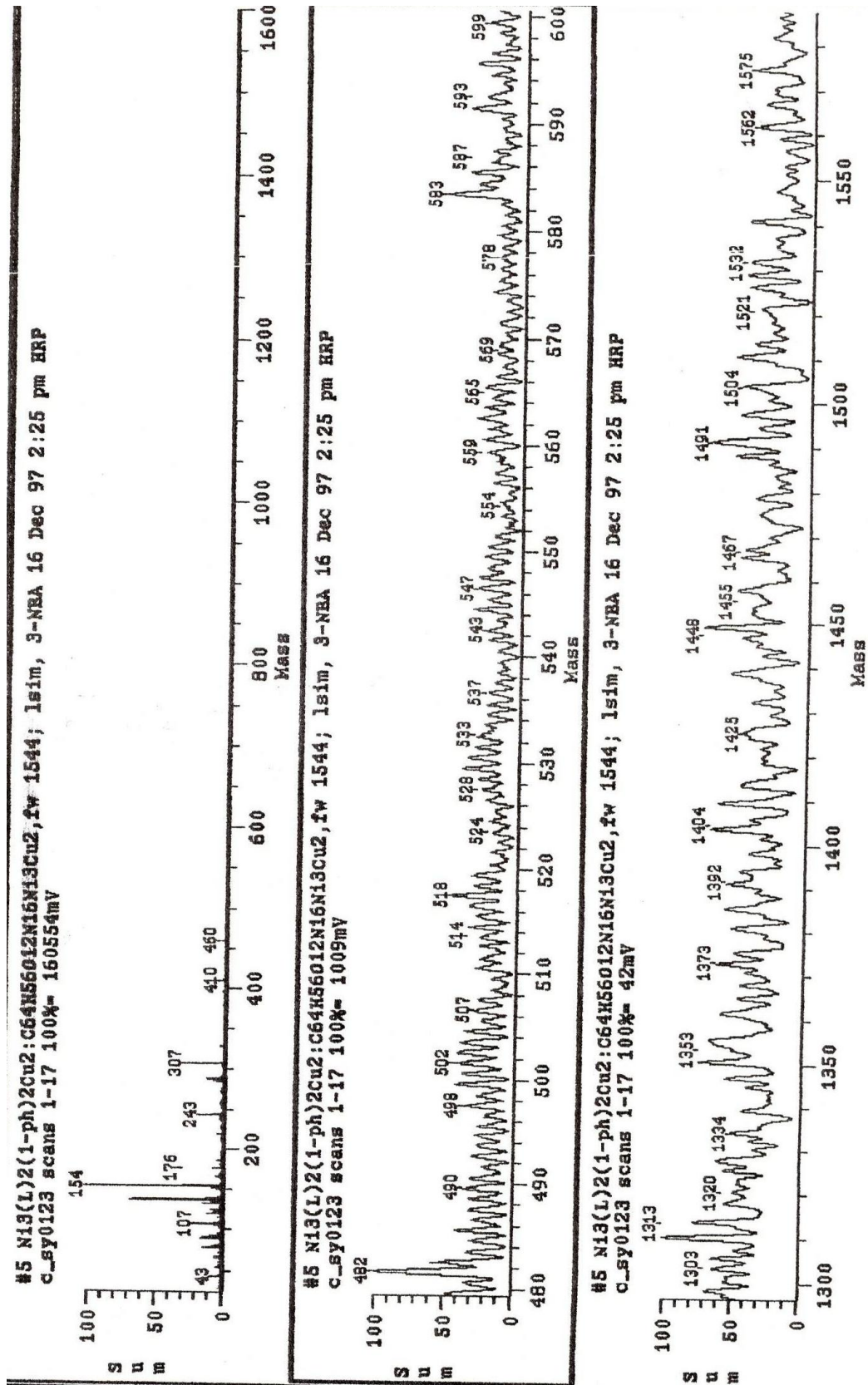
$C_{64}H_{56}N_{17}Ni_3O_{15}$   
 Exact Mass: 1476,22  
 Mol. Wt.: 1479,31  
 m/e: 1478.22 (100.0%), 1476.22  
 (81.2%), 1479.22 (73.8%), 1477.22  
 (63.4%), 1480.21 (49.6%),  
 C, 51,96; H, 3,82; N, 16,10; Ni,  
 11,90; O, 16,22

Şekil A.19. 7 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu ve Analizi(devamı)

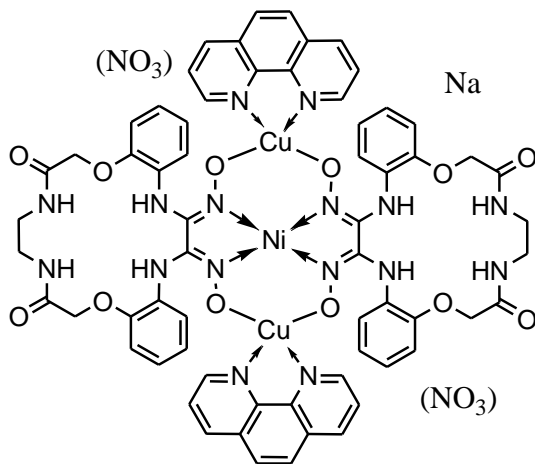




Şekil A.20. 8 nolu bileşiğin FT-IR Spektrumu

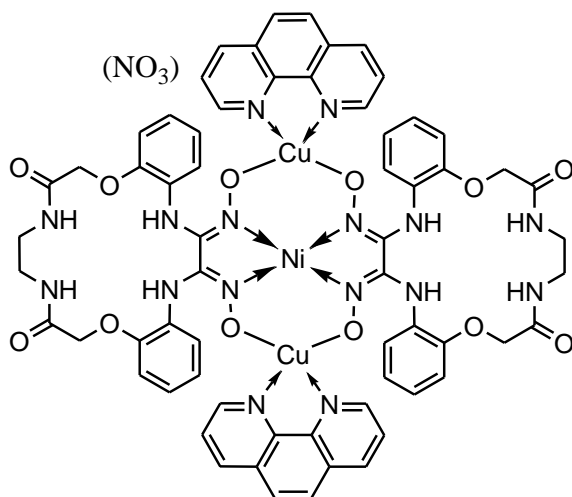


Şekil A.21. 8 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu ve Analizi

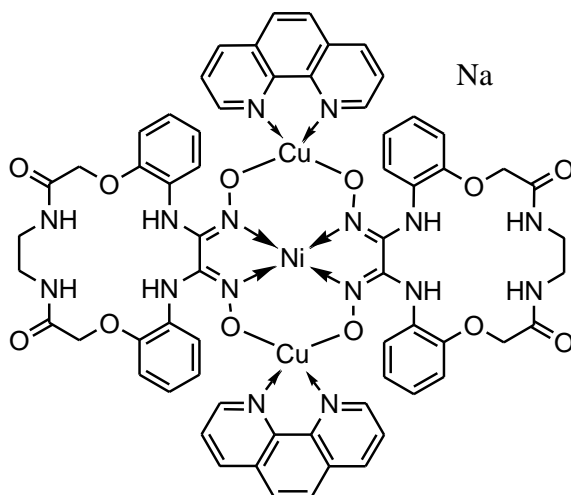


8

$C_{64}H_{56}Cu_2N_{18}NaNiO_{18}$   
 Exact Mass: 1571,21  
 Mol. Wt.: 1574,01  
 m/e: 1571.21 (100.0%), 1573.19  
 (89.1%), 1572.21 (72.7%),  
 1574.20 (69.3%), 1576.19  
 (43.1%), 1575.19 (38.8%),  
 C, 48,84; H, 3,59; Cu, 8,07; N,  
 16,02; Na, 1,46; Ni, 3,73; O,  
 18,30

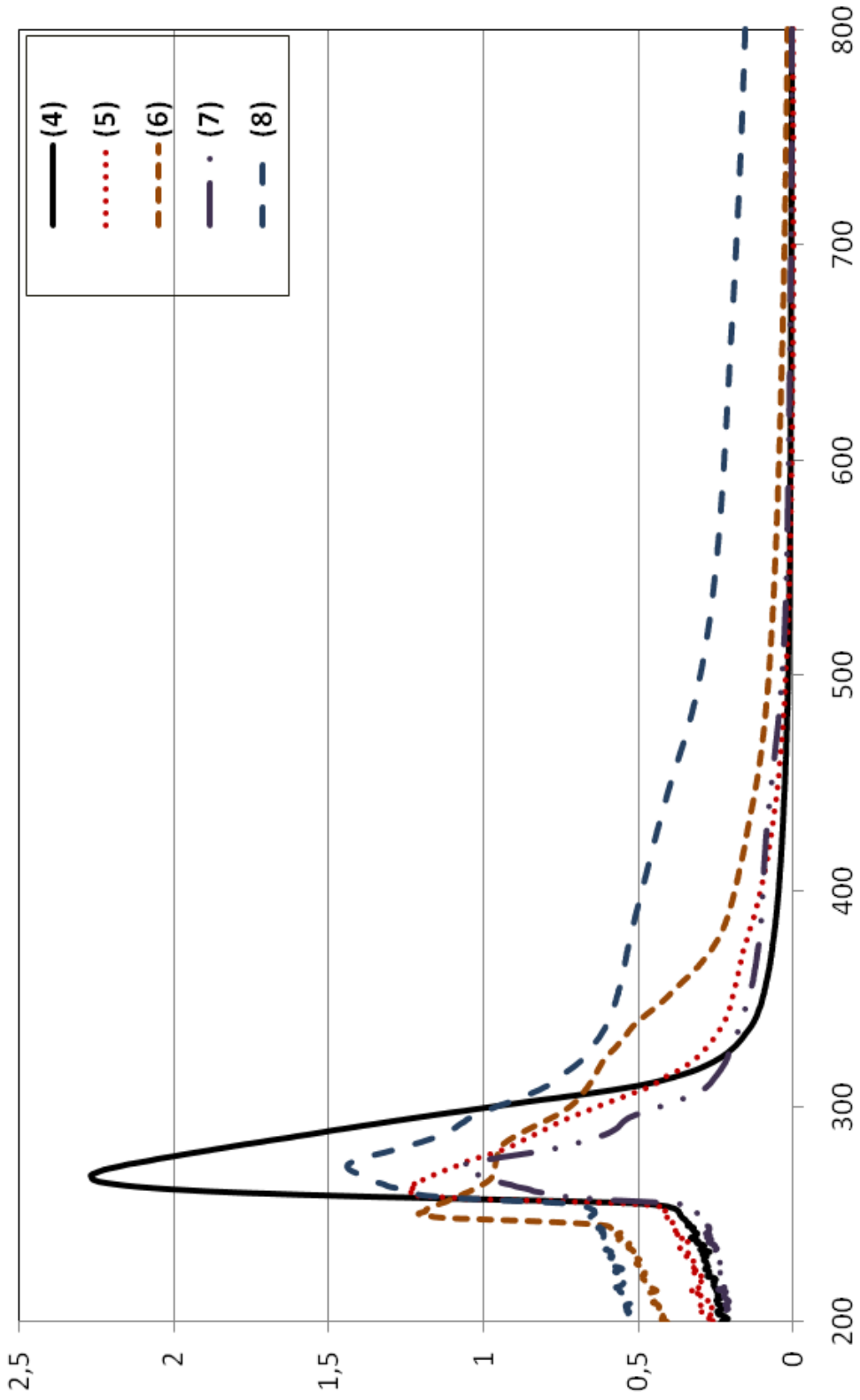


$C_{64}H_{56}Cu_2N_{17}NiO_{15}$   
 Exact Mass: 1486,23  
 Mol. Wt.: 1489,02  
 m/e: 1488.22 (100.0%), 1486.23  
 (78.2%), 1487.23 (61.7%),  
 1489.22 (53.9%), 1490.21  
 (42.5%), C, 51,62; H, 3,79; Cu,  
 8,54; N, 15,99; Ni, 3,94; O, 16,12

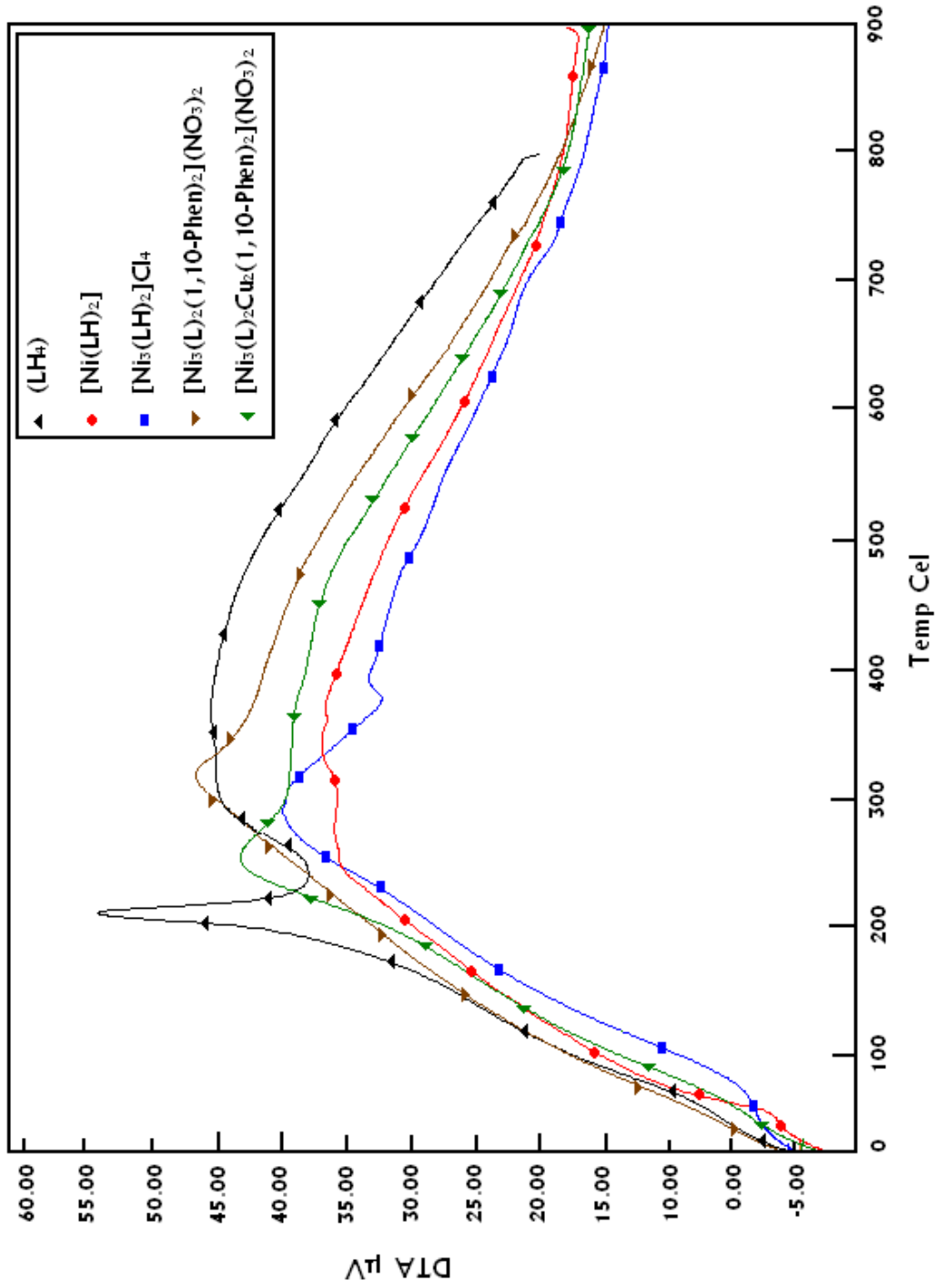


$C_{64}H_{56}Cu_2N_{16}NaNiO_{12}$   
 Exact Mass: 1447,23  
 Mol. Wt.: 1450,00  
 m/e: 1447.23 (100.0%), 1449.22  
 (89.3%), 1448.23 (77.6%),  
 1450.22 (71.5%), 1451.21  
 (54.4%), 1449.23 (45.2%)  
 C, 53,01; H, 3,89; Cu, 8,76; N,  
 15,46; Na, 1,59; Ni, 4,05; O,  
 13,24

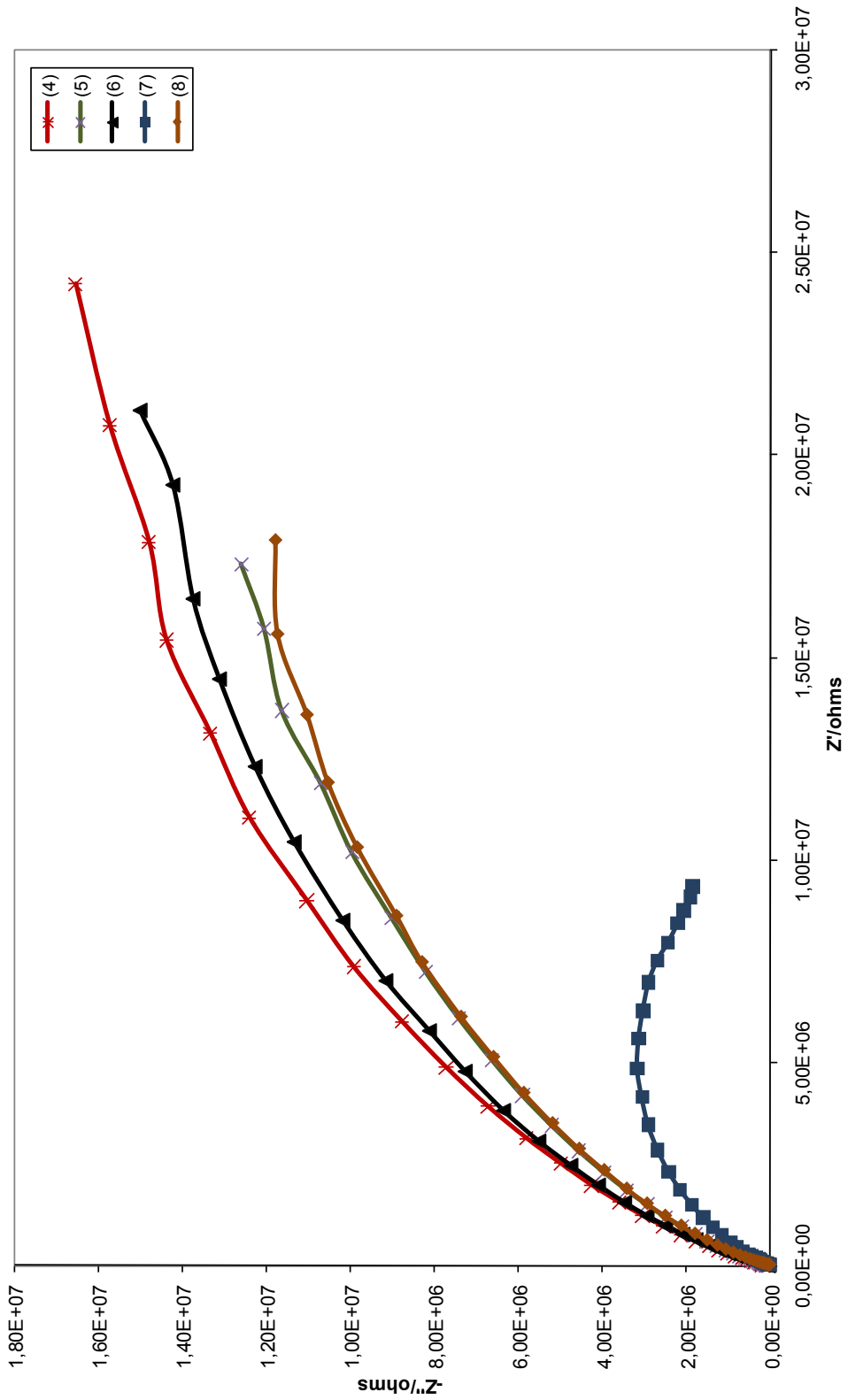
Şekil A.21. 8 nolu bileşiğin Kütle Spektrumu ve Analizi(devamı)



Şekil A.22. 4, 5, 6, 7, 8 nolu bileşiklerin UV-vis Spektrumları



Şekil A.23. 4, 5, 6, 7, 8 nolu bileşiklerin TG/DTA Spektrumları



Şekil A.24. 4, 5, 6, 7, 8 nolu bileşiklerin İletkenlik Spektrumları

## **ÖZGEÇMİŞ**

Nida Kılıç, 09.08.1976 yılında Sakarya’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya’da tamamladı. 1993 yılında Hendek Lisesi Fen Bölümünden mezun oldu. 1994 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünü 1998 yılında bitirdi. 1999-2000 yılları arasında Samet Tekstil San. ve Tic. A.Ş. nin kalite kontrol departmanında analiz sorumlusu olarak çalıştı. 2000-2004 yılları arasında Ülker-Della Gıda San. ve Tic. A.Ş. de kalite kontrol şefi olarak görev yaptı. 2004-2005 yılları arasında Natura Gıda End. A.Ş. de üretimden sorumlu müdür olarak çalıştı. Şu anda Nilüfer Kadın ve Çocuk Merkezinde gönüllü olarak hizmet vermektedir.