

**DÖRT YENİ MAKROSİKLİK
vic—DİOKSİMİN SENTEZİ VE
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Kim. Yük. Müh. Kemal KARADENİZ

Tezin Dekanlığa Veriliş Tarihi : 21 Mart 1983

Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Haziran 1983

Doktorayı Yöneten

Öğretim Üyesi : Prof. Dr. Özer BEKÂROĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Cevdet AYDOĞAN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ahmet İSFENDİYAROĞLU

**İ.T.Ü. KİMYA-METALÜRJİ FAKÜLTESİ
OFSET BASKI ATÖLYESİ**

1983

T. C.

**Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi**

Bu alıřma,

- K.Karadeniz and .Bekâroğlu

"The Syntheses and Complex Formation of Four
New Macrocyclic vic-Dioximes"

adı altında yayına gönderilmiştir.

I

I.	İ Ç İ N D E K İ L E R	
II.	ÖZET.....	III
III.	SUMMARY.....	VI
1.	GİRİŞ.....	1
1.1.	OKSİMLER.....	1
1.1.1.	Oksimlerin Eldesi.....	2
1.1.2.	Oksimlerin Genel Özellikleri.....	2
1.1.3.	Oksimlerin Kompleksleri.....	3
1.2.	TAÇ(CROWN) ETERLER.....	6
1.2.1.	Sınıflandırma ve İsimlendirme.....	7
1.2.2.	Taç Eterlerin Elde Edilmesi.....	10
1.2.3.	Taç Eterlerin Özellikleri.....	11
1.2.4.	Çalışmanın Kapsamı.....	13
2.	KULLANILAN MADDE VE ALETLER.....	16
3.	DENEL KISIM.....	17
3.1.	NİTRO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	17
3.1.1.	O-nitroklorbenzenden 1, ^ω -Dinitro Bileşiklerinin Sentezi	17
3.1.1.1	O,O'-bis(2-nitrofenil)etan-1,2-diol....	17
3.1.1.2	O,O'-bis(2-nitrofenil)-3-oksa-pentan-1,5-diol	18
3.1.1.3	O,O'-bis(2-nitrofenil)-3,6-dioksa-oktan-1,8-diol	18
3.1.1.4	O,O'-bis(2-nitrofenil)-3,6,9-trioksa-undekan-1,11-diol	18
3.1.2.	Polietilenglikolditosilatlarından Nitro Bileşiklerinin Sentezi	19
3.1.2.1	Tosilatların Hazırlanması.....	19
3.1.2.2	Nitro Bileşiklerinin Tosilatlardan sentezi	20
3.2.	NİTRO BİLEŞİKLERİNİN AMİN TÜREVLERİNE İNDİRGENMESİ	21

II

3.2.1.	Sn/HCl indirgenmesi.....	21
3.2.2.	(Kalay(II)klorür-asetik asit-HCl).....	21
	Çözeltisi ile indirgeme	
3.3.	OKSİMLERİN SENTEZİ.....	22
3.3.1.	2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10-... dioksa-(5,6)-(11,12)-dibenzo-siklodeka- 5,11,dien (ODIH ₂)	22
3.3.2.	2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,... 13-trioksa-(5,6)-(14,15)-dibenzo-siklodeka 5,14-dien (OTRH ₂)	22
3.3.3.	2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,... 13,16-tetraoksa-(5,6)-(17,18)-dibenzo- siklooktadeka-5,17-dien (OTEH ₂)	23
3.3.4.	2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,... 13,16,19-pentaoksa-(5,6)-(20,21)-dibenzo- sikloheneikoza-5,20-dien (OPTH ₂)	23
3.4.	OKSİMLERİN METAL KOMPLEKSLERİ.....	23
3.4.1.	Cu(II), Ni(II), Co(II) Kompleksleri.....	23
3.4.2.	Cd(II) ve Zn(II) Kompleksleri.....	25
3.4.3.	UO ₂ (VI) Kompleksleri.....	26
3.4.4.	Alkali Metal Kompleksleri.....	27
4.	SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	28
4.1.	<u>vic</u> -DİOKSİMLER.....	28
4.2.	Cu(II), Ni(II), Co(II) Kompleksleri.....	32
4.3.	Cd(II) ve Zn(II) Kompleksleri.....	33
4.4.	UO ₂ (VI) Kompleksleri.....	34
5.	EKLER.....	36
6.	REFERANSLAR.....	44
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	53

III

II. ÖZET

Vic-dioksimler geçiş metalleriyle verdikleri stabil kompleksler dolayısıyla şelât teşkil edici olarak ilgi çekmeye devam etmektedirler. Son yıllarda çeşitli biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında da önem kazanmışlardır. 1967 yılından beri yoğun araştırmalara konu olan taç eter bileşikleri ise alkali ve toprak alkali metal iyonları ve hatta nötral organik moleküllerle kompleks oluşturmaktadırlar. Bu iki özelliği bir arada ihtiva eden çeşitli sayılarda donör atomlara sahip yeni makrosiklik vic-dioksimlerin sentezini yapmak ve bunların geçiş metalleriyle komplekslerini incelemek bu çalışmanın amacını teşkil etmiştir.

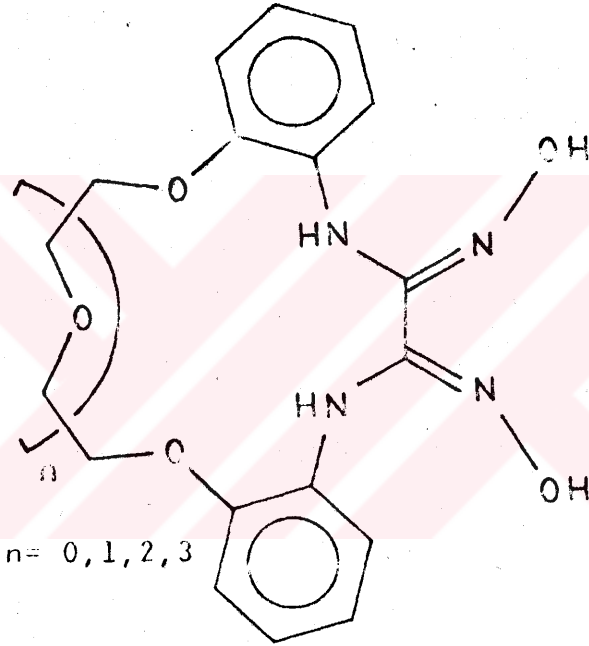
Başlangıç maddesi olarak, 1-5 polietilen glikol zincirine sahip 1,ω-difenil nitro bileşikleri hazırlanmıştır. Bunun için o-nitro klor benzen ile mono-, di-, tri- veya tetra-etilen glikol doğrudan veya o-nitro fenol ile söz konusu glikollerin tosilatları reaksiyona sokulmuştur. Dinitro bileşiklerinin Sn/HCl veya (SnCl₂/CH₃COOH/HCl) çözeltisi ile indirgenmesinden tekabül eden 1,ω-difenilamino türevleri elde edilmiştir.

Amin bileşikleri anti- diklorglioksim ile mutlak metanol içerisinde ve aşırı miktarda NaHCO₃ kullanarak reaksiyona sokulmuş ve aşağıdaki yeni ligandlar elde edilmiştir:

- 1- 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10-dioksa-(5,6)-(11,12)dibenzo-siklodeka-5,11-dien(ODIH₂)
- 2- 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,13-trioksa-(5,6)-(14,15)dibenzo-siklopentadeka-5,14-dien(OTRH₂)

IV

- 3- 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,13,16-tetraoksa-(5,6)-(17,18)dibenzo-siklooktadeka-5,17-dien (OTEH₂)
- 4- 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,13,16,19-pentaoksa-(5,6)-(20,21)-dibenzo-sikloheneikoza-5,20-dien (OPTH₂)



Bu ligandların yapıları ¹H-n.m.r., i.r. ve u.v.-visible spektrumları ile elementel analiz sonuçlarına göre kesin olarak belirlenmiştir. Kriyoskopik olarak yapılan molekül ağırlığı tayinleri de bu yapıları desteklemiştir. Spektral veriler söz konusu vic-dioksimlerin anti- formunda olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada sentezi yapılan vic-dioksimlerin makro halka grubunda iki azot ile 2,3,4 veya 5 oksijen atomu bulunduğundan, bu bileşiklerin alkali komp-

leksleri incelenmiş, fakat halkada bulunan iki azot atomu dolayısıyla stabilite azaldığından kompleksler izole edilememiştir. Ancak halka yapısının oluştuğunu ispatlayan pikrat testi olumlu sonuç vermiştir.

ODIH₂, OTRH₂, OTEH₂ ve OPTH₂ ligandları Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile 1:2 metal/ligand oranında kare düzlemsel kompleksler vermişlerdir. Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinde ise her metal iyonu bir vic-dioksim molekülündeki N atomları üzerinden koordinasyona girmiş, ayrıca iki hidroksil iyonu da metale bağlanmıştır.

Dimerik yapıdaki uranil kompleksinde de metal/ligand oranı 1:1 dir, fakat iki uranil iyonu arasında iki OH grubu köprü görevi yapmaktadır.

Bu komplekslerin yapıları elementel analiz, i.r. ve u.v.-visible spektral verileri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

VI

III. SUMMARY

The interesting structures of the transition metal complexes of diaminoglyoxime reported in the previous papers oriented our researches to the new derivatives of diaminoglyoxime. For this purpose, anti-dichloroglyoxime is an efficient reactant. It reacts with the compounds containing -NH groups by elimination of HCl. As a bifunctional reactant, anti-dichloroglyoxime is also useful in the syntheses of cyclic compounds.

In two early works, two new cyclic compounds, namely 1,4-diphenyl-2,3-bis(hydroxyimino)-piperazine and 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazoline were obtained in anti- and amphi- forms through the reaction of N,N'-diphenyl-ethylenediamine and diphenylthiourea with cyanogen-di-N-oxide, which was prepared from anti-dichloroglyoxime and Na_2CO_3 . Substituted mono- and diaminoglyoximes have been also prepared from mono- and di-chloroglyoxime and various amines.

In this thesis, we describe the syntheses of four new macrocyclic dioximes derived from the reaction of anti-dichloroglyoxime and 1, ω -diphenylamino compounds containing 1-4 polyethyleneglycol groups on the chain in order to investigate the effect of the macrocyclic ether groups on the isomerism and complex formation of the vic-dioximes. Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), $\text{UO}_2(\text{VI})$ complexes of these dioximes are described and their structures are compared with the previously reported complexes of various

VII

vic-dioximes.

The condensation reactions between 1, ω -diamino compounds and anti-dichloroglyoxime are essentially untemplated. Solid NaHCO_3 in excess is added during the reaction in order to neutralize HCl formed. Since strong bases such as Na_2CO_3 causes the elimination of HCl from anti-dichloroglyoxime and the formation of a very unstable compound, cyanogen-di-N-oxide, NaHCO_3 is suitable for this reaction as a buffer. For the cyclization step, the bulky phenyl groups at the end of the polyethylene chains should direct $-\text{NH}_2$ groups into the proper positions.

The ^1H -n.m.r. and i.r. spectra of these vic-dioximes are in harmony with the spectra of diaminoglyoxime and related compounds. The OH and NH protons are easily identified in the ^1H -n.m.r. spectra around 10.30-10.50 ppm and 7.50-7.60 ppm, respectively. These singlets disappear on D_2O exchange. The multiplets at 7.20-6.60 and the singlets around 3.60-3.76 are assigned to aromatic and aliphathic ($-\text{CH}_2-\text{O}$) protons, respectively.

The characteristic i.r. and ^1H -n.m.r. data of these compounds, also support the proposed macrocyclic structures.

The stereoisomeric forms of these macrocyclic vic-dioximes can be assigned according to the spectral data and their ability to form metal complexes. Since the syn-dioximes are unable to form metal complexes, the syn form is impossible for the vic-dioximes prepared in this work. ^1H -n.m.r. data show single chemical shift around 10.30-10.40 ppm for OH protons; these

VIII

singlets are strong evidences for anti-form in all vic-dioximes. Intramolecular hydrogen bonding in one of the oxime groups of amphi-dioxime would cause two different peaks for two oxime protons. $\nu(\text{OH})$ vibrations of ODIH_2 , OTRH_2 , OTEH_2 , and OPTH_2 are around $3220\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ and these values are suitable for anti-form. Consequently, for all these four macrocyclic dioximes, an anti-structure is proposed.

The macrocyclic compounds prepared during this work contain 2 nitrogen and 2,3,4, or 5 oxygen atoms as donor groups. The interaction of these compounds with alkali metal ions are also investigated, but alkali metal complexes could not be isolated. The potassium picrate test shows the presence of some interaction when especially OTEH_2 or OPTH_2 is added into tube containing aqueous potassium picrate solution on chloroform layer. This weak complexation is just as expected, since the stability constants of alkali metal-macrocyclic complexes falls in the order of $\text{O} > \text{NR} > \text{NH} > \text{S}$ as bonding sites.

Three types of complexes have been isolated from ODIH_2 , OTRH_2 , OTEH_2 , OPTH_2 and Ni(II) , Cu(II) , Co(II) , $\text{UO}_2(\text{VI})$, Cd(II) , and Zn(II) salts. In these complexes the transition metal ions are coordinated to the oxime groups and unlike 2,3-bis hydroxyimino-1,4,7,10-tetra-aza-(5,6)-(11,12)-dibenzo-cyclododeca-5,11-diene which forms three nuclear complexes with a metal-ligand ratio of 3:2, none of the transition metal ions have been trapped in the macrocyclic rings. Therefore, it might be concluded that the macrocyclic compounds which have two vic-aza groups and 2,3,4, or 5 oxygen atoms

IX

as donor sites with ethylene bridges in between do not have appropriate steric structure for complex formation.

Cu(II)-, Ni(II)-, and Co(II)-complexes of the vic-dioximes are square-planar and have a metal-ligand ratio of 1:2. This usual structure for anti-dioximes is based on the formation of 2(O-H-O) bonds for each molecule. The weak deformation vibrations of this hydrogen bridges are observed around $1720-1725\text{ cm}^{-1}$ for all Ni(II), Co(II), and Cu(II) complexes. The insolubility of the dimethylglyoxime complex of Ni(II) is due to metal-metal bonded polymeric structure. In contrast to Ni(Hdmg)₂, Ni(II) complexes of these four macrocyclic dioximes are slightly soluble in chloroform and in methanol. This is apparently due to the bulky azo-ether group which prevents the interaction of metal ions.

In the Cd(II) and Zn(II) complexes of vic-dioximes, two of the four coordination sites of metal ions are occupied by two nitrogen atoms of the dioxime molecule; the other two groups are either halogens or hydroxyl ions according to the reaction conditions. ODIH₂, OTRH₂, OTEH₂ and OPTH₂ complex with Cd(II), Zn(II) in a ratio of 1:1. The complexes do not have any halogen ions. The i.r. spectra indicates that $\nu(\text{OH})$ vibrations are present as in the ligands. The C=N absorptions (1620 cm^{-1}) are slightly lowered compared to those of the vic-dioximes ($1635-1640\text{ cm}^{-1}$) and are consistent with the NN-chelate coordination.

The uranyl(VI) complexes of all for vic-dioximes precipitate immediately even without any additions of a base. The uranyl-dimethyl glyoxime complexes have

X

been studied in solution and 1:1 metal-ligand ratio has been found both in potentiometric titration and spectrophotometric methods. In a recent work, ^1H -n.m.r spectrum of the uranyl complex of N,N'-bis(4'-benzo [15-crown-5])diaminoglyoxime have been investigated and a dimeric structure with two OH bridges have been found. Elemental analytical results closely indicate similar dimeric compounds for the uranyl complexes of ODIH_2 , OTRH_2 , OTEH_2 , and OPTH_2 .

In the i.r. spectra of the complexes, a strong band around 905 cm^{-1} is the characteristic frequency for $\nu(\text{O}=\text{U}=\text{O})$ vibrations.

The four new macrocyclic vic-dioximes prepared in this work are as follows:

- 1) 2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4-diaza-7,10-dioxa-(5,6)-(11,12)dibenzo-cyclodeca-5,11-diene(ODIH_2).
- 2) 2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4-diaza-7,10,13-trioxa-(5,6)-(14,15)dibenzo-cyclopentadeca-5,14-diene (OTRH_2).
- 3) 2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4-diaza-7,10,13,16-tetraoxa-(5,6)-(17,18)dibenzo-cyclooctadeca-5,17-diene(OTEH_2).
- 4) 2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4-diaza-7,10,13,16,19-pentaoxa-(5,6)-(20,21)-dibenzo-cycloheneicosa-5,20-diene (OPTH_2).

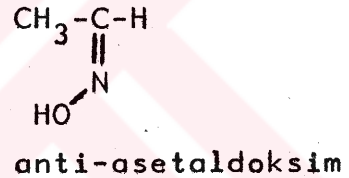
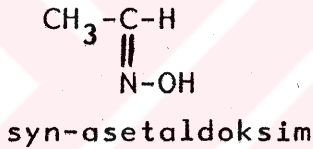
Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Cd(II) , Zn(II) , and $\text{UO}_2(\text{VI})$ complexes of all four vic-dioximes have been also isolated.

1. GİRİŞ

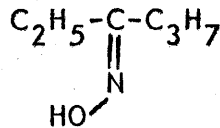
1.1 OKSİMLER

Oksimler aldehit ve ketonlardan türeyen $>C=N-OH$ grubuna sahip bileşiklerdir. Birçok sentezlerde kullanılmaları yanında geçiş elementleriyle sağlam kompleksler yaparlar.

Oksimlerin geometrik izomerleri syn ve anti ekiyle gösterilirler(1). Burada asimetrik keton ve aldehit gruplarının belirtilmesi gerekir. Aldoksimlerde syn eki, aldehit protonu ile oksim grubunun aynı tarafta, anti eki ise ters tarafta olduğunu belirtir.

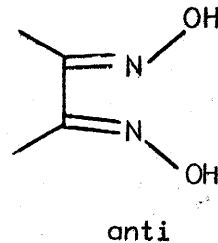
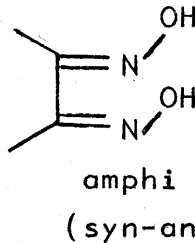
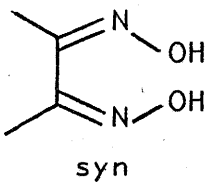


Ketoksimlerde ise referans olarak alınan gruba göre değişir.



syn-etil propil ketoksim veya anti-propil etil ketoksim

1,2-Diketonların türevi olan vic-dioksimlerin isimlendirilmesinde OH gruplarının birbirlerine göre durumları göz önüne alınır(2).

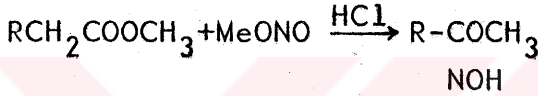


1.1.1. Oksimlerin Eldesi

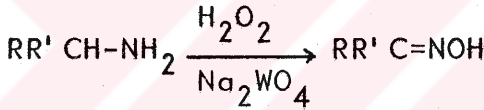
a) Hidroksilamin ve türevlerinin bazik veya nötrale yakın ortamda aldehit ve ketonlarla muamelesinden(3) $RR'C=O+NH_2OH.HCl \xrightarrow{NaOAc} RR'C=NOH+NaCl+AcOH+H_2O$
Amidik ve esterik karbonil grubundan pek azı hariç bu yolla oksim elde edilemez(2).

b) C-nitrozolanmasıyla;

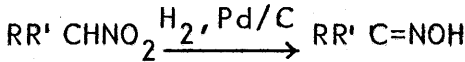
Karbonil grubuna komşu aktif metilen grubu, nitrit asit ve esterleriyle nitrozolanarak oksimlere tautomer olur(3).



c) Primer aminlerin H_2O_2 , persülfat asidi gibi yükseltgenlerle yükseltgenmesinden(4);



d) α -Hidrojeni taşıyan alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden(4);



e) Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla;

Disiyan-di-N-oksitin primer ve sekonder aminlerle, OH ve SH gruplarına katılması suretiyle vic-dioksimler elde edilmektedir(5),(6),(7),(8).

Disiyan-di-N-oksit, anti-diklor glioksimin apolar çözücülerde $-5^\circ C$ de 1N Na_2CO_3 çözeltisi ile muamelesinden elde edilir(5).

1.1.2. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler, OH grubu dolayısıyla zayıf asidik özellik gösterirler. Dolayısıyla seyreltik NaOH de çözümler. Dioksimlerde asidik özellik daha da artar. Ayrıca anti-formları amphi-formlarından daha asidiktir.

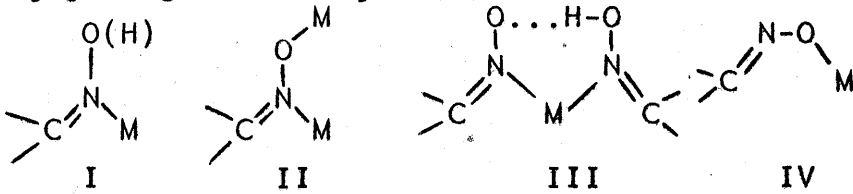
$>C=N$ grubu dolayısıyla da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazlıkları iminlerden çok daha az olup derişik mineral asitlerde çözünürler.

Oksimlerin yapısının nötron difraksiyon yöntemiyle $>C=NOH$ şeklinde olduğu dimetilglioksim üzerinde yapılan çalışmalarla kesin olarak ortaya konmuştur(9). Bu çalışmalar sonucu oksimlerdeki bağ uzunlukları $C=N:1,24-1,32\text{\AA}$, $N-O:1,32-1,42\text{\AA}$, $C-N-O$ açısı da $110-120^\circ$ olarak bulunmuştur.

Dioksimlerin geometrik izomerleri, aralarındaki küçük enerji farkı dolayısıyla nadir olarak ayrı ayrı izole edilebilmektedirler. Syn- ve amphi- formları HCl ile reaksiyona girerek anti izomerlerin tuzlarına dönüştürler(1).

1.1.3. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler, geçiş metallerinin çoğu ile sağlam kompleksler yaparlar. Metallerle olan bağlanma şekilleri aşağıda gösterilmiştir(9).



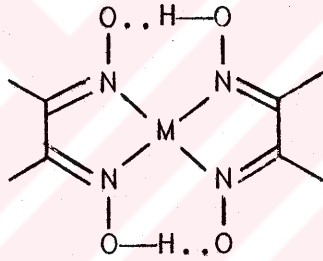
I de oksim konjüge baz olarak davranmış, III de birisi konjüge baz olarak etki edip, diğeriyle hidrogen köprüsü yapmıştır. En yaygın yapılar I ve III olup, II ve IV tipindekiler pek yaygın değildir.

Basit oksimlerde bir oksim grubu ligand olarak etki eder. Bunların $Cu(II)$, $Ni(II)$ ve $Co(II)$ tuzları ile $M(\text{Oksim})_n X_2$ ($n=2,4$, $X=Cl$) tipinde kompleksler verdikleri bildirilmektedir(9).

Örneğin; X- ışınları yapı analizi Ni(II) nin asetaldoksimle verdiği komplekste Ni atomunun, aynı düzlemde bulunan dört N atomuna bağlandığını göstermiştir(10).

Basit oksimlerin $[Pt(oksım)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_2(oksım)_2]Cl_2$ şeklinde platin kompleksleri ile $[Pd(asetat)(oksım)]_3$ yapısında trimerik Pd(II) kompleksleri de bildirilmiştir(9).

Vic-dioksimler, geçiş elementleriyle beş üyeli şelâtlar verirler. Altı üyeli şelâtlar verdikleri de görülmektedir. X ışınları çalışmaları bu komplekslerin formüldeki gibi planar olduklarını göstermiştir.



C=N ve N-O bağ uzunlukları sırayla 1,30 ve 1,34Å^o olup, serbest oksimlere göre C=N bağı pek değişmemesine rağmen, N-O bağı önemli ölçüde kısalmış ve CNO açısı da 10° açılmıştır(9).

Molekül içi hidrojen köprü bağının uzunluğu 2,4-2,67 Å^o arasında değişmektedir. Bu uzaklık 2,5 Å^o'un altında olduğunda H atomu O atomları arasında simetrik, üstünde olduğunda ise asimetrik olarak yerleşmiş olup O...H...O açısı 175° dir. Ayrıca bu uzaklık atomik çap arttığında Ni<Pd<Pt sırasına göre artmaktadır.

Dimetil glioksimin B₁₂ vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabileceği anlaşıldıktan sonra vic-dioksimlere ilgi büyük ölçüde artmıştır. Bu ok-

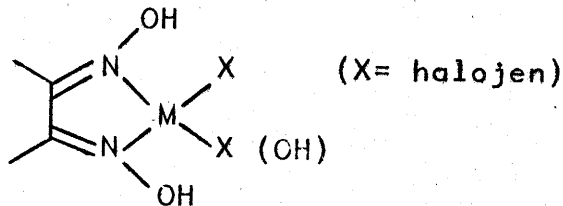
simin Co(III) kompleksi ilk defa 1907 yılında Tschugaeff tarafından izole edilmiş(9), daha sonra yapılan çalışmalarda oktahedral yapıdaki bu komplekste iki dimetilglioksim molekülündeki 4 azota ilâveten eksenel doğrultuda bir ligand(piridin, trifenilfosfin v.s.) ve bir halojen ile koordinasyon bağı oluşturduğu anlaşılmıştır(11). Bu komplekslerde Co(III), NaBH_4 ile azot atmosferinde kolaylıkla Co(I)'e indirgenmektedir. İndirgenmiş kobalt taşıyan bu komplekse vitamin B_{12} 'ye benzer şekilde "kobaloksim" adı verilmiştir. Oktahedral yapıdaki Co(I) kompleksi hava oksijeni ile kolayca Co(II) üzerinden Co(III)'e yükseltgenmektedir.

Diaminoglioksim ise Co(II) ile iki ligand taşıyan kare düzlemsel veya üç ligand taşıyan oktahedral bir kompleks vermektedir(12),(13),(14).

Vic-dioksimler Ni(II) ile sp^3 konfigürasyonunda tetrahedral, dsp^2 konfigürasyonunda ise kare düzlemsel kompleks verebilmekte, bu da renklerinden ayırdedilebilmektedir.

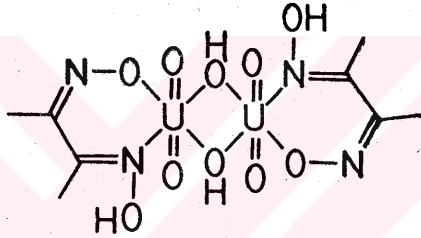
Cu(II) ise genellikle kare düzlemsel yapıda 1:2 kompleksler vermesine rağmen son zamanlarda susuz Cu(II) tuzları ile çalışıldığında 1:1 kompleks verdiği de görülmüştür(15).

Vic-dioksimlerin Zn ve Cd kompleksleri yapılmaya başlanmıştır. Şekilde görüldüğü gibi $\text{M}(\text{Oksim})\text{X}_2$, $\text{M}(\text{Oksim})(\text{OH})_2$, $\text{M}(\text{Oksim})(\text{OH})\text{X}$ şeklinde tetrahedral kompleksler elde edilmektedir(16).



Yeni sentezi yapılan bazı Cd ve Zn komplekslerinde ise, metal iyonu oksimlerden birinin N atomu, diğeri-
inin O atomu üzerinden koordinasyona girerek altılı
şelât oluşturur(17).

Uranil katyonu vic-dioksimlerle 1:1 veya 1:2
metal/ligand oranında şelâtlar teşkil etmektedir(18).
Yakın zamanda aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, O üze-
rinden koordinasyonun gerçekleştiği dimerik uranil
kompleksleri elde edilmiştir(19).



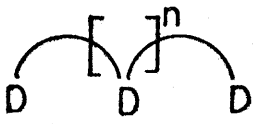
Vic-dioksimlerin, anti- ve amphi- komplekslerinin
birbirine dönüşümleri de incelenmiştir(7),(8).

1.2. TAÇ(CROWN) ETERLER

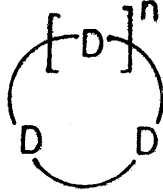
Taç eterler, donör olarak O atomları taşıyan
siklik polieter bileşikleridir. İlk makrosiklik poli-
eter bileşiği 1937 de Lüttringhaus⁽²⁰⁾ tarafından el-
de edilmiş olmasına rağmen 1967 yılına kadar bu bile-
şikler pek dikkati çekmemiştir. Bu tarihte Pedersen-
in⁽²¹⁾ 60 dan fazla bileşik sentez etmesinden sonra
bu bileşiklere olan ilgi öylesine artmıştır ki sadece
1980 yılında bu konuda 250 den fazla çalışma yayın-
lanmıştır.

1.2.1. Sınıflandırma ve İsimlendirme

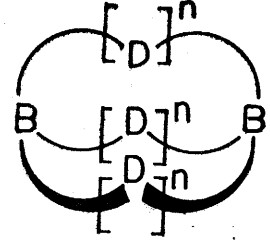
Taç eter terimi aslında klâsik halka yapılı oligoeterler için kullanılır. Topolojik sınıflandırma ise şu şekildedir:



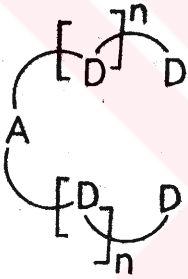
Monopodand



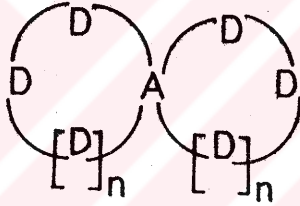
Monokoronand



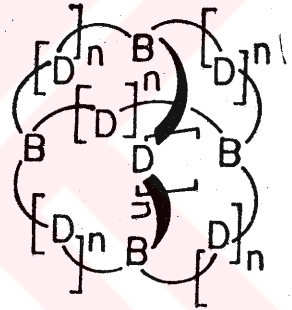
Kriptand



Dipodand



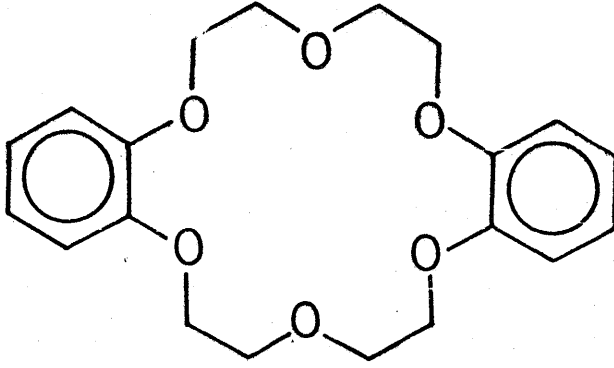
Dikoronand



Trikriptand

Monosikliklere koronand, oligosiklik küresellere kriptand ve siklik olmayanlara da podand denilmektedir. Yukardaki şekillerde D donör atomu (O,N,S), A bağlayıcı bir grubu, B köprübaşı atomu,  da zincirin donör atomsuz kısmını (genellikle etilen köprüsü) temsil etmektedir.

Koronand yapısındaki ligandların isimlendirilmesi aşağıdaki örnekte gösterilmiştir:



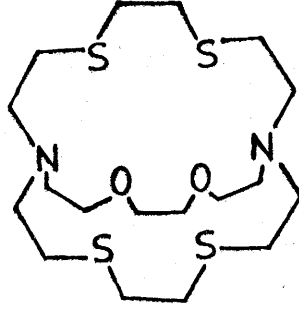
1,4,7,10,13,16 — heksaoksa-(8,9),(17,18)dibenzo-siklo-
oktadeka-8,17-dien(formal isimlendirilme).

Dibenzo [18-crown-6] (Pedersen'in isimlendirmesi).

Kısa isimlendirmede köşeli parantez içindeki ilk sayı halkadaki toplam atom sayısını, crown kelimesinden sonraki sayı da halkadaki heteroatom sayısını göstermektedir.

Koronand halkası donör atom olarak sadece oksijen değil N ve S, hatta P gibi diğer hetero atomları da bulundurabilmektedir(20).

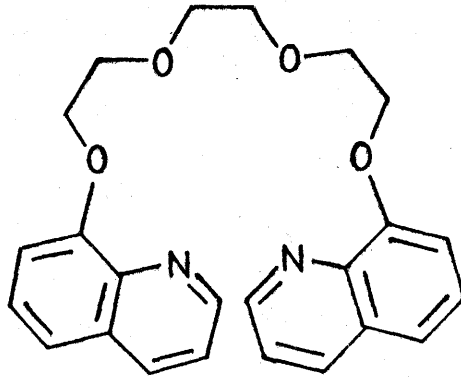
Kriptandlar ise köprübaşı atomu olarak genellikle N taşımakta olup, verilen örnekte olduğu gibi isimlendirilmektedirler(22).



[2.2ss.2ss.]

İki oksijen taşıyan bir, iki kükürt taşıyan iki köprü var demektir.

Podandlarda açık zincirin iki ucundaki grup gözönüne alınarak isimlendirme yapılır(23).

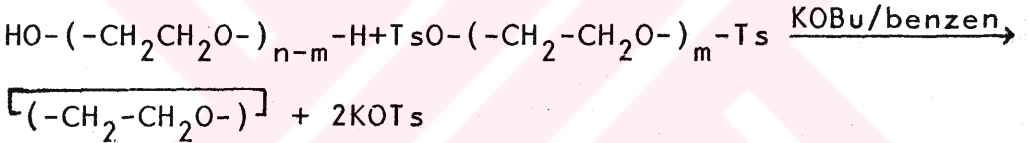


<(8) kinolino, O_4 (8) kinolino-podand-6>

Parantez içindeki son sayı toplam heteroatom sayısını göstermektedir.

1.2.2. Taç Eterlerin Elde Edilmesi

Makrosiklik polieter sentezinde kullanılan genel metot Williamson eter sentezidir(20). Metodun esası, bir dihaloalkan ile bir diol(Polietilenglikol)ün baz (NaH,NaOH v.s.) yanında kenetlenmesidir. İstenilen 1:1 veya 2:2 oranındaki kenetlenmeyi sağlamak için çok seyreltik çözeltilerde çalışılmalıdır. Daha sonra Kristiansen(24) tarafından aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi, polietilenglikolün ditosilatı kullanılarak bu metot geliştirilmiş ve daha yüksek verime ulaşılmıştır.



Benzo ve dibenzo türevlerinin sentezinde ise katehol ve uygun polietilenglikolün ditosilatı kullanılmaktadır(25). Şimdiye kadar en fazla 6-7 oksijene sahip 18-21 atomlu halkalar uygun verimle elde edilebilmiştir(26).

Makrosiklik polieter sentezinde alkali metal katyonlarının yönlendirici etkisi(template effect) vardır (24).

Kriptandlar ve halkada hem N hem de O taşıyan makrosiklikler, yönlendirici etki olmadığı için seyreltiklik metodu kullanılarak α,ω -diaminlerle, α,ω -diasitklorürlerinden elde edilirler(27).

Halkada hem O hem de S taşıyanlar ise, α,ω -etilenglikoldiklorürü ile α,ω -dimerkaptanlardan yapıla-

bilirler(28).

Podand sentezleri ise, yukardakilerden daha basit, kolay ve ucuz olup, polietilenglikol dihalojenürü ile OH grubuna sahip ve zincirin ucunu oluşturan bileşiklerden elde edilirler(20).

1.2.3. Taç Eterlerin Özellikleri

Taç eterler, hidrofilitik (metilen grupları, alkil zincirleri) ve hidrofilik yapı elemanlarına (eter oksijeni, N atomu veya diğer fonksiyonel gruplar) sahip oldukları için bir taraftan alkali metal katyonları gibi hidrofil grupları bağlayabilirken, diğer taraftan lipofilik kısımları apolar solventlerde çözünmelerini sağlar. Katyonlarla kompleks verme, katyon ile polimer halkası üzerindeki oksijen atomlarının dipol-dipol etkileşmesine dayanır(29).

Bu bileşiklerin bir katyonu tutabilmeleri, liganddaki hidrofilik oyukların ve katyonun bağlanma çapına bağlıdır. Aşağıdaki tabloda bazı taç eterlerle bunlara uygun alkali metal katyon çapları karşılaştırılmaktadır.

Katyon	Katyon çapı($\text{\AA}$)	Taç eter	Oyuk çapı($\text{\AA}$)
Li^+	1,36	[12-crown-4]	1,2 -1,5
Na^+	1,90	[15-crown-5]	1,7 -2,2
K^+	2,66	[18-crown-6]	2,6 -3,2
Cs^+	3,38	[21-crown-7]	3,4 -4,3

Örnek olarak; [18-crown-6] için en uygun katyonun K^+ olduğu görülmekle birlikte, diğer katyonları da bazı sınırlar içinde tutabilir. Komplekslerde oksijen atomları simetrik olarak aynı düzlemde, katyon da bunların oluşturduğu halkanın ortasındadır(29). Şayet

katyon çapı oyuk çapından çok büyük veya küçükse sandviç⁽³⁰⁾ veya iki çekirdekli kompleksler de oluşabilmektedir.

Kompleks oluşumunda oyuk çapından başka donör mevkilerinin de büyük önemi vardır. En iyi donör oksijendir. Kompleks yatkınlığı $O > NR > NH > S$ sırasına göre azalır. Çünkü elektronegatif atom üzerindeki yük ve bunun sonucu bu atomlarla katyon arasındaki elektrostatik çekim azalmakta, dolayısıyla stabilite düşmektedir(32),(33). Diğer bir sebep de, bu durumda polietere oyuk etrafındaki negatif yük dağılımında simetrisinin bozulmasıdır(29).

Kriptandlar genellikle alkali metal katyonlarıyla koronandlara nazaran daha stabil kompleksler verirler. Stabilite, podandlarda azalmakla birlikte bunların da kompleksleri izole edilmiştir(34).

Taç eterlerin katyon kompleksleri kristal olarak izole edilebilmekte veya pikrat testi ile kompleksin varlığı anlaşılabilmektedir. Bir katyonun hidroksit veya tuzunun çözeltisine bu katyonun düşük konsantrasyonda pikratının çözeltisi katılır. Buna aynı hacimde, bu çözeltiyle karışmayan organik bir çözücü(metilen klorür gibi)ilâve edilir. Başlangıçta renksiz olan organik faz, siklik polietere ilâvesiyle pikratın sarı rengini alır(35).

Koronandların komplekslerine koronat, kriptandlarınkine kriptat, podandlarınkine ise podat denilmektedir.

Taç eterler, sadece katyonlarla değil, üre, hidrazin, amid malonik asit türevleri gibi NH , OH ve $-CH-$ gruplarına sahip asidik, yüksüz bileşiklerle de stokio-

metrik oranda kompleksler verebilmektedirler(36),(37).

Kompleks oluşumu sonunda, anorganik bir tuzun polar olmayan çözücülerde çözünmesi sağlandığı gibi, taç eter bileşiğinin de organik bir çözücüdeki çözünürlüğü artmış olur.

Katyonların taç eter tarafından sıkı bir şekilde tutulmuş olmalarına karşılık, apolar çözücü içerisinde anyonlar solvate olduklarından, daha etkin bir şekilde davranabilmektedirler. Bunun sonucu eliminasyon, oksidasyon, redüksiyon, çevrilme, polimerizasyon gibi reaksiyonların hızı kompleks takdirinde daha fazladır. Bu şekilde anyonların nükleofilik süstitüsüyonu da artmış olmaktadır(38). Anyon aktivasyonunun aksine katyon yardımıyla olan reaksiyonlar, kompleks oluşumuyla engellenir. Bu durum, karbonil gruplarının metal hidrürler ve LiAlH_4 ile indirgenmesinde görülebilmektedir(39).

1.2.4. Çalışmanın Kapsamı

Vic-dioksim kompleksleri biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında gittikçe önem kazanmaktadırlar. Diğer taraftan daha önce yayınlanan bazı çalışmalar-daki(7,8) vic-dioksimlere Amerika'da National Cancer Institute tarafından lösemi testi için ilgi gösterilmesi bu alandaki çalışmalarını teşvik edici olmuştur. Bu amaçla vic-dioksim komplekslerine değişik özellikler ilâve etmek için, çeşitli sayıda donör atomlara sahip makrosiklik gruplar ihtiva eden vic-dioksimlerin sentezi yapılmıştır. Bunun için literatürde bulunmayan, vic-dioksim grubuna sahip bir seri makrosiklik polieter bileşiği ve bunların geçiş elementleriyle verdikleri kompleksler izole edilmiştir. ^1H -n.m.r.,

i.r., u.v.-visible spektrumları ve elementel analiz yardımıyla yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca ligandların kriyoskopik yöntemle moleköl ağırlıkları tayin edilmiş, alkali metal katyonlarıyla kompleks ilgileri incelenmiştir.

İki değişik yolla 1, ω -difenil nitro bileşikleri hazırlanmıştır. Birincide o-nitro klor benzenle polietilenglikoller kullanılmış, ikincide ise polietilenglikollerin ditosilatları hazırlanıp o-nitro fenol ile reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen 1, ω -difenil-nitro bileşikleri şunlardır.

- 1- O,O-bis(2-nitrofenil)etan-1,2-diol
- 2- O,O-bis(2-nitrofenil)-3-oksa-pentan-1,5-diol
- 3- O,O-bis(2-nitrofenil)-3,6-dioksa-oktan-1,8diol
- 4- O,O-bis(2-nitrofenil)-3,6,9-trioksa-undekan-1,11-diol

1, ω -Difenilnitro bileşikleri de birinde Sn/HCl diğesinde (SnCl₂/CH₃COOH/HCl) çözeltisi kullanılarak tekabül eden amin türevlerine indirgenmişlerdir.

1, ω -difenilamino bileşikleri, anti- diklorgli-oksım ve katı NaHCO₃ aşırısı ile alkollü ortamda reaksiyona sokularak literatürde bulunmayan şu bileşikler elde edilmiştir:

- 1- 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10-dioksa-(5,6)-(11,12)dibenzo-siklodeka-5,11-dien(ODIH₂)
- 2- 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,13-trioksa-(5,6)-(14,15)dibenzo-siklopentadeka-5,14-dien(OTRH₂)
- 3- 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,13,16-tetraoksa-(5,6)-(17,18)dibenzo-siklooktadeka-5,17-dien(OTEH₂)

4- 2,3-Bis(hidroksilimino)-1,4-diaza-7,10,13,16,19-pentaoksa-(5,6)-(20,21)-dibenzo-siklo-heneikoza-5,20-dien(OPTH₂)

Bu bileşiklerde makrosiklik grubun alkali metal katyonları ile kompleksleri yapılmaya çalışılmış, fakat kompleksler izole edilememiştir. Ancak Potasyum Pikrat Testi ile özellikle OTEH₂ ve OPTH₂ de kompleks oluşumu gösterilmiştir.

ODIH₂, OTRH₂, OTEH₂ ve OPTH₂ ligandlarının Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile 1:2, Cd(II) ve Zn(II) ile 1:1 metal/ligand oranında kompleksleri hazırlanmıştır. Bu dört dioksim, uranil iyonu ile dimerik yapıda kompleksler vermişlerdir.

2. KULLANILAN MADDE ve ALETLER

Anti-diklorglioksim⁽⁴⁰⁾ ve $(\text{SnCl}_2\text{-CH}_3\text{COOH-HCl})$ indirgeme çözeltisi⁽⁴¹⁾ literatürde verildiği şekilde hazırlanmıştır. Kriyoskopik yöntemle molekül ağırlığı tayini için p-dioksan saflaştırılarak kullanılmıştır⁽⁴²⁾. o-Nitroklorbenzen, o-nitrofenol Merck'ten, trietilen-glikol ve tetraetilenglikol EGA'dan satın alınmıştır. Monoetilenglikol ve dietilenglikol tekniktir. Diğer reaktif ve solventler Merck ve Fluka firmalarının kimyaca saf maddeleridir.

Aletler:

- Infrared Spektrofotometresi: Perkin-Elmer 598 Model
- U.v.-visible Spektrofotometresi: Varian Techtron 635
- ^1H -n.m.r. Spektrofotometresi: Varian T60-A.
- Elementel Analizler: Basel Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü (İsviçre) ve Heidelberg Üniversitesi Analiz Laboratuvarı (B.Almanya)

3. DENEL KISIM

Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları Ek'teki Tablo I, karakteristik i.r. spektrum bandları Tablo II ve ODIH_2 , OTRH_2 , OTEH_2 ve OPTH_2 nin ^1H -n.m.r. spektrum değerleri Tablo III'de verilmiştir.

3.1. NİTRO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Nitro bileşikleri iki değişik yolla yapılmışlardır. Birincisinde polietilenglikoller, o-nitroklorbenzenle, diğerinde o-nitrosodyumfenat, polietilenglikolditosilatı ile reaksiyona sokulmuşlardır.

3.1.1. O-nitroklorbenzenden 1,ω-Dinitro Bileşiklerinin Sentezi:

Literatürde bu metodla sadece dietilenglikolden dinitro bileşiğinin elde edildiğinden bahsedilmekte ise de⁽²⁵⁾, nasıl yapıldığına dair bilgi yoktur. Aşağıda vereceğimiz metod söz konusu polietilenglikollere uygulanarak, tekabül eden nitro bileşikleri elde edilmiştir.

3.1.1.1. O,O-bis(2-nitrofenil)etan-1,2-diol:

6,2 g(0.1 mol) monoetilenglikol 200ml n-bütanol içinde, 35g susuz(K_2CO_3) aşırısı ile birlikte 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Bu karışıma 4 saat içinde 31,5 g(0,2 mol) o-nitroklorbenzenin 50 ml n-bütanoldeki çözeltisi damla damla ilâve edilir. 24 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra sıcakken süzülür. Süzüntü 2 saat soğukta bırakılınca açık sarı kristaller halinde nitro bileşiği

ayrılır. Süzülüp 400 ml alkolden yeniden kristallendirilir. Verim 4,5g(% 14,8) , e.n.:167-168°C

3.1.1.2. O,O-bis(2-nitrofenil)-3-oksa-pentan-1,5-diol:

10,6g(0,1 mol) dietilenglikol 31,5g(0,2 mol) o-nitroklorbenzenle yukarda olduğu gibi reaksiyona sokulur. Reaksiyon karışımından çözücü destile edilerek uzaklaştırılır; reaksiyona girmeden kalan dietilenglikol 101°C (5 mm Hg) ve o-nitroklorbenzen 119°C (8mm Hg) de destile edilir. Kalıntı sıcakken 500 ml suya dökülür. Bagetle sürekli karıştırıldığında 10 dakika sonra katı nitro bileşiği ayrılır. Süzülüp 100 ml alkolden kristallendirilir. Verim:4,25g (% 12,2), e.n.: 67-68°C.

3.1.1.3. O,O-bis(2-nitrofenil)-3,6-dioksa-oktan-1,8-diol:

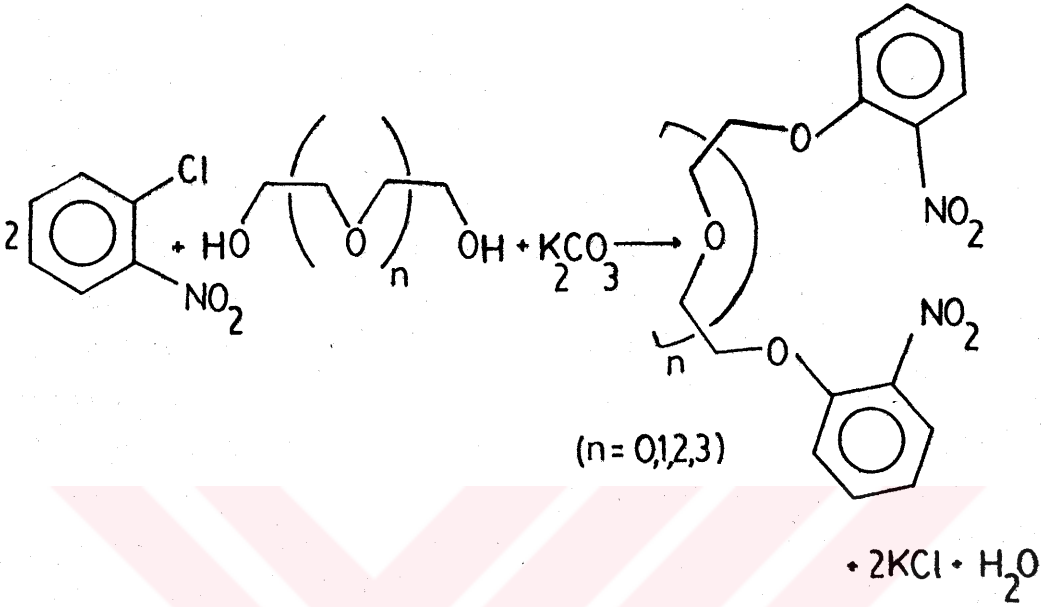
3.1.1.2. de olduğu gibi çalışılır. Farklı olarak trietilenglikol 134°C (2 mm Hg) de uzaklaştırılır. 12 g nitro bileşiği elde edilip 150 ml alkolden kristallendirilir. Verim: 12 g (% 32), e.n.:58°C.

3.1.1.4. O,O-bis(2-nitrofenil)-3,6,9-trioksa-undekan-1.11-diol:

3.1.1.2. de olduğu gibi çalışılarak tetra etilen glikol 160°C (1 mm Hg) de uzaklaştırılır. Elde edilen nitro bileşiği yağ halindedir. Verim: 5,5g (%14).

Destilasyonla geri kazanılan polietilenglikoller ve o-nitro klor benzen tekrar reaksiyona sokulmuşlardır.

Yukarıdaki reaksiyonların genel denklemi aşağıdadır:



3.1.2. Polietilenglikolditosilatlardan Nitro Bileşiklerinin Sentezi:

3.1.2.1. Tosilatların Hazırlanması:

Di-, tri- ve tetraetilenglikolditosilatları literatürde verildiği şekilde hazırlanmıştır(24).

0,1 mol glikol 80 ml piridinde çözülüp buna 38,5g (0,2 mol) toz halinde p-toluen sülfoniklorür karıştırılarak azar azar bir saat içerisinde ilâve edilir. Karıştırmaya 4 saat daha devam edilir. Karışım bir gece kendi haline bırakıldıktan sonra içerisine 100 g buz katılıp 50 ml su ile seyreltilir. Çöken tosilat süzülüp 200 ml su ile yıkandıktan sonra 200 ml alkolden yeniden kristallendirilir. Tetraetilenglikoltosilatı sıvı olduğundan yukarıdakinden farklı şekilde ortamdan ayrılır. Reaksiyon karışımı buz içerisine dökül-

dükten sonra % 18 lik HCl ile asitlendirilip kloroformla ekstrakte edilir. Organik faza katı Na_2CO_3 ilâve edilerek su ile yıkanıp, Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra kloroform vakumda uzaklaştırılır.

3.1.2.2. Nitro Bileşiklerinin Tosilatlardan Sentezi:

0,1 mol ditosilat 26,8g (0,2 mol) o-nitrofenol ve 40 g K_2CO_3 (aşırısı) ile birlikte 300 ml DMF içinde 15 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Sonra 1,5 l. su ilâve edilince kristal halinde nitro bileşiği ayrılır. Süzülüp bol su ile yıkandıktan sonra 3.2.1 de olduğu gibi alkolden kristallendirilir. Di-, tri- ve tetraetilenglikolditosilatlarından elde edilen nitro bileşikleri için verim sırayla ; 27,2g (% 78,3), 31,6g (% 81), 34g (% 87) dir.

Tetraetilenglikolditosilatı kullanıldığında elde edilen nitro bileşiği sıvı olduğundan, suya dökülen reaksiyon karışımından kloroformla ekstrakte edilerek ayrılır.

Yalnız 3.1.1.1. deki nitro bileşiği tosilatla değil, etilen bromür kullanılarak aşağıdaki gibi elde edilmiştir(43):

16.1g (0,1 mol) o-nitro sodyum fenat 45 ml glikolde süspansiyon yapıp üzerine 9,4g (0,05 mol) etilen bromür ilâve edilerek 100°C de 2 saat, 150°C de 4 saat ısıtılır. Karışım sonra 150 ml suya dökülür. Kristal halde çöken nitro bileşiği süzülüp bol su ile yıkanarak 350 ml alkolden kristallendirilir. Verim; 9g (% 60).

3.2. NİTRO BİLEŞİKLERİNİN AMİN TÜREVLERİNE İNDİRGENMESİ:

3.2.1. Sn/HCl İndirgenmesi:

Çok genel olan bu metod aşağıdaki gibi uygulanmıştır:

0,02 mol nitro bileşiği alınıp üzerine 45 ml alkol, 80 ml % 36,5 luk HCl ve 16 g metalik granüle kalay ilâve edilerek su banyosu üstünde 4 saat bırakılır. Soğutulan karışıma bazik oluncaya kadar % 40 lık NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilâve edilir. Bu karışımdan serbest amin birkaç defa ekstrakte edilerek eter fazına alınır.

3.2.2. (Kalay(II)klorür-asetik asit-HCl) Çözeltisi ile İndirgeme:

0,02 mol nitro bileşiği üzerine literatürde verildiği şekilde⁽⁴¹⁾ hazırlanan indirgeme çözeltisinden 80 ml ilâve edilerek bir gece kendi haline bırakılır. Sonra % 40 lık NaOH çözeltisi ile bazikleştirilerek 3.2.1. de olduğu gibi amin bileşikleri eter fazına alınır.

Eter fazına çekilen aminlerden molekül ağırlığı küçük olan ilk ikisi serbest amin halinde kristallenir, diğer ikisi ise kuru HCl gazı geçirilerek tuzlara halinde izole edilirler. Bunların e.n. ları ve 3.2.1. ve 3.2.2 deki verimleri sırayla şöyledir:

0,0-bis(2-aminofenil)-etan-1,2-diol: 3,66g (% 75),
2,97 g (% 61), e.n.: 132°C.

0,0-bis(2-aminofenil)-3-oksa-pentan-1,5-diol:
4,68 g (% 65), 4,55 g (% 63), e.n.: 64°C.

O,O-bis(2-aminofenil)-3,6-dioksa-oktan-1,8-diol.
2HCl:

5,67 g (% 70), 5,02 g (% 62), e.n. : 205°C.

O,O-bis(2-aminofenil)-3,6,9-trioksa-undekan-1,11-
diol.2HCl:

8,08g (% 90), 7,18 g (% 80), e.n. : 197°C.

3.3. OKSİMLERİN SENTEZİ:

3.3.1. 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10-dioksa- (5,6)-(11,12)-dibenzo-siklodeka-5,11-dien(ODIH₂)

2,3 g (0,015 mol) anti-diklorglioksimin 20 ml mutlak alkoldeki çözeltisi ve 7,5 g (aşırı) katı NaHCO₃, 3,6 g (0,015 mol) O,O-bis(2-aminofenil)etan-1,2-diol' ün 250 ml mutlak alkoldeki çözeltisine ilâve edilir. 60-70°C de su banyosunda 3,5 saat karıştırılır. Sonra süzülüp süzöntü 1,5 l suya dökülür. Kolloidal dağılmayı önlemek için 15 g Na₂SO₄ ilâve edilir. Koyu sarı çökelti süzülüp bol su ile yıkanarak kurutulur. Başlangıç maddelerinin tamamen uzaklaştırmak için oksim dioksanda çözülüp eterle çöktürülerek süzülür, eterle yıkanır, kurutulur. Verim: 2,32g (% 47), e.n.: 208°C.

U.v.-vis(kloroform): 255 nm ($\epsilon=9710$)arom.K band, 285 nm ($\epsilon=7030$)arom.B band.

3.3.2. 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,13-tri- oksa-(5,6)-(14,15)-dibenzo-siklopentadeka- 5,14-dien(OTRH₂) :

Bu oksim , O,O-bis(2-aminofenil)-3-oksapentan-1,5-diol den ODIH₂ de olduğu gibi elde edilmiştir. Verim; 2,45 g (% 44), e.n.: 142°C.

U.v.-vis.(kloroform) :255 nm ($\epsilon=10370$)arom. K band,

290 nm ($\epsilon=7730$) arom. B band.

3.3.3 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,13,16-tetraoksa-(5,6)-(17,18)-dibenzo-siklooktadeka-5,17-dien(OTEH₂) :

6,075 g (0,015 mol) O,O'-bis(2-aminofenil)-3,6-dioksa-oktan-1,8-diol-dihidroklorür 25 ml suda çözülüp eşdeğer miktarda NaOH ile nötrelize edildikten sonra serbest hale geçen aminden ODIH₂ deki gibi çalışılarak OTEH₂ elde edilmiştir. Verim; 2,9 g (% 48) e.n.: 105°C.

U.v.-vis.(kloroform): 258 nm ($\epsilon=16120$) arom. K band, 290 nm ($\epsilon=12190$) arom. B band.

3.3.4. 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,13,16,19-pentaoksa-(5,6)-(20,21)-dibenzo-sikloheneikoza-5,20-dien(OPTH₂) :

Bu bileşik de O,O'-bis(2-aminofenil)-3,6,9-trioksa-undekan-1,11-dioldihidroklorürden OTEH₂ nin sentezinde olduğu gibi yapılmıştır. Verim; 3,65 g (%53) e.n.: 91°C.

U.v.-vis.(kloroform): 260 nm ($\epsilon=16340$) arom K band, 290 nm ($\epsilon=11170$) arom B band.

Elde edilen bu oksimler, etil alkol, kloroform, diklormetan, aseton, piridin, DMF, dioksan ve DMSO da çözünür; dietileter de ise az çözünmektedirler.

3.4. OKSİMLERİN METAL KOMPLEKSLERİ :

3.4.1. Cu(II), Ni(II), Co(II) Kompleksleri:

5×10^{-4} mol dioksimin 30 ml metanoldeki çözeltisine $2,5 \times 10^{-4}$ mol metal klorür (0,042 g CuCl₂.2H₂O,

0,059 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya 0,059 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)'un 20 ml metanoldeki çözeltisi ilâve edilip, 10 dakika su banyosunda ısıtılır. Renk değişmesine rağmen bir çökme olmadığı için 0,1M alkollü KOH çözeltisinden pH 5,5-6 oluncaya kadar ilâve edildiğinde kompleksler çöker. Süzülerek sıcak metanol ve eterle yıkanıp kurutulur. Bu komplekslerin renk, verim ve erime veya bozunma noktaları aşağıda verilmiştir:

$\text{Cu}(\text{ODIH})_2$: Kahverengi-siyah, 0,896g(%50). 225°C (bozunma)
U.v.vis(DMF): 265nm ($\epsilon=26710$) arom K band, 284nm ($\epsilon=16370$) arom. B band.

$\text{Ni}(\text{ODIH})_2$: Kahverengi, 0,140g (%79), 222°C
U.v.-vis(kloroform): 255nm ($\epsilon=19400$) arom K band, 285nm ($\epsilon=14940$) arom. B band, 378nm ($\epsilon=6640$) yük transfer.

$\text{Co}(\text{ODIH})_2$: Kırmızı-kahverengi, 0,142g (% 80), $>300^\circ\text{C}$
U.v.-vis.(DMF): 266nm ($\epsilon=22870$) arom K band, 285nm ($\epsilon=17580$) arom. B band.

$\text{Cu}(\text{OTRH})_2$: Koyu yeşil, 0,146g (% 73), 250°C (bozunma)
U.v.-vis.(DMF): 255nm ($\epsilon=24980$) arom. K band, 285 nm ($\epsilon=17830$) arom. B band.

$\text{Ni}(\text{OTRH})_2$: Kahverengi-yeşil, 0,186g (% 93), 235°C
(bozunma) U.v.-vis.(kloroform): 240nm ($\epsilon=18280$) arom K band, 280nm ($\epsilon=13670$) arom. B band, 395nm ($\epsilon=5840$) yük transfer.

$\text{Co}(\text{OTRH})_2$: Kahverengi, 0,128g (% 64). $>300^\circ\text{C}$.
U.v.-vis.(DMF): 264nm ($\epsilon=23640$) arom. K band, 285nm ($\epsilon=17640$) arom. B band.

$\text{Cu}(\text{OTEH})_2$: Koyu yeşil, 0,120g (% 54), 225°C
U.v.-vis(DMF) : 260nm ($\epsilon=24070$) arom. K band, 285 nm ($\epsilon=17240$) arom. B band.

$\text{Ni}(\text{OTEH})_2$: Kahverengi, 0,208g (% 94), 225°C

U.v.-vis.(kloroform): 250nm ($\epsilon=20540$) arom. K band, 280nm ($\epsilon=14150$) arom. B band, 380nm ($\epsilon=6230$) yük transfer.

Co(OTEH)₂: Kahverengi, 0,157g (% 71), >300°C

U.v.-vis.(DMF): 262nm ($\epsilon=24350$) arom. K band, 285 nm ($\epsilon=17580$) arom. B band.

Cu(OPTH)₂: Koyu yeşil, 0,154g (% 63), 226°C

U.v.-vis(DMF): 265nm ($\epsilon=23880$) arom. K band, 280 nm ($\epsilon=16390$) arom. B band.

Ni(OPTH)₂: Kahverengi-yeşil, 0,158g (% 65), 235°C (bozunma) U.v.-vis(kloroform): 265nm ($\epsilon=18190$) arom. K band, 290nm ($\epsilon=13220$) arom. B band, 380nm ($\epsilon=5870$) yük transfer.

Co(OPTH)₂: Kahverengi, 0,122g (% 50), 245°C (bozunma)

U.v.-vis(DMF) : 262nm ($\epsilon=26440$) arom. K band, 285 nm ($\epsilon=16840$) arom. B band.

3.4.2. Cd(II) ve Zn(II) Kompleksleri :

5×10^{-4} mol dioksimin 30 ml metanoldeki çözeltisine 5×10^{-4} mol $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,100g) veya ZnCl_2 (0,068 g) un 20 ml metanoldeki çözeltileri ilâve edilip, 10 dakika su banyosunda ısıtılır. 0,1M alkollü KOH çözeltisinden pH 5,5-6 oluncaya kadar ilâve edilir. Çöken kompleksler süzülerek sıcak metanol ve eterle yıkanır, kurutulur. Bu komplekslerin renk, verim ve erime veya bozunma noktaları şöyledir:

Cd(ODIH₂)(OH)₂: Koyu sarı, 0,106g (% 45), 225°C (bozunma)

U.v.-vis(DMF): 265nm ($\epsilon=11940$) arom. K band, 290nm ($\epsilon=8640$) arom. B band.

Zn(ODIH₂)(OH)₂: Koyu sarı, 0,059g (% 28), 240°C (bozunma)

U.v.-vis.(DMF): 265nm ($\epsilon=12420$) arom. K band,

290nm ($\epsilon=9890$) arom. B band.

$\text{Cd}(\text{OTRH}_2)(\text{OH})_2$: Koyu sarı, 0,158g (% 61), 260°C (bozunma) U.v.-vis(DMF): 267nm ($\epsilon=12080$) arom. K band, 290nm ($\epsilon=7390$) arom. B band.

$\text{Zn}(\text{OTRH}_2)(\text{OH})_2$: Koyu sarı, 0,186g (% 79), 265°C (bozunma) U.v.-vis(DMF): 260nm ($\epsilon=10870$) arom. K band, 290nm ($\epsilon=8760$) arom. B band.

$\text{Cd}(\text{OTEH}_2)(\text{OH})_2$: Koyu sarı, 0,157g (% 65), 250°C. U.v.-vis(DMF): 265nm ($\epsilon=11700$) arom. K band, 290 nm ($\epsilon=8920$) arom. B band.

$\text{Zn}(\text{OTEH}_2)(\text{OH})_2$: Koyu sarı, 0,115g (% 45), 265°C (bozunma) U.v.-vis(DMF): 260nm ($\epsilon=11980$) arom. K band, 285nm ($\epsilon=9360$) arom. B band.

$\text{Cd}(\text{OPTH}_2)(\text{OH})_2$: Koyu sarı, 0,160g (% 53), 233°C. U.v.-vis(DMF): 265nm ($\epsilon=11240$) arom. K band, 290 nm ($\epsilon=7640$) arom. B band.

$\text{Zn}(\text{OPTH}_2)(\text{OH})_2$: Koyu sarı, 0,115 g (% 45), 265°C (bozunma) U.v.-vis.(DMF): 260nm ($\epsilon=11980$) arom. K band, 285nm ($\epsilon=9360$) arom. B band.

3.4.3. UO_2 (VI) Kompleksleri:

5×10^{-4} mol oksimin 30 ml metanoldeki çözeltisine 5×10^{-4} mol $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,212 g) un 20 ml metanoldeki çözeltisi ilâve edilir edilmez kompleks çöker. Süzülüp sıcak metanol ve eterle yıkanıp kompleks kurutulur. Uranil komplekslerinin renk, verim ve erime veya bozunma noktaları aşağıda verilmiştir:

$[\text{UO}_2(\text{ODIH})(\text{OH})]_2$: Turuncu, 0,188g (% 38), 260°C (bozunma) U.v.-vis.(DMF): 265nm ($\epsilon=19390$) arom. K band, 287nm ($\epsilon=17380$) arom. B band.

$[\text{UO}_2(\text{OTRH})(\text{OH})]_2$: Turuncu, 0,253g (% 47), 240°C (bo-

zunma), U.v.-vis(DMF): 265nm ($\epsilon=18760$) arom. K band, 290nm ($\epsilon=16840$) arom. B band.

[UO₂(OTEH)(OH)]₂: Turuncu, 0,122g (% 21), 250°C(bozunma), U.v.-vis(DMF): 265nm ($\epsilon=19140$) arom. K band, 290nm ($\epsilon=16570$) arom. B band.

[UO₂(OPTH)(OH)]₂: Turuncu, 0,137g (% 22), 265°C(bozunma), U.v.-vis(DMF): 265nm ($\epsilon=19840$) arom. K band, 290nm ($\epsilon=16850$) arom. B band.

Bütün kompleksler DMSO, DMF ve piridinde az çözünmekte, diğer çözücülerde çözünmemektedirler. Ni(ODIH)₂ sıcak kloroformda kısmen, sıcak metanolde az, diğer Ni(II) kompleksleri de kloroform da az çözünmektedir.

3.4.4. Alkali Metal Kompleksleri :

Makrosiklik vic-dioksimlerin alkali metalleri ile kompleks oluşturma özelliği pikrat testi yoluyla incelenmiştir. Bunun için pikrit asit ve KOH den hazırlanan sulu seyreltik potasyum pikrat çözeltisine aynı hacimde kloroform ilâve edilir. Organik fazın renksiz olduğu görülür. Bu karışıma makrosiklik gurup ihtiva eden vic-dioksimden bir spatül ilâve edilip çalkalandığında organik fazın sarı renk aldığı görülür. Sarı renk en şiddetli olarak OTEH₂ ve OPTH₂'de gözlenmiştir.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. vic-DİOKSİMLER :

1,^ω-Diaminlerle anti-diklor glioksim arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarında esas olarak herhangi bir yönlendirme(template) etkisi⁽⁴⁴⁾ bulunmamaktadır. Ortama ilâve edilen katı NaHCO₃ ın aşırısı oluşan HCl'i nötralize etmektedir. Şayet NaHCO₃ yerine Na₂CO₃ gibi kuvvetli bir baz ilâve edilmiş olsaydı, anti-diklor glioksimden HCl koparılarak son derece kararsız olan disiyan-di-N-oksit oluşacaktı. Dolayısıyla NaHCO₃ ın kullanılması ortamda tampon etki yapmaktadır. Makrosiklik halka oluşumu için polietilen glikol zincirinin ucunda bulunan fenil gruplarının NH₂ gruplarını uygun pozisyona getirdikleri düşünülebilir.

Sentezi yapılan vic-dioksimlerin halka yapısında oldukları i.r. ve ¹H-n.m.r. verileri ile kriyoskopik molekül ağırlığı tayininden anlaşılmaktadır. I.r. spektrumlarında 1250 cm⁻¹ ve 1115-1120 cm⁻¹de görülen kuvvetli bandlar sırayla Ar-O-C(aromatik eter) ve C-O-C(alifatik eter) stretching vibrasyonlarına aittir(21). 2930-2860 cm⁻¹de görülen simetrik ve asimetrik CH₂ stretching bandları da bunu desteklemektedir. Ayrıca bu CH₂ bandlarının şiddetleri de halka büyüdüğüce artmaktadır.

¹H-n.m.r. spektrumlarında 7,20-6,50 ppm de aromatik protonlara ait multipler görülmektedir. 3,68-3,60 ppm deki multipler de alifatik (-CH₂-O) protonlarına ait olup makrosiklik yapıyı göstermektedir(21) (45).

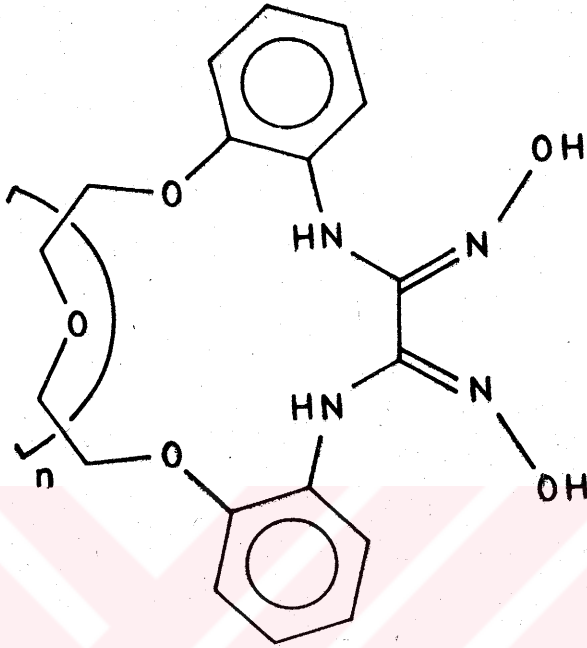
Elde edilen vic-dioksimlerin i.r. spektrumlarında

3440-3360 cm^{-1} de görülen simetrik ve asimetric NH stretching bandları diklorglioksimin primer amin gruplarına bağlandığını göstermektedir. Oksim grubunun 3240-3220 cm^{-1} deki OH, 1640-1635 cm^{-1} deki C=N ve 950-945 cm^{-1} deki N-O stretching bandları da açık bir şekilde görülmektedir(46).

^1H -n.m.r. spektrumunda 10.50-10.30 ppm de görülen oksim protonlarına ait geniş bandlar da diamino-glioksim⁽⁴⁷⁾ ve benzeri diğer oksimlerinkine uymaktadır(7),(8).

Vic-dioksimlerin stereoizomerleri yeni syn- amphi- ve anti- formları spektral verilerle ayırdedilebilmektedirler. Syn- formu metallerle kompleks vermediğine göre⁽⁴⁸⁾ elde edilen oksimlerin bu formda olmaları mümkün değildir. Anti- formundaki vic-dioksimlerin ^1H -n.m.r. spektrumlarında, oksim protonlarından biri molekül içi hidrojen bağı oluşturduğundan, OH protonları farklı iki pik şeklinde görülmektedir(9),(49). Bu çalışmada elde edilen makrosiklik vic-dioksimler 10.40-10.30 ppm de OH grupları için tek bir kimyasal kayma gösterdiklerinden amphi- formunda oldukları düşünülemez. Ayrıca 3250-3220 cm^{-1} de anti- formu için karakteristik olan OH stretching bandları da görülmektedir. Gerek ^1H -n.m.r., gerekse i.r. spektral verileri sentezi yapılan dioksimlerin anti- formunda olduklarını göstermektedir(8),(49).

Sonuç olarak ilk defa sentezi yapılan bu dört vic-dioksim için aşağıdaki şekilde görülen anti- formu önerilmiştir:



Bu dioksimlerin kriyoskopik yöntemle p-dioksan-
daki⁽⁴²⁾ çözeltilerinin donma noktası düşmesinden ya-
rarlanılarak molekül ağırlıkları tayin edilmiş ve şu
değerler bulunmuştur:

	<u>Hesaplanan</u>	<u>Bulunan</u>
ODIH ₂	328	331
OTRH ₂	372	370
OTEH ₂	416	415
OPTH ₂	460	457

Bu sonuçlar anti- diklorglioksim ile 1, ω -diamin
bileşiklerinin 1:1 oranında reaksiyona girdiklerini
gösterdiğinden, makrosiklik yapı için kesin bir delil
teşkil ederler.

Bu çalışmada elde edilen makrosiklik vic-dioksim-
ler donör grup olarak halkada iki azot ile 2,3,4 veya

5 oksijen atomu taşımaktadırlar. Bu yüzden bunların alkali metal katyonlarıyla etkileşimleri incelenmiş, fakat kompleksleri izole edilememiştir. Ancak pikrat testi sonucunda potasyum iyonu ile kompleks oluşturmak için daha uygun halka büyüklüğüne sahip olan $OTeH_2$ ve $OPtH_2$ 'nin alkali metalleri ile etkileştiği gösterilmiştir. KOH ihtiva eden potasyum pikratın seyreltik sulu çözeltisine aynı hacimde kloroform ve vic-dioksimlerden ilâve edildiğinde başlangıçta renksiz olan kloroform fazı zamanla pikratın sarı rengini almıştır. Elde edilen bu sonuçlar, halka yapısının oluştuğunu ispatlamaktadır.

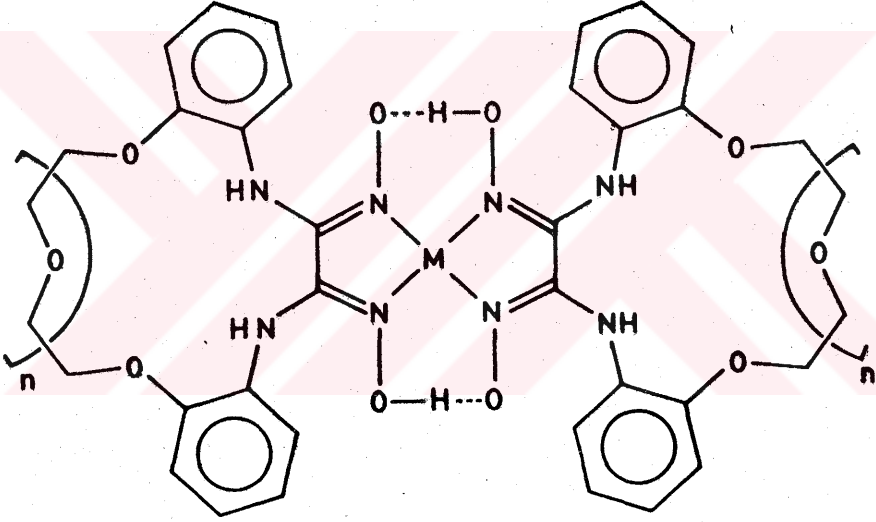
Bu komplekslerin stabilitelerinin düşük oluşu halkadaki aza gruplarından ileri gelmektedir. Literatürde, bu çalışmada elde edilen vic-dioksimlere benzeyen, iki aza grubuna sahip birçok madde bu sonucu doğrulamaktadır. 1,2,3,5,6,8,9,11,12,13-dekahidro-4,7,10,1,13-benzotrioksadiazasiklopentadesin bileşiğinin alkali metal katyonlarıyla komplekslerinin izole edilemediği gösterilmiştir(33). N-süstitüe monoaza-12-Crown-4 ve bazı mono-ve diaza-makrosiklik bileşiklerinin alkali katyonlarıyla verdikleri komplekslerin düşük stabiliteleri çözeltide alınan 1H -n.m.r. ve ^{13}C -n.m.r. spektrumları ile gösterilmiştir(50),(51).

Makrosiklik polieter bileşiklerinin alkali katyonları ile verdikleri komplekslerin stabiliteleri $O > NR > NH > S$ sırasına göre azalmaktadır(32). Çünkü N atomları üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması ve bunun sonucu bu atomlarla katyon arasındaki elektrotatik çekim azalmış, dolayısıyla stabilite düşmüştür (33). Aynı zamanda polieter oyuğu etrafındaki negatif

yük dağılımında simetri bozulmuştur(32).

4.2. Cu(II), Ni(II), Co(II) Kompleksleri :

Vic-dioksimlerin bu metallerle olan kompleksleri kare- düzlemsel yapıda olup metal/ligand oranı 1:2 dir. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, dört azot atomu kare düzlem meydana getirmekte, metal katyonu da bu düzlemin ortasında bulunmaktadır.

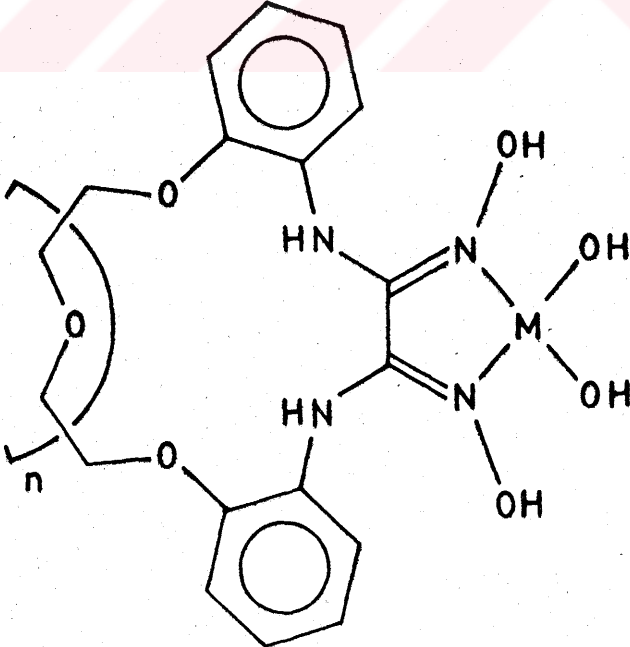


Anti-dioksimlerin bu tip kompleks yapısı molekül başına iki O-H...O bağının oluşumu temeline dayanmaktadır. Nitekim Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde hidrojen köprüsüne ait zayıf deformasyon bandları $1725-1720\text{ cm}^{-1}$ civarında görülmektedir. Dimetiglioksimin Ni(II) kompleksi metal-metal etkileşmesi-

nin sebep olduğu polimerik yapı dolayısıyla organik çözücülerde çözünmemektedir(52). Bu çalışmada elde edilen dört makrosiklik vic-dioksimin Ni(II) kompleksleri kloroform ve metanolde az da olsa çözünmektedirler. Büyük hacimli makrosiklik eter grubunun etkisiyle metal-metal etkileşmesinin azalması bu çözünmeyi sağlar.

4.3. Cd(II) ve Zn(II) Kompleksleri :

Vic-dioksimlerin bu metallerle verdikleri komplekslerde reaksiyon şartlarına göre, metal iyonunun dört koordinasyonundan ikisi dioksim grubunun iki azot atomu, diğer ikisi de halojen atomları veya hidroksil iyonları tarafından işgal edilmektedir(16). $ODIH_2$, $OTRH_2$, $OTEH_2$ ve $OPTH_2$ 'nin Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinde şekilde görüldüğü gibi, metal/ligand oranı 1:1 dir.

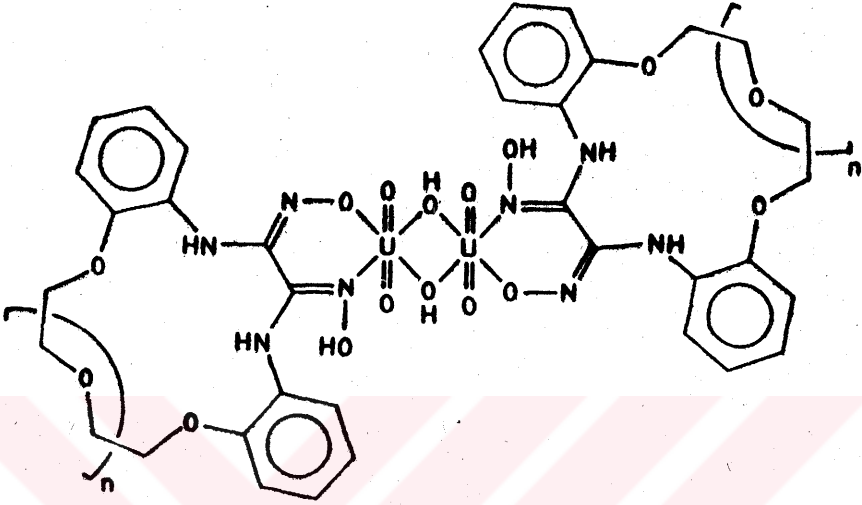


Kompleksler halojen iyonu taşımamaktadırlar. i.r. spektrumlarında ligandlarda olduğu gibi OH stretching bandları kaybolmamaktadır. 1620 cm^{-1} de görülen (C=N) stretching bandı, serbest ligandlarda görülen ($1640-1635\text{ cm}^{-1}$) biraz düşüktür; bu da oksimdeki azot atomları üzerinden koordinasyona işaret eder.

4.4. $\text{UO}_2(\text{VI})$ Kompleksleri:

Makrosiklik vic-dioksimlerin uranil kompleksleri herhangi bir baz ilâvesine gerek kalmadan hemen çökmektedir. Uranil iyonunun dimetilglioksim kompleksi çözültide incelenmiş, potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle 1:1 oranında kompleks verdikleri gösterilmiştir(18). Yeni yapılan bir çalışmada da N,N'-bis(4'-benzo[15-crown-5]diaminoglioksimin uranil kompleksi kolay çözünlülüğünden ötürü ^1H -n.m.r. spektrumu yardımıyla incelenmiş ve iki OH köprüsüne sahip dimerik bir yapı ortaya konmuştur(19). Elementel analiz sonuçları da ODIH_2 , OTRH_2 , OTEH_2 ve OPTH_2 'nin uranil kompleksinin aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi dimerik bir yapıda olabileceğini göstermiştir.

Ayrıca i.r. spektrumunda 905 cm^{-1} civarında ($\text{O}=\text{U}=\text{O}$) stretching titreşimine ait kuvvetli band da görülmektedir(53).



Bu çalışmada izole edilen komplekslerin uygun çözücülerde çözünürlükleri az olduğu için, kompleks yapısını belirlemede yardımcı olabilecek zayıf d→d geçişleri tesbit edilememiş, görünür sahada yalnız Ni(II) komplekslerinde yük-transfer bandları elde edilebilmiştir.

5. EKLER

Tablo I Elementel analiz sonuçları.

Tablo II Infrared spektrumları.
(Tüm bileşiklerin i.r. spektrumlarında
KBr kullanılmıştır.)

Tablo III ^1H -n.m.r. spektrumları (DMSO da)

Ek-1 Tablo I ODIH₂, OTRH₂, OTEH₂, OPTH₂ ve Komplekslerinin

Elementel Analiz Sonuçları :

Bileşik	% C	Hesaplanan(Bulunan)		% M
		% H	% N	
ODIH ₂	58.40 (58.12)	4.88 (4.74)	17.07 (16.94)	-
OTRH ₂	58.06 (57.87)	5.38 (5.22)	15.05 (14.91)	-
OTEH ₂	57.69 (57.52)	5.77 (5.75)	13.46 (13.63)	-
OPTH ₂	57.39 (57.14)	6.09 (6.13)	12.17 (12.14)	-
Cu(ODIH) ₂	53.52 (53.34)	4.18 (4.14)	15.60 (15.44)	8.85 (8.79)
Ni(ODIH) ₂	53.85 (53.76)	4.20 (4.16)	15.70 (15.57)	8.27 (8.21)
Co(ODIH) ₂	53.85 (53.72)	4.20 (4.18)	15.70 (15.61)	8.27 (8.23)
Cd(ODIH ₂)(OH) ₂	40.46 (40.39)	3.79 (3.76)	11.80 (11.73)	23.70 (23.61)
Zn(ODIH ₂)(OH) ₂	44.96 (44.83)	4.21 (4.19)	13.11 (13.04)	15.22 (15.19)
[UO ₂ (ODIH)(OH)] ₂	31.27 (31.12)	2.61 (2.49)	9.27 (9.15)	38.76 (38.49)
Cu(OTRH) ₂	53.63 (53.48)	4.71 (4.64)	13.90 (13.81)	7.88 (7.86)
Ni(OTRH) ₂	53.93 (53.81)	4.74 (4.69)	13.98 (13.92)	7.36 (7.32)
Co(OTRH) ₂	53.93 (53.74)	4.74 (4.71)	13.98 (13.84)	7.36 (7.30)

Ek-1 Tablo 1 (Devamı)

	Hesaplanan(Bulunan)			
	% C	% H	% N	% M
$\text{Cd(OTRH}_2\text{)(OH)}_2$	41.66 (41.57)	4.24 (4.20)	10.80 (10.78)	21.69 (21.62)
$\text{Zn(OTRH}_2\text{)(OH)}_2$	45.86 (45.73)	4.67 (4.58)	11.89 (11.78)	13.80 (13.74)
$[\text{UO}_2(\text{OTRH})(\text{OH})]_2$	32.83 (32.48)	3.04 (3.09)	8.51 (8.64)	36.17 (36.00)
Cu(OTEH)_2	53.72 (53.54)	5.15 (5.12)	12.53 (12.44)	7.10 (7.00)
Ni(OTEH)_2	53.99 (53.76)	5.17 (5.16)	12.59 (12.33)	6.63 (6.58)
Co(OTEH)_2	53.99 (53.78)	5.17 (5.12)	12.59 (12.38)	6.63 (6.55)
$\text{Cd(OTEH}_2\text{)(OH)}_2$	42.70 (42.58)	4.62 (4.58)	9.95 (9.78)	19.92 (19.88)
$\text{Zn(OTEH}_2\text{)(OH)}_2$	46.60 (46.44)	5.04 (5.00)	10.87 (10.72)	12.62 (12.56)
$[\text{UO}_2(\text{OTEH})(\text{OH})]_2$	34.19 (34.42)	3.42 (3.70)	7.98 (7.70)	33.90 (33.81)
Cu(OPTH)_2	53.79 (53.65)	5.50 (5.48)	11.41 (11.29)	6.46 (6.42)
Ni(OPTH)_2	54.04 (53.88)	5.52 (5.49)	11.46 (11.41)	6.03 (6.00)
Co(OPTH)_2	54.04 (53.95)	5.52 (5.57)	11.46 (11.38)	6.03 (5.94)
$\text{Cd(OPTH}_2\text{)(OH)}_2$	43.52 (43.35)	4.94 (4.78)	9.23 (9.12)	18.54 (18.49)

Ek-1 Tablo 1 (Devamı)

	Hesaplanan(Bulunan)			
	% C	% H	% N	% M
$\text{Zn(OPH}_2\text{)(OH)}_2$	47.22 (47.01)	5.36 (5.34)	25.76 (25.65)	11.62 (11.59)
$[\text{UO}_2(\text{OPH})(\text{OH})]_2$	35.39 (35.21)	3.75 (3.60)	7.51 (7.29)	31.90 (31.67)

Ek-1 Tablo II ODIH_2 , OTRH_2 , OTEH_2 , OPTH_2 ve Komplekslerinin Karakteristik i.r. Bandaları (cm^{-1})
(KBr pellet)

Bileşik	N-H $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$	O-H ν	CH_2 $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$	C≡N ν	N-H δ	Ar-O-C ν	C-O-C ν	N-O ν
ODIH_2	3420-3360	3220	2930-2860	1640	1610	1225	-	945
OTRH_2	3440-3370	3220	2930-2870	1640	1615	1250	1115	950
OTEH_2	3440-3380	3250	2920-2860	1635	1610	1250	1115	945
OPTH_2	3440-3380	3240	2920-2870	1640	1615	1250	1110	950
$\text{Cu}(\text{ODIH})_2$	3440-3380	-	2920-2860	1625	1595	1250	1115	935
$\text{Ni}(\text{ODIH})_2$	3440-3380	-	2920-2870	1620	1590	1250	1115	920
$\text{Co}(\text{ODIH})_2$	3440-3360	-	2920-2870	1625	1595	1250	1115	925
$\text{Cd}(\text{ODIH}_2)(\text{OH})_2$	3445-3380	-	2920-2860	1620	1595	1250	1120	950
$\text{Zn}(\text{ODIH}_2)(\text{OH})_2$	3440-3380	-	2920-2860	1620	1595	1250	1115	950

Ek-1 Tablo II (Devamı)

	N-H $\nu_{as} - \nu_s$	O-H ν	CH_2 $\nu_{as} - \nu_s$	C≡N ν	N-H δ	Ar-O-C ν	C-O-C ν	N-O ν
$[UO_2(ODIH)(OH)]_2$	3440-3380	-	2920-2850	1620	1595	1250	1115	950
$Cu(OTRH)_2$	3430-3370	-	2920-2870	1620	1595	1250	1120	950
$Ni(OTRH)_2$	3440-3370	-	2920-2870	1610	1590	1250	1115	930
$Co(OTRH)_2$	3440-3380	-	2920-2870	1620	1590	1250	1120	940
$Cd(OTRH_2)(OH)_2$	3430-3380	-	2920-2870	1620	1595	1250	1120	950
$Zn(OTRH_2)(OH)_2$	3430-3380	-	2920-2870	1620	1595	1250	1115	945
$[UO_2(OTRH)(OH)]_2$	3430-3370	-	2920-2870	1620	1590	1250	1115	945
$Cu(OTEH)_2$	3440-3370	-	2920-2860	1625	1590	1250	1115	940
$Ni(OTEH)_2$	3440-3380	-	2920-2860	1620	1590	1250	1120	945
$Co(OTEH)_2$	3440-3370	-	2920-2870	1620	1590	1250	1115	935

Ek-1 Tablo II (Devamı.)

	N-H	O-H	CH ₂	C≡N	N-H	Ar-O-C	C-O-C	N-O
	$\nu_{as} - \nu_s$	ν	$\nu_{as} - \nu_s$	ν	δ	ν	ν	ν
Cd(OTeH ₂)(OH) ₂	3440-3390	-	2920-2870	1620	1590	1250	1120	950
Zn(OTeH ₂)(OH) ₂	3440-3370	-	2920-2870	1620	1595	1250	1120	950
[UO ₂ (OTeH)(OH)] ₂	3440-3390	-	2925-2870	1620	1595	1250	1125	945
Cu(OPTh) ₂	3430-3370	-	2920-2870	1640	1585	1250	1110	945
Ni(OPTh) ₂	3440-3380	-	2920-2870	1620	1590	1250	1115	945
Co(OPTh) ₂	3440-3380	-	2920-2870	1630	1590	1250	1120	945
Cd(OPTh ₂)(OH) ₂	3440-3380	-	2920-2870	1620	1595	1250	1115	950
Zn(OPTh ₂)(OH) ₂	3430-3370	-	2920-2870	1630	1595	1250	1115	950
[UO ₂ (OPTh)(OH)] ₂	3440-3380	-	2920-2870	1630	1595	1250	1120	950

Ek-1 Tablo III ODH₂, OTRH₂, OTEH₂ ve OPTH₂'nin ¹H-n.m.r. Spektrumları δ(ppm)

Bileşik	O-H ^a	N-H ^a	H-Aromatic	CH ₂ -O
ODH ₂	10.40 s(2H)	7.50 s(2H)	7.20-6.60 m(8H)	3.68 m(4H)
OTRH ₂	10.50 s(2H)	7.50 s(2H)	7.10-6.60 m(8H)	3.76 m(8H)
OTEH ₂	10.40 s(2H)	7.60 s(2H)	7.10-6.60 m(8H)	3.62 m(12H)
OPTH ₂	10.30 s(2H)	7.50 s(2H)	7.20-6.60 m(8H)	3.60 m(16H)

^a D₂O ilâvesiyle kaybolur.

s: singlet, m: multiplet.

6. REFERANSLAR

1. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Vol.II. New York, Benjamin,p.29-68(1966).
2. Patai, S., The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bound, New York, John Wiley,(1970).
3. Touster, O., Organic Reactions, 7, (1953), 327.
4. Methoden der Organischen Chemie(Houben-Weyl), Band 10/IV, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1968, p. 123-144.
5. Grundman, C., Mini, V., Dean, J.M., and Frommeld, H.D., "Über Nitriloxide, IV-Dicyan-di-N-oxyd, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 687, (1965), 191-214.
6. Alexandrou, E.N. and Nicolaides, D.N., Addition Reactions of Cyanogen-di-N-oxide, Journal of The Chemical Society(c), (1969), 2319.
7. Gök, Y. and Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 11(1981), 621-631.
8. Serin, S. and Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo -4,5-bis(hydroxyimino)imidazoline, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (baskıda).
9. Chakravorty, A., Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination

Chemistry Reviews, 13(1974), 1-46.

10. Stone, M.E., Roberston, B.E., and Stanley, E., Crystal Structures of Dichlorotetrakis(acetaldoxime) nickel(II) and Tetrakis(acetamide) bisaquonickel(II)dichloride, Journal of Chemical Society(A), (1971), 3632.
11. Bekâroğlu, Ö., Reactions and Mechanism of Complex Formations and Rearrangement From "Cobaloxime" with some New Ligands, Chimica Acta Turcica, 2, (1974), 131.
12. Bekâroğlu, Ö., Sarisaban, S., Koray, A.R., and Ziegler, M.L., Molekul-und Kristallstruktur von Bis(diaminoglyoximato) kobalt(II)diaminoglyoxime, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$, Zeitschrift für Naturforschung, 32 b, (1977), 387-392.
13. Bekâroğlu, Ö., Sarisaban, S., Koray, A.R., Nuber, B., Weindenhammer, K., Weiss, J., and Ziegler, M.L., The Crystal Structure of Tris(oxamide oxime) cobalt(III) trichloride $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2)_3\text{Cl}_3$, Acta Crystallographica, B.34, (1978), 3591-3593.
14. Sarisaban, S., Bekâroğlu, Ö., The Preparation and Thermal Decomposition of Two Diaminoglyoxime Complexes, Thermochimica Acta, 25, 349(1978).
15. Andoseh, I.N., Douglas, I., Egharevba, G.O., and Belombé, M.M., Synthesis and Characterization of Binuclear Adducts of Copper(II) Halides with Some α, β -Dione Dioximes, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 484, (1982), 203-209.

16. Taha, F.I.M., Moussa, M.N.H., Shallaby, A.M., El Dafrawy, M.M., Studies on Chelate Compounds of Phenanthraquinone Mono- and Di-oximes with Some Transition Metals, Egyptian Journal of Chemistry, 19(5), (1978), 735-750.
17. İrez, G. and Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino- and Diamino-glyoximes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, (Baskıda).
18. Israeli, Y.J., Le Complexe de L'acide Uranique avec La Dimethyl Glyoxime Monosodée. Bulletin de la Société Chimique de France, (1965), 199.
19. Gül, A. and Bekâroğlu, Ö., Syntheses of N,N'-Bis(4'-Benzo[15-crown-5])-diaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(III), Palladium(II) and Uranyl(VI), Journal of The Chemical Society, Dalton Transaction (baskıda).
20. Patai, S., The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups, and Their Sulphur Analogues, New York, John Wiley, 1980.
21. Pedersen, C.J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, Journal of the American Chemical Society, 89, (1967), 7017.
22. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., Oxathia-Macrobicyclic Diamines and their "Cryptates", Journal of The Chemical Society, Chemical Communication, (1970), 1055.

23. Weber, E., Vögtle, F., Kristalline 1:1-Alkali-metal/komplexe Nichtcyclischer Neutralliganden, Tetrahedron Letters, (1975), 2415.
24. Dale, J. and Kristiansen, P.O., Cyclic Oligo Ethers Related to Ethylene Oxide, Journal of The Chemical Society, Chemical Communications, (1971), 670.
25. Högberg, S.A.G., Cram, D.J., Benzocrown Amino Ethers, Journal of Organic Chemistry, 40, (1975), 151.
26. Reinhoudt, D.N., Gray, R.T., Smit, C.J., Vdenstra, Ms.I., Chemistry of Crown Ethers, Synthesis of Crown Ethers Based on α - β -bis(halomethyl)-or α - β -bis(hydroxymethyl)-Substituted Aromatics, Tetrahedron, 32, (1976), 1161-1169.
27. Lehn, J.M., Pine, S.H., Watanabe, E., Willard, A.K., Binuclear Cryptates. Synthesis and Binuclear Cation Inclusion Complexes of Bis-tren Macrobicyclic ligands, Journal of the American Chemical Society, 99, (1977), 6766.
28. Bradshaw, J.S., Reeder, R.A., Thompson, M.D., Flanders, E.D., Carruth, R.L., Izatt, R.M. and Christensen, J.J., Macrocyclic Polyether Sulfide Syntheses, Preparation of Thio(crown-6, -7, and -8) Compounds, Journal of Organic Chemistry, 41, (1976), 134.
29. Pedersen, C.J., Macrocyclic Polyether Sulfides, Journal of Organic Chemistry, 36, (1971), 254-257.
30. Mallinson, P.R., Truter, M.R., Crystal Structures

of Complexes between Alkali-Metal Salts and Cyclic Polyethers. Part V. The 1:2 Complex Formed between Potassium Iodide and 2,3,5,6,8,9,11,12-Octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin(Benzo-15-crown-5), Journal of The Chemical Society, Perkin Transaction II, (1972), 1818.

31. Huges, D.L., Crystal Structures of Complexes between Alkali-Metal Salts and Cyclic Polyethers, Part IX. Complex Formed between Dibenzo-24-crown-8(6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-Dodecahydro dibenzo[b,n][1,4,7,10,13,16,19,22]octaoxa-cyclo-tetracosin) and Two Molecules of Sodium o-nitrophenolate, Journal of Chemical Society, Dalton Transaction, (1975), 2374.
32. Frensdorff, H.K., Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent Cations, Journal of The American Chemical Society, 93, (1971), 600.
33. Lockhart, J.C., Robson, A.C., Thompson, M.E., Furtado, S.D., Kaura, C.K., and Allan, A.R., Preparation of some Nitrogen Containing Polyether "Crown" Compounds, Journal of The Chemical Society, Perkin Transaction I, (1973), 577-581.
34. Vögtle, F., und Weber, E., Vielzählige nicht Cyclische Neutralliganden und ihre Komplexierung, Angewandte Chemie, 91, (1979), 813-837.
35. Pedersen, C.J., New Macrocyclic Polyethers, Journal of The American Chemical Society, 92(2), (1970), 391-394.

36. Rabhofer, W. and Vögtle, F., Complexes of noncyclic Crown-type Polyethers with Thiourea and Urea, Tetrahedron Letters, (1978), 309-312.
37. Vögtle, F., Oepen, G. and Rabhofer, W., Harnstoff-Thioharnstoff-und Malonsäuredinitril-Komplexe nichtcyclischer Kronenetheranaloga mit Pyridin-N-Oxid Einheiten, Liebigs Annalen Chemie, (1979), 1577-1584.
38. Sam, D.J., Simmons, H.E., Crown Ether Chemistry, Substitution Reactions of Potassium Halide and Potassium Hydroxide Complexes of Dicyclohexyl-18-crown-6, Journal of the American Chemical Society, 96, (1974), 2252.
39. Handel, H. et Pierre, J.L., Sur Le Role Fondamental du Cation Alcalin dans La Reduction par Les Hydrures Metalliques-Utilisation de Coordinates Macrocyliques, Tetrahedron Letters, (1976), 741-744.
40. Serin, S., 1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bishidroksi-imino 1,2,4,5-Tetrahidro İmidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve bazı Tranzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları(Doktora Tezi), 1980.
41. Methoden der Organische Chemie(Houben-Weyl), Band 11/2, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1968, p.428.
42. Perrin, D.D., Armarego, W.L.F., and Perrin, O.R., Purification of Laboratory Chemicals, 2nd Edition, New York, Pergamon Press, 1980, P.235-236.
43. Brossi, A., Chopard, L.H.,-dit-Schnider, J. and

- O., Syntheseveruche in der Emetin-Reihe, 2-Hydroxy-hydrobenzo[a]chinolizine, Helvetica Chimica Acta, 41 (1958), 1783-1792.
44. Bıçak, N., Bekâroğlu, Ö., The Reactions Between 1,2-Acenaphtenedione and Some Primary Amines in The Absence and Presence of Metal Ions, Boğaziçi Üniversitesi Dergisi, 8-9 (1980-1981), 15-26.
 45. Ungaro, R., Haj, B.E., and Smid, J., Substituent Effects on the Stability of Cation Complexes of 4'- Substituted Monobenzo Crown Ethers, Journal of the American Chemical Society, 98, (1976), 5198.
 46. Avram, M., Mateescu., G.H., Infrared Spectroscopy Applications in Organic Chemistry, 2nd edit., New York, John-Wiley, 1972, p.335.
 47. Ungnade, H.E., Kissinger , L.W., Narath, A. and Barham, D.C., The Structure of Amidoximes II. Oxamidoxime, Journal of Organic Chemistry, 28, (1969), 134.
 48. Pedersen, S.B. and Larsen, E., anti- amphi and cis-trans Isomerisms in some Bis(dioximato) nickel(II) Complexes, Acta Chemica Scandinavica, 27, (1973), 3291.
 49. Gül, A., Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihidrocyclopent [f,g] acenaphthylene-1,2-dionedioxim, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 12, (1982), 889.
 50. Masuyamma, A., Nakatsuji, Y., Ikeda, I., and

Okahara, M., Complexing Ability of N-Oligo-ethylene Glycol Monoaza Crown Ethers with Sodium and Potassium Cations, Tetrahedron Letters, (1981), 4665-4668.

51. Johnson, M.R., Sutherland, I.O., Newtron R.F., The Formation of Complexes between Aza Derivatives of Crown Ethers and Primary Alkylammonium Salts. Part 1. Monoaza Derivatives., Journal of The Chemical Society, Perkin I, (1979), 357.
52. Nakamura, A., Konishi, A., and Otsuka, S., Chiral Metal Complexes. Part 5, Co(II) and Some Other Transition-Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands derived from D-Comphor and L- β -Pinene, Journal of The Chemical Society, Dalton (1979), 488.
53. Casellato, U., Vidalli, M., and Vigato, P.A., Actinide Complexes with Chelating Ligands Containing Sulfur and Amidic Nitrogen Donor Atoms, Coordination Chemistry Reviews, 28, (1979), 238.

Bilgi ve tecrübesiyle doktora çalışmalarında yol gösteren, karşılaştığım problemleri çözmemde her türlü yardımlarını esirgemeyen, kıymetli hocam , doktora yöneticim, Sayın Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU'na sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Yardımcı Doç.Dr. Ali İhsan OKUR ve Araştırma Görevlisi Ahmet GÜL başta olmak üzere Koordinasyon Kimyası Bilim Dalındaki tüm arkadaşlarıma; bazı spektrumları almamda yardımcı olan Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesinden Yard.Doç.Dr. Abdülhâlik İSKENDER'e teşekkür ederim.

Tezimin titizlikle daktilo edilmesinde emeği geçen Sayın Ayşe ÇEVİKER'e ayrıca teşekkür ederim.

7. ÖZGEÇMİŞ

1952 yılında Bulancak'da doğdum. İlk öğrenimimi burada bitirdikten sonra Orta ve Lise öğrenimimi Adapazarında tamamladım. 1977 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesinden Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldum. Aynı yıl Sakarya Devlet Mühendislik Mimarlık Akademisine asistan olarak girdim. Burada 7 ay çalıştıktan sonra 1978 yılında İ.T.Ü. Kimya Fakültesine asistan olarak girdim. Halen İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve bir çocuk babasıyım.