

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ

ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP ALKİL TİYA SUBSTİTUE

***vic* - DİOKSİM SENTEZİ VE**

KARAKTERİZASYONU

SAVAŞ ASMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA

GEBZE

2007

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP ALKİL TİYA SUBSTİTUE

***vic* - DİOKSİM SENTEZİ VE**

KARAKTERİZASYONU

SAVAŞ ASMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr. DEVRİM ATİLLA

GEBZE

2007



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/07/2007 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Savaş ASMA'nın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Devrim ATİLLA

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Geçiş metalleri ile oluşturdıkları komplekslerin ilginç yapıları ve özellikleri nedeniyle, oksimler (özellikle *vic*-dioksimler) son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Oksimler genel olarak tıpta, tarım alanında, tekstil ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır.

vic-Dioksimlerden elde edilen oksim komplekslerinin chelate oluşturma, oksijen tutma, sıvı kristal özelliği gösterme gibi özellikleri sebebi ile kullanım alanları artmaktadır.

Bu çalışmada, dallanmış alkil tiya grupları ile süstitüe edilmiş N,N'-bis(7, 11-dioksa hekzil-13-sülfonil) glioksim (**12**) ve N,N'-bis (7, 11-dioksa desil-13-sülfonil) glioksim (**13**) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen **12** ve **13** numaralı oksim bileşiklerinden de bis[N,N'-bis(7, 11-dioksa hekzil-13-sülfonil) glioksimato]nikel(II) (**14**) ve bis[N,N'-bis(7, 11-dioksa desil-13-sülfonil) glioksimato]nikel(II) (**15**) oksim kompleksleri sentezlendi. Yeni olarak sentezlenen bütün bu bileşiklerin yapıları, FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile aydınlatıldı.

SUMMARY

Due to formation of interesting structures with transition metal ions, the oximes (especially *vic*- dioximes) have gained importance in the recent years. Generally, the oximes are used in medical, agriculture field, textile and detergent industries.

The application fields of *vic*-dioximes gate increasing due to their ability to form chelates, oxygen holding, and performing liquid crystal properties.

In this study, N,N'-bis(7, 11-dioxa hexil-13-sulphanly) glyoxime (**12**) and N,N'-bis (7, 11-dioxa desil-13-sulphanyl) glyoxime (**13**) compounds substituted with branched alkyl thia groups were synthesised and then Bis[N,N'-bis(7, 11-dioxa hexil-13- sulphanly) glyoximato] nickel(II) (**14**) and bis[N,N'-bis(7, 11-dioxa desil-13- sulphanly) glyoximato] nickel (II) (**15**) were obtained form compounds **12** and **13** The characterization of the novel compounds was carried out by using FT-IR spectrophotometry, Mass, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy techniques..

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, bana gerekli olan her türlü imkanı sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Devrim ATILLA'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Vefa AHSEN'e, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ'a ve Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri Yrd. Doç.Dr. Mahmut DURMUŞ ve Yrd. Doç. Dr. Fatma YÜKSEL'e ve Araştırma Görevlileri Arş. Gör. Mehmet Menaf AYHAN, Arş. Gör. Sinem TUNCEL ve Arş. Gör. Ümit İŞÇİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Nükleer Tıp Anabilim Dalındaki, bana her türlü desteği sunan Doç. Dr. Fatma BERK'e, Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİR'e, Yrd.Doç.Dr. Serkan İŞGÖREN'e, ve Arş. Gör. Dr. Yusuf Ziya TAN'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIV
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Oksimler	2
2.1.1. Oksimlerin Tanımı	2
2.1.2. Oksimlerin Yapısı	2
2.1.3. Oksimlerin Adlandırılması	3
2.1.4. Oksimlerin Özellikleri	3
2.1.5. Oksimlerde İzomerlik	4
2.1.6. Oksim Komplekslerinde Bağlanma Modelleri	5
2.1.7. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	6
2.2. Oksimlerin Sentezi	7
2.2.1.Aldehid Veya Ketonların Hidrokroksilaminhidroklorür	
İle Reaksiyonundan	7
2.2.2. Nitroalkenlerin İndirgengenmesi İle	8
2.2.3. Metal-Okso Bileşikleri İle Aminoalkenlerin	9
Oksidasyonu İle	
2.2.4. Nitrozoalkenlerin Tautomerizasyonu İle	9
2.2.5. Budish Reaksiyonu : Metal Varlığında Oksidatif	10
Nitrolama İle	
2.2.6.Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla Oksim Oluşumu	10
2.3. Oksimlerin Reaksiyonları	10

2.3.1. Oksimlerin Deprotonasyonu : H-Bağı Oluşumu	10
2.3.2. Oksimlerin Alkilasyonu, Açılasyonu Ve Arilasyonu	11
2.3.3. Nitrillere İndirgenme	12
2.3.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi	12
2.3.5. Metal Merkezinin Oksim Tarafından Nitrozasyonu	12
2.3.6. Beckmann Çevrilmesi	12
2.4. Visinal Dioksimler	13
2.4.1. Glioksim'in Yapısı ve Özellikleri	14
2.4.2. Glioksimlerin Kimyasal Reaktiviteleri	15
2.5. Oksimlerin Kullanım Alanları	15
2.5.1. Tıpta Kullanılan Oksimler	16
2.5.2. Tarımda Kullanılan Oksimler	17,
2.5.3. Deterjan Sanayinde Kullanılan Oksimler	18
2.5.4. Boya ve Pigment Olarak Kullanılan Oksimler	18
2.5.5. Polimer Olarak Kullanılan Oksimler	18
3. BU TEZ ÇALIŞMASININ LİTERATÜRDEKİ YERİ	19
4. KULLANILAN MADDE VE CİHAZLAR	25
5. DENEYSEL KISIM	27
5.1. Başlangıç Maddelerinin ve Oksim Ligandlarının Sentezi	27
5.1.1. Glioksim	27
5.1.2. Diklorglioksim	28
5.1.3. 7-Hidroksi-5,9-dioksa bütıl	28
5.1.4. 9-Hidroksi-7,11-dioksa hekzil	29
5.1.5. 13-Hidroksi-11,15-dioksa desil	30
5.1.6. 7- Tosiloksi 5,9-dioksa bütıl	31
5.1.7. 9- Tosiloksi -7,11-dioksa hekzil	32
5.1.8. 13-Tosiloksi-11,15-dioksa desil	33
5.1.9. 7-Tiyol-5,9-dioksa bütıl	34
5.1.10. 9-Tiyol- 7,11-dioksa hekzil	35
5.1.11.13-Tiyol-11,15-dioksa desil	35
5.1.12. Bis(7,11-dioksa heksil-13-sülfonil) glioksim	37
5.1.13. Bis(11,14-dioksa desil-18-sülfonil) glioksim	38
5.1.14. Bis[N,N'-bis(7, 11-dioksa hekzil-13-sülfonil)	39

glioksimato]nikel(II)	
5.1.15. Bis[N,N'-Bis(7, 11-dioksa desil-13-sülfonil)	
glioksimato]Nikel(II)	40
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
6.1.1. 7- Hidroksi-5,9-dioksa bütül	42
6.1.2. 9-Hidroksi-7,11-dioksa hekzil	46
6.1.3. 13- Hidroksi-11,15-dioksa desil	48
6.1.4. 7- Tosiloksi-5,9-dioksa bütül	51
6.1.5. 9- Tosiloksi -7,11-dioksa hekzil	55
6.1.6.13- Tosiloksi-11,15-dioksa desil	58
6.1.7. 7-Tiyol-5,9-dioksa bütül	62
6.1.8. 9-Tiyol-7,11-dioksa hekzil	67
6.1.9. 13- Tiyol-11,15-dioksa desil	68
6.1.10. N,N'-Bis(7,11-dioksa hekzil-13-sülfonil) glioksim	71
6.1.11. N,N'-Bis(11,13-dioksa desil-15-sülfonil) glioksim	76
6.1.12. Bis[N,N'-Bis(7,11-dioksa hekzil-13-sülfonil) glioksimato]	79
nikel(II)	
6.1.13. Bis[N,N'-Bis(11,13-dioksa desil-15-sülfonil) glioksimato]	
nikel(II)	84
6.14. SONUÇ	88
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

UV- VİS	Ultraviyole-Görünür (Ultraviole - Visible)
FT-IR	Fouier Transform Infrared
ESI	Elektron Sprey İyonlaştırma (Electron Spray İonisation)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
Tosil-	p-toluensülfonil-
HMPA	Hekzametil fosforamid
HMPAO	Hekzametilpropilen aminoksim
CDCl ₃	Dötero klorofom
Vic-	Visinal

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Oksim Yapısı	2
Şekil 2.2. Oksimlerde Bağlanma Türleri	3
Şekil 2.3. Oksimlerin Adlandırılması	3
Şekil 2.4. Oksimlerde İzomer Yapılar	4
Şekil 2.5. <i>Syn</i> -Fenil <i>P</i> -Tolil Ketoksim veya <i>Anti</i> - <i>P</i> -Tolil Fenil Ketoksim	4
Şekil 2.6. E- Asetaldehid Oksim ve Z-Asetaldehid Oksim Yapısı	5
Şekil 2.7. <i>Vic</i> -Dioksimlerde İzomer Yapılar	5
Şekil 2.8. Oksimlerde Bağlanma Türleri	6
Şekil 2.9. Oksimlerin Genel Elde Edilme Reaksiyonu	7
Şekil 2.10. Oksimlerin Genel Oluşum Mekanizması	8
Şekil 2.11. Nitroalkenlerin İndirgenme Reaksiyonu	8
Şekil 2.12. Amino Alkenlerin Oksidasyon Reaksiyonu ile Oksim Oluşumu	9
Şekil 2.13. Nitrozo Alkenlerin Tautomerizasyonu	9
Şekil 2.14. Budish Reaksiyonu	10
Şekil 2.15. <i>vic</i> -Dioksim Oluşum Reaksiyonu	11
Şekil 2.16. Hidrojen Bağı Oluşumu	11
Şekil 2.17. Oksimlerin Alkilasyonu, Arilasyonu ve Açılasyonu	12
Şekil 2.18. Beckmann Çevrilmesiyle ϵ -Kaproilaktam Oluşumu	12
Şekil 2.19. <i>vic</i> -Dioksimin Genel Yapısı	13
Şekil 2.20. Glioksimlerin İzomer Yapıları	14
Şekil 2.21. Disiyan- <i>Di</i> -Enoksit Oluşum Reaksiyonu	15
Şekil 2.22. ^{99m}Tc –Hekzemetil Propilen Aminoksim Ve ^{64}Cu -3,3,9,9-Tetrametil-4,8-Diazaandekan-2,10-Diondioksim Komplekslerinin Yapıları	16
Şekil 3.1. 14,15-Bis(Hidroksiimino)-13,16-Ditiyaoktakosan Sentezi	19
Şekil 3.2. 14,15-Bis(Hidroksiimino)-13,16-Ditiyaoktakosan'ın Mono-, Tri-ve Penta- Nükleer Kompleksleri	20
Şekil 3.3. SS' Bis(4-Benzo[15-Krown-5]Ditiyoglioksim Oluşum Reaksiyonu	21
Şekil 3.4. SS' Bis(4-Benzo[15-Krown-5]Ditiyoglioksim'in Yukarıdaki Metallerle Oluşturduğu Kompleksin Yapısı	22
Şekil 3.5. 1,9-dimerkapto-3,7-ditiyanonan ile <i>anti</i> -diklorglioksim'in reaksiyonu ile 2,3-bis(hidroksimino)1,4,7,11- tetratiasiklotridekan Oluşum	

Reaksiyonu	22
Şekil 3.6. 2,3-Bis(hidroksimino)1,4,7,11- tetratiasiklotridekan Kompleksi	23
Şekil 3.7 Bis-(merkaptopiridil)glioksim	23
Şekil 3.8. Bis-(merkaptopiridil)glioksim Kompleksi	23
Şekil 3.9. 1,10-ditiya-4,7-diaza-5,6-bis(hidroksimino)[10](1,1')ferrosenofan	24
Sentezi	
Şekil 3.10. 1,10-ditiya-4,7-diaza-5,6-bis (hidroksimino) [10](1,1')	24
ferrosenofan Kompleksi	
Şekil 5.1. Glioksim Sentezi	27
Şekil 5.2. Dklorglioksim Sentezi	28
Şekil 5.3. 7-Hidroksi-5,9-dioksa bütül Sentezi	28
Şekil 5.4. 9-Hidroksi-7,11-dioksa hekzil Sentezi	31
Şekil 5.5. 13-Hidroksi- 11,15-dioksa desil Sentezi	32
Şekil 5.6. 7-Tosiloksi-5,9-dioksa bütül Sentezi	33
Şekil 5.7. 9-Tosiloksi-7,11-dioksa hekzil Sentezi	24
Şekil 5.8. 13-Tosiloksi-11,15-dioksa desil Sentezi	35
Şekil 5.9. 7-Tiyol-5,9-dioksa bütül Sentezi	35
Şekil 5.10. 9-Tiyol-7,11-dioksa hekzil Sentezi	36
Şekil 5.11. 13-Tiyol-11,15-dioksa desil Sentezi	36
Şekil 5.12. Bis(7,11-dioksa bütül-13-sülfonil) glioksim Sentezi	38
Şekil 5.13. Bis(11,14-dioksa bütül-18-sülfonil) glioksim Sentezi	39
Şekil 5.14. Bis[N,N'-Bis(7, 11-dioksa hekzil-13-sülfonil) glioksimato]Nikel(II) Sentezi	40
Şekil 5.15. Bis[N,N'-Bis(7, 11-dioksa desil-13-sülfonil) glioksimato]Nikel(II) Sentezi	41

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Bazı Oksimlerin Dissasiyasyon Sabitleri	15
Tablo 4.1. Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	26

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

	Sayfa
Spektrum 6.1. 3 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	43
Spektrum 6.2. 3 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	43
Spektrum 6.3. 3 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	44
Spektrum 6.4. 3 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	45
Spektrum 6.5. 4 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	46
Spektrum 6.6. 4 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	46
Spektrum 6.7. 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	47
Spektrum 6.8. 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	48
Spektrum 6.9. 5 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	49
Spektrum 6.10. 5 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	49
Spektrum 6.11. 5 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	50
Spektrum 6.12. 5 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	51
Spektrum 6.13. 6 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	52
Spektrum 6.14. 6 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	52
Spektrum 6.15. 6 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	53
Spektrum 6.16. 6 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	54
Spektrum 6.17. 7 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	55
Spektrum 6.18. 7 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	56
Spektrum 6.19. 7 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	57
Spektrum 6.20. 7 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -NMR Spektrumu	58
Spektrum 6.21. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	59
Spektrum 6.22. 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	60
Spektrum 6.23. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	60
Spektrum 6.24. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -NMR Spektrumu	61
Spektrum 6.25. 9 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	62
Spektrum 6.26. 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	63
Spektrum 6.27. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	63
Spektrum 6.28. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	64
Spektrum 6.29. 10 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	65
Spektrum 6.30. 10 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	66
Spektrum 6.31. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	66
Spektrum 6.32. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	67
Spektrum 6.33. 11 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	68
Spektrum 6.34. 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	69
Spektrum 6.35. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	69
Spektrum 6.36. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	70

Spektrum 6.37. 12 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	72
Spektrum 6.38. 12 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	73
Spektrum 6.39. 12 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	74
Spektrum 6.40. 12 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	75
Spektrum 6.41. 13 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	76
Spektrum 6.42. 13 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	77
Spektrum 6.43. 13 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	77
Spektrum 6.44. 13 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	78
Spektrum 6.45. 14 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	80
Spektrum 6.46. 14 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	81
Spektrum 6.47. 14 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	82
Spektrum 6.48. 14 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	83
Spektrum 6.49. 15 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	84
Spektrum 6.50. 15 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	85
Spektrum 6.51. 15 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	86
Spektrum 6.52. 15 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	86

1. GİRİŞ

Oksimler; genel olarak aldehit ve ketonlar (karbonil bileşikleri) ile hidroksilaminlerin reaksiyon ürünleridir. Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandlardan meydana gelen komplekslerin oluşum mekanizmalarının incelenmesi, kimya, boyar maddeler ve ilaç kimyası gibi birçok alanda önem kazanmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve *vic*-dioksimlerden elde edilen kompleksler ayrı bir önem taşır. Oksim bileşikleri; şelat oluşturma, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi eşsiz özellikleri ve biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki müstesna etkileri ile tanınmaktadırlar.

Oksimler; hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır. Biyoloji, eczacılık ve tarımda son ürün, ara ürün, *anti*-oksidant ve prepolimer reaktifleri olarak kullanılması oksimlerin gelişmekte olan uygulama alanları arasındadır [1].

2. KURAMSAL TEMELLER

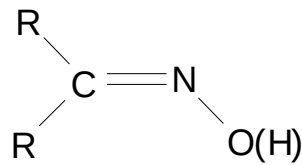
2.1. Oksimler

2.1.1 Oksimlerin Tanımı

Oksimler, yapılarında C=N çifte bağı ve –OH grubu bulunan bileşiklerdir. Oksim kelimesi, oksi ve imin kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Aldehid veya ketonların hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonuyla elde edilmektedir [2]. Oksimlerin geçiş metalleriyle verdikleri reaksiyonlara ilk örnek dimetilglioksim ile Ni(II) arasındaki reaksiyondur ve ilk kez 1905 yılında Chaguev tarafından gerçekleştirilmiştir [1].

2.1.2. Oksimlerin Yapısı

Oksimlerde karbon atomu nukleofilik özellik gösterirken azot atomu elektrofilik özellik göstermektedir. Oksimlerde bulunan reaktif C=N ve N-O-H gruplarından dolayı çok reaktiftirler ve pek çok atom ve grupla reaksiyona girerek değişik özelliklerde bileşiklerin oluştururlar. Şekil 1.1’de oksimin genel yapısı verilmiştir.



Şekil 1.1. Oksim Yapısı

Oksim yapısının nitron yapısında olmadığı Nötron Difraksiyon Analizi ile belirlenmiştir. Bu sebeple bağlanma oksim yapısındaki gibi olmaktadır. Şekil 1.2.’deki yapılarda görüldüğü gibi oksimlerde iki farklı bağlanma olabilir. Yapıdaki O- H bağının uzunluğu ortalama 1Å’dur. -N-O-H yapısındaki O–H bağının

uzunluğu ise ortalama 2.8 Å'dur. Yapıdaki C=N ve N-O bağ uzunlukları da kovalent bağlanmaya ve elektronegativiteye bağlı olarak değişmektedir. Bu oran 1.27 Å ile 1.44 Å arasındadır. Bu değerler, bağlanan yapıya bağlı olarak 0.02 Å kadar değişebilmektedir [2].

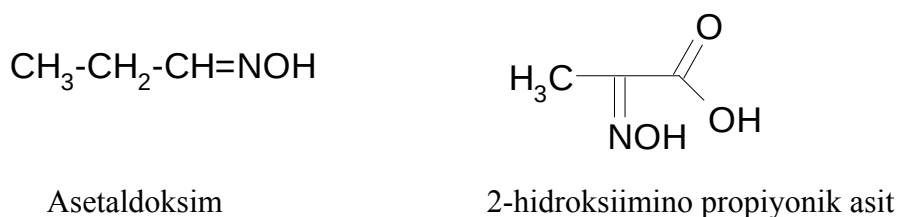


Şekil 1.2. Oksimlerde Bağlanma Türleri

Oksimler yalnızca bir uçtan metale bağlı ise basit oksim olarak adlandırılır. Ni(II) ve Co(II)'nin basit oksim kompleksleri vardır. Bu komplekslerde de metal ile ligand arasındaki mesafe ortalama 2.1 Å'dur [2].

2.1.3. Oksimlerin Adlandırılması

Oksimlerde iki farklı adlandırma yapılabilir. Birincisi aldehit veya keton isminden sonra oksim ekinin getirilmesidir. Buna örnek olarak asetaldoksim, butilaldoksim verilebilir. İkinci adlandırmada ise oksim yerine hidroksimino eki getirilmektedir. Şekil. 1.3'de bu iki adlandırmaya örnek verilmiştir.



Şekil. 1.3. Oksimlerin Adlandırılması ile İlgili Örnekler

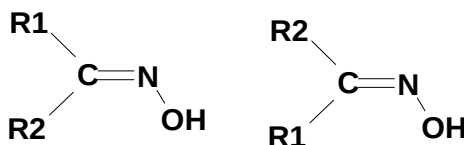
2.1.4. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler, erime noktaları düşük katı maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri azdır, pek çoğu renksiz maddelerdir. Oksimler, taşıdıkları hidroksil protonu nedeniyle asidik özellik gösterirken azot atomu nedeniyle bazik özellik gösterirler;

yani amfoter maddelerdir. Bu özellikleri nedeniyle kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar. Seyreltik NaOH çözeltisinde çözünürler ve CO₂ ile çökerler [3]. Oksimlerde hidroksil protonundan dolayı dissasiyasyon sabitleri 10⁻¹⁰-10⁻¹² arasında değişmektedir [4]. Oksimler yapılarında bulunan hidroksil grubu ve azot atomu nedeniyle molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparlar. Hidrojen bağı oksimlerin erime noktaları ve asitliklerini etkilemektedir [3].

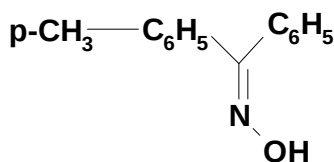
2.1.5. Oksimlerde İzomerlik

Oksimlerde C=N çifte bağı etrafında dönmenin kısıtlı olması nedeniyle geometrik izomerlik vardır. Çifte bağa bağlı gruplar izomerliğin türünü belirlemektedir. Basit oksimlerde iki farklı geometrik isomer vardır. Bunlar *cis* – *trans* yerine *syn* ve *anti* ön ekleriyle gösterilmektedir. Şekil 1.4.'te görüldüğü gibi hidroksil grubuna göre aynı yöne bakan grup *syn* veya *amfi* ; ters yöne bakan ise *anti* konumundadır. Şekil 1.4.'te R₁ ve R₂ gruplarının *amfi* ve *anti* konumları görülmektedir.



Şekil 1.4. Oksimlerde İzomer Yapılar.

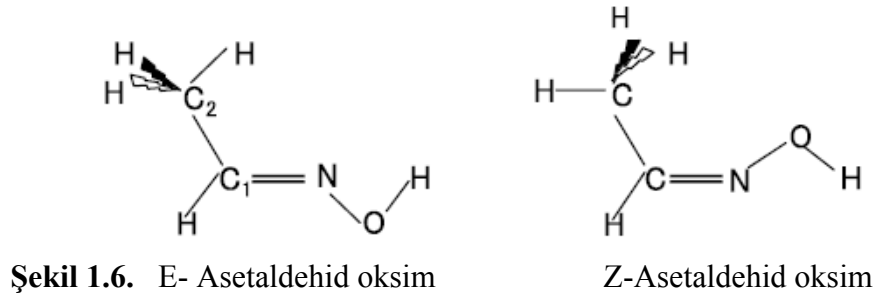
Asetaldehidde olduğu gibi hidrojen ve hidroksil birbirine göre ters tarafta ise *syn*, aynı tarafta ise *anti* ön ekini alır. Ketoksim gruplarında ise bu ekler referans olarak alınan süstitüente göre belirlenir. Şekil.1.5'teki *p*-tolilfenilketoksim adlandırılması bu durumu en iyi şekilde açıklamaktadır [5].



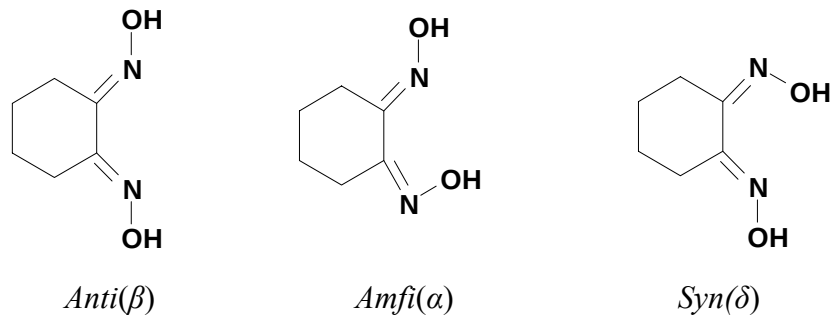
Şekil 1.5. *syn*-Fenil *p*-tolil ketoksim veya *anti*- *p*-tolil fenil ketoksim

Bazen de bunların Almanca karşılığı olan kelimelerin ilk harfleri kullanılmaktadır. Bu harfler Z (Alm. zusammen= beraber) ve E (Alm. entgegen=

karşıt) harfleridir [5,6]. Şekil 1.6'da Asetaldehid oksime ait Z ve E yapıları verilmiştir.



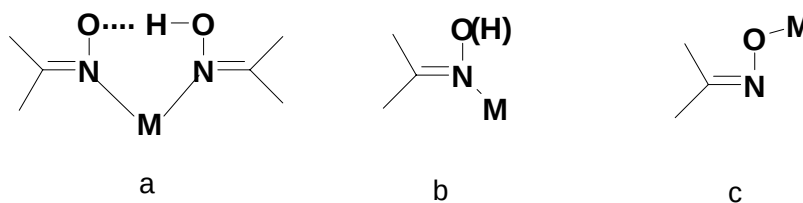
vic-Dioksimlerde ise hidroksil gruplarının durumuna göre üç farklı izomer söz konusu olabilir. Bunlar *anti*(β), *syn*(δ) ve *amfi*(α) izomerleridir [4]. Şekil 1.7'de sikloheksandioksimdeki ayrı izomer yapıları verilmiştir.



Şekil 1.7. *vic*-Dioksimlerde İzomer Yapılar

2.1.6. Oksim Komplekslerinde Bağlanma Modelleri

Oksimler, metallerle kompleks oluştururken metale hem N hem de O ucundan bağlanabilmektedirler. Bu özellik oksimlere önemli ölçüde kimyasal reaktivite artışı sağlamaktadır. Oksimlerin özellikle *vic*-dioksimlerin kompleks oluşturmada pek çok farklı bağlanma türleri vardır. Fakat genellikle N ucundan bağlanma gerçekleşir. Şekil 1.8'de oksim-metal bağlarının oluşum olasılıkları verilmiştir. Daha farklı bağlanma türleri olmakla birlikte (a) ve (b) yapıları en çok bilinen yapılardır. Çünkü oksim kompleksleri bu bağlanma yapılarında daha kararlı olmaktadır. Ayrıca oluşan kompleksin kararlılığı, bağlanan metale ve substitüente bağlı olarak değişir [7].



Şekil 1.8. Oksimlerde Bağlanma Türleri

2.1.7. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Ultraviyole spektrofotometresi ile yapılan ölçümlerde glioksim, 230 nm’de (çözücü : su veya alkol) yayvan bir bant verir. pH : 7’de bu değer 280 nm’ye yükselmektedir. Yani pH yükseldikçe absorpsiyon daha uzun dalgaboyuna kaymaktadır. Glioksimlerde ayrıca *cis-trans* özelliği vardır. Diklorglioksimde pH arttıkça U.V-Vis’de absorbans şiddeti azalmaktadır. Bazı ortamda ise *amfi* izomeri oluşmamaktadır [8].

Hidroksil grubu IR spektrumunda 2950-3150 cm^{-1} arasında gerilme titreşmesine ait geniş bir bant vermektedir. Çok seyreltik çözeltilerde 3150 cm^{-1} ’de çok şiddetli keskin pik gözlenirken derişik çözeltilerde pik yayvanlaşmaktadır, çünkü hidrojen bağının etkisi artmaktadır. C=N titreşimleri 1660-1610 cm^{-1} ’de görülmektedir. *vic*-Dioksimlerde bu değer 1600 cm^{-1} ’e kaymaktadır. Oksimlerde çift bağa komşu N-O titreşimi 970-923 cm^{-1} arasında şiddetli bir soğurma olarak gözlenir [6].

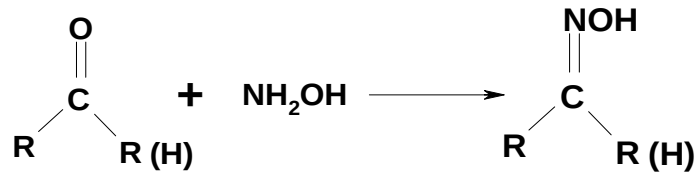
Oksimlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda hidroksil protonlarına ait kimyasal kayma değerleri alifatik aldehit ve keton oksimler için 10.00-11.00 ppm arasında; aromatik aldehit ve ketonlar için ise 11.50-12.00 arasındadır.

vic-Dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında $^1\text{H-NMR}$ spektrumu özellikle çok faydalı olmaktadır. *anti*- dioksimlerde hidroksil piki geniş bir singlet olarak çıkarken *amfi*-dioksimlerde (O-H...O) hidrojen köprüsü nedeniyle protonlardan biri daha zayıf alana kayarken diğeri normal yerinde kalmaktadır ve böylece hidroksil protonları için iki tane singlet görülmektedir [7].

2.2. Oksimlerin Sentezi

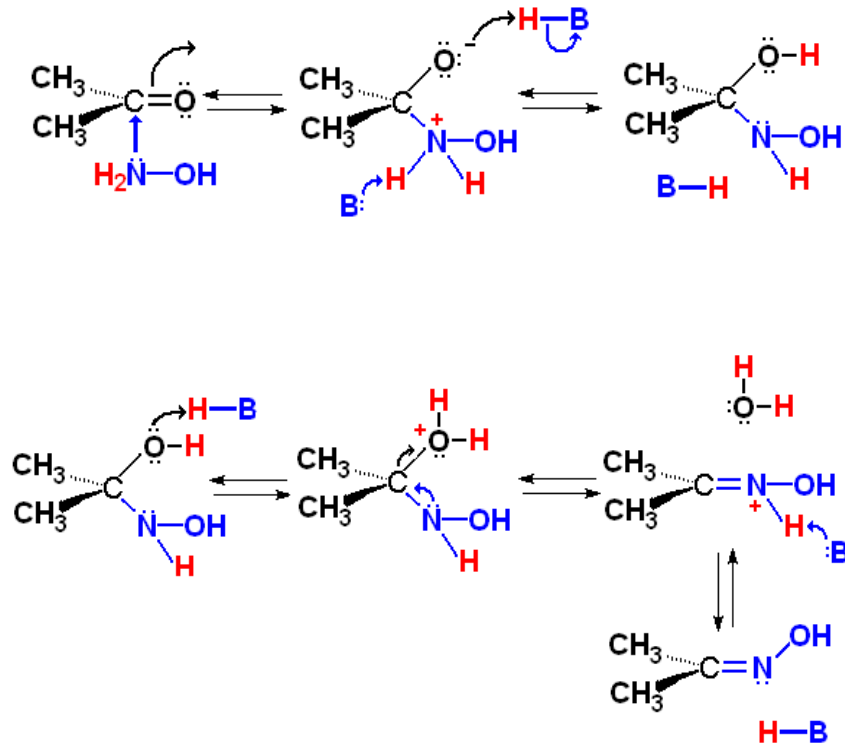
2.2.1. Aldehid veya Ketonların Hidrokroksilaminhidroklorür ile Reaksiyonundan

Hidrosilamin ile karbonil grubunun reaksiyona girmesiyle oksimler oluşur. Bu reaksiyonda oksim oluşumu ve verimin yüksekliği başlangıç maddelerine ve ortamın bazikliğine oldukça bağlıdır. Reaksiyon başladığında ortam asidiktir, ortamın nötralize edilmesiyle birlikte oksim oluşumu gerçekleşmektedir. Örneğin $PtCl_2$ 'nin asetonunda ısıtılmasıyla 2-propanon oksim kolayca elde edilmektedir. 2-Propanon oksimin yapısı X-ışını difraksiyon yöntemiyle belirlenmiştir [9]. Şekil 1.9.'da oksimlerin genel elde edilme reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.9. Oksimlerin Genel Elde Edilme Reaksiyonu

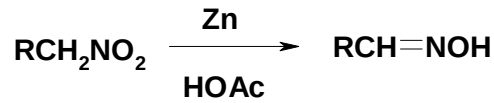
Reaksiyon oluşum mekanizmasında, $RR'C=O$ ve NH_2OH reaksiyona girdiğinde nükleofilik N atomu, elektrofilik $C=O$ grubuna saldırır ortam kuvvetli bazik yapıldığında N atomu $NHOH^-$ anyonuna dönüşür. Bu da $-NOH$ yapısını oluşturur. Reaksiyon karbonil grubunun nükleofilik katılmasıyla başlamaktadır. katılma ürünü önce protonlanmakta ve daha sonra dehidrate olarak oksim grubu oluşmaktadır. Kompleks oluşumunda NH_2OH 'daki N atomu üzerindeki elektron çifti koordinasyon yapıcı tarafından bloke edilir. Bu nedenle koordine hidroksilaminlerde asidik özellik fazladır. Şekil 1.10.'da oksimlerin genel oluşum mekanizması verilmiştir



Şekil 1.10. Oksimlerin Genel Oluşum Mekanizması

2.2.2. Nitroalkenlerin İndirgenmesi ile

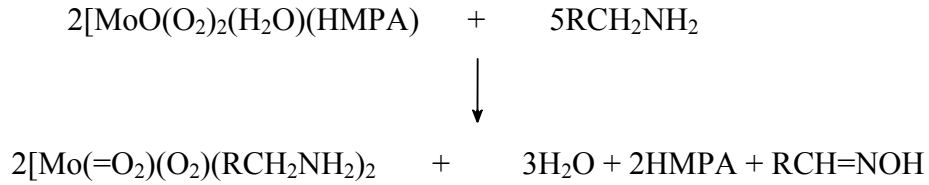
α - hidrojenine sahip alifatik nitro bileşikleri indirgendiğinde oksim bileşikleri oluşur. İndirgeyici olarak Sn(II) ve Cr(II) gibi düşük oksidasyon basamağındaki metal iyonları kullanılmaktadır [7]. Şekil 1.11.'de oluşum reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.11. Nitroalkenlerin İndirgenme Reaksiyonu

2.2.3. Metal-Okso Bileşikleri ile Aminoalkenlerin Oksidasyonu ile

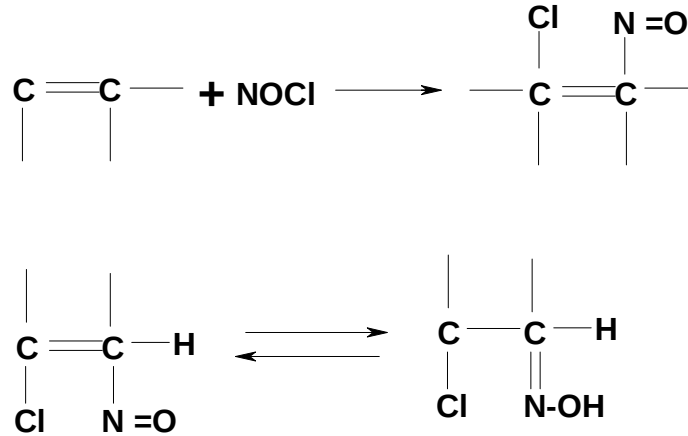
Peroksomolibdenyum bileşikleri gibi metal okso bileşikleri H_2O_2 gibi yükseltgeyici ortamında aminlerle reaksiyonuyla oksimleri vermekteler. H_2O_2 burada katalizör etkisi yapmaktadır [9]. Şekil 1.12.'de bu reaksiyon verilmiştir.



Şekil 1.12. Aminoalkenlerin Oksidasyon Reaksiyonu ile Oksim Oluşumu

2.2.4. Nitrozoalkenlerin Tautomerizasyonu ile

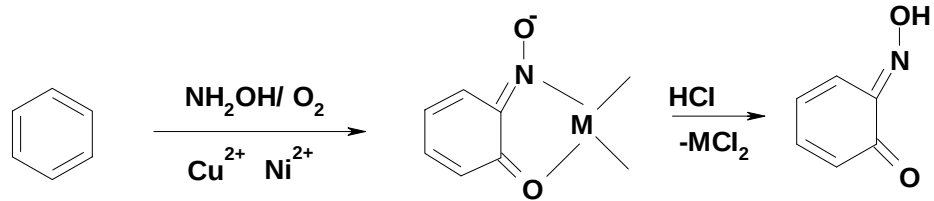
Primer ve sekonder nitrozoalkenler genellikle dönüşümlü olarak ilgili oksimleri vermekteler [7]. Bu reaksiyon genel olarak Şekil 1.13'te gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Nitrozoalkenlerin Tautomerizasyonu ile Oksim Oluşumu

2.2.5. Budish Reaksiyonu : Metal Varlığında Oksidatif Nitrolama ile

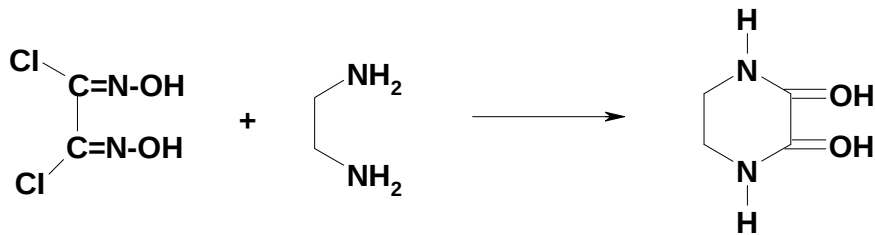
Fenolün HNO_3 ile nitrolanması ile *p*-nitrofenoller oluşur, bu *p*-kinon oksimleri verir. Bu oksitleyici olarak O_2 veya H_2O_2 kullanılır [9]. Reaksiyon Şekil 1.14.'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 1.14. Budish Reaksiyonu

2.2.6. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla Oksim Oluşumu

Diklorgliksimin diklormetan gibi bir çözücündeki süspansiyonuna 0°C 'nin altında Na_2CO_3 çözeltisinin ilavesiyle disiyan-Di-N-oksit elde edilmektedir. Bu çözelti 0°C 'nin üzerinde patlama tehlikesi göstermesine rağmen *vic*-dioksim eldesi için çok uygun bir yoldur. Disiyan-di-N-oksitin primer ve sekonder aminlerle hidroksil ve tiyol gruplarına katılması ile *vic*-dioksimler oluşmaktadır [10,11,12]. Şekil 1.15'de bu reaksiyona bir örnek verilmiştir.



Şekil 1.15. *vic*-Dioksim Oluşum Reaksiyonu

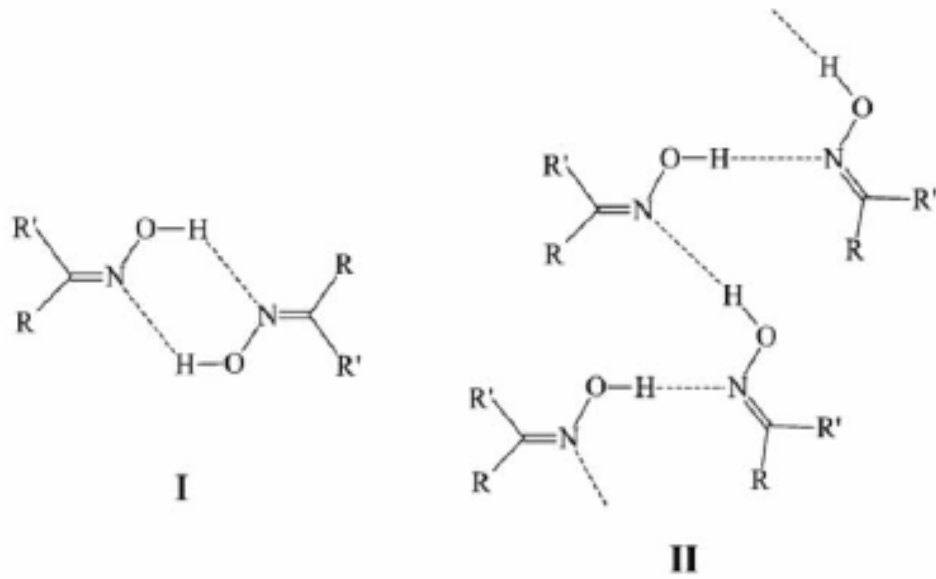
2.3. Oksimlerin Reaksiyonları

2.3.1. Oksimlerin indirgenmesi : H-Bağı Oluşumu

Hidrojen Bağı genellikle moleküller arasında oluşmaktadır. N-koordineli $\text{Pt}(\text{II})$ komplekslerinde pK_a değerinde ani düşüş gözlenmektedir. Bu, oksim kompleksinin deprotonasyon olduğunu gösterir. Bu nedenle pK_a değeri düşer. Burada hidrojen

bağı oluşmaktadır. hidrojen bağı, hidroksil grubunun protonuyla koordine oksimdeki oksijen atomu arasında gerçekleşmektedir.

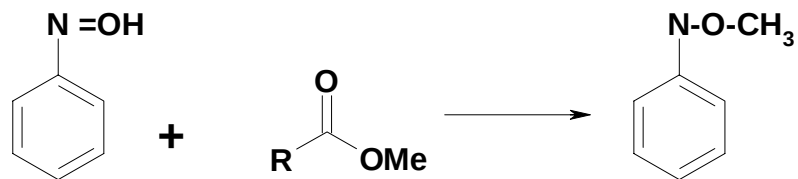
Kukushin ve arkadaşarı 2- propanon oksim/oksimat Pt(II) kompleksinin yapısını X-Işını difraksiyon yöntemiyle belirlemişlerdir [9]. Hidrojen Bağı, Pt-N bağının oluşumunda O....H-O arasında gerçekleşmektedir. Hidrojen bağı yapıya esneklik katmaktadır. Şekil 1.16.'da molekül içi (I) ve moleküller arası (II) hidrojen bağı oluşumu görülmektedir [7].



Şekil 1.16. Oksimlerde Hidrojen Bağı Oluşumu

2.3.2. Oksimlerin Alkillenmesi, Açillenmesi ve Arillenmesi

Oksimler N- veya O- uçlarından alkilasyon, açilasyon veya arilasyon yapılabilmektedir. Bu şekilde oksimlere değişik fonksiyonel gruplar takılabilmektedir. Şekil 1.17.'deki reaksiyon buna bir örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.17. Oksimlerin Alkilasyonu

2.3.3. Nitrillere İndirgenme

Aldoksimlerin dehidrasyonla Nitrillere dönüştükleri bilinmektedir. Reaksiyonun gerçekleşmesi oldukça zordur. Ancak güçlü dehidrasyon ajanları kullanılarak yapılabilmektedir ve ayrıca oluşan ürünlerin izole edilmesi de zor olmaktadır. Ketoksim ve Aldoksimlerin dehidrasyon reaksiyonları, nitril türevlerini vermektedir. Buna örnek olarak MeRC=NOH ve $\text{Ru(II) (NH}_3\text{)(H}_2\text{O)}^{2+}$ reaksiyona girdiğinde, $\text{Ru(II)(NH}_2\text{)(N=CMe)}^{2+}$ nitril türevini verdiği belirlenmiştir.

2.3.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi

Gauzerh ve arkadaşları Mo(NO)(acac)^{2-} $\{\text{MeC(NH}_2\text{)NO}$ ve $\text{PhC(=O)Ph}\}$ 'i reaksiyona soktuklarında tetramolibdat $[\text{MeC(NH}_2\text{)}_2][\text{Mo}_4\text{O}_{12}\{\text{MeC(NH}_2\text{)NO}\}_2]$ kompleksinin oluştuğunu gözlemişlerdir. Burada oksijen asetamidoksimden Mo(II) metal merkezine transfer olmaktadır.

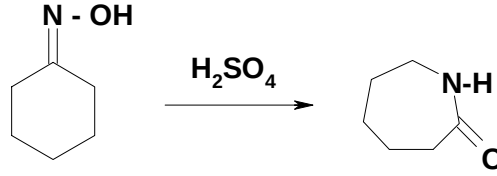
2.3.5. Metal Merkezinin Oksim Tarafından Nitrozasyonu

Asetamidoksim, kloroasetamidoksim ve propanaminoksim gibi oksimler kullanılarak metal kompleksleri nitrolize edilebilmektedir. RuCl_3 ile Propanaminoksim reaksiyona sokulmuş $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$ kompleksi izole edilmiştir. Fakat bunun yanında birde $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ da oluşmuştur. Yani bir kontaminasyon söz konusudur. Bunun sebebi oksimin disproporsiyona uğramasıdır [9].

2.3.6. Beckmann Çevrilmesi

Oksimler sülfürik asit, asetik asit, asetik anhidrit ve trimetilsilil polifosfat gibi reaktanlarla reaksiyona girerek amidleri vermektedirler. Bu reaksiyona Beckmann çevrilmesi denmektedir. Göç eden grup genellikle hidroksil grubuna trans durumda olan gruptur. Beckmann çevrilmesiyle halka genişlemesi sonucu siklik amidler elde edilir. Buna en iyi örnek olarak Nylon-6'nın monomeri olan ϵ -kaprolaktamın

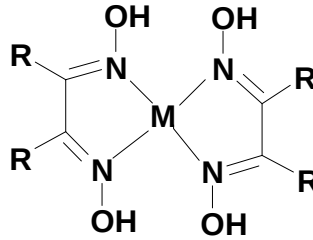
sikloheksanon oksim'den elde edilmesidir [13]. Şekil 1.18.'de genel olarak Beckmann çevrilmesi görülmektedir.



Şekil 1.18. Beckmann Çevrilmesiyle ϵ -kaprolaktam Oluşumu

2.4. Visinal Dioksimler

vic-Dioksimlerin yapıları X-Işını çalışmalarıyla aydınlatılmıştır. *vic*-dioksim komplekslerinde genellikle iki ligand bağlıdır. Merkez metal atomu liganda N ucundan bağlanmakla birlikte nadir olarak O ucundan da bağlanabilir. *vic*-Dioksim komplekslerinin genel yapısı aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi simetrik yapıdadır [1].



Şekil 1.19. *vic*-Dioksimin Genel Yapısı

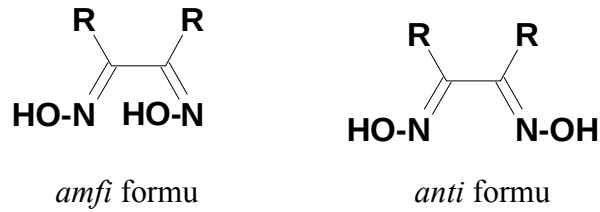
O-H....O arasında güçlü hidrojen bağı vardır. Sulu fazda tek bir O....O olduğu için hidrojen bağı daha zayıftır. Oksidasyon basamağına bağlı olarak aksiyal ligant da bağlayabilmektedirler. Yapıları genellikle D_{2h} simetrisindedir. *vic*-Dioksimlerde genel olarak ;M – N bağ uzunluğu 1,88 Å, C = N bağ uzunluğu 1,30 Å, N – O bağ uzunluğu 1,35 Å, O – H.....O Hidrojen bağı uzunluğu ise 2,5 Å'dur.

Kompleks oluşumunda N – O bağ uzunluğu önemli derecede azalmaktayken C = N bağ uzunluğu ise fazla değişmemektedir. *vic*-Dioksimler; Co, Ni, Cu gibi pek çok geçiş metaliyle kompleks oluşturmaktadır. d-d Geçişinin izinli olması nedeniyle kompleksler genellikle renklidir. Komplekslerin pek çoğu oktahedral ve karedüzlem yapıdadır [1]. *vic*- Dioksimler ve kompleksleri çok önemli reaktivitesi olan önemli

yapıların yapı taşlarıdır. Örneğin B₁₂ vitamini bir *vic*-dioksim kompleksidir [10].

2.4.1. Glioksim'in Yapısı ve Özellikleri

Glioksimler, genellikle *anti* ve *amfi* olmak üzere iki farklı izomer yapıda bulunmaktadır. Bunların dışında bir de *Syn* formu vardır ama bu yapı kararlı değildir. Şekil 1.20'de *amfi* ve *anti* yapıları görülmektedir.



Şekil 1.20. Glioksimlerin İzomer Yapıları

Glioksimlerin *amfi* ve *anti* formları asit veya baz katılımı ile birbirlerine dönüşebilmektedirler. Glioksimler HCl gibi asitlerle *amfi* formundan *anti* formuna dönüşmektedir. Ultraviyole spektroskopisinde glioksim, 230 nm'de (çözücü :su veya alkol) yayvan bir bant verir. pH : 7'de bu değer 280 nm'ye yükselmektedir. Yani pH yükseldikçe dalgaboyu yükseğe kaymaktadır. Glioksimlerde ayrıca *cis-trans* özelliği vardır. Diklorglioksimde pH arttıkça U.V.'de absorbans şiddeti azalmaktadır. Bazik ortamda ise *amfi* izomeri oluşmamaktadır [8].

Dissosiasyon sabitleri ; *amfi*- klorglioksimde 8,36 iken *anti*-klorglioksimde 3,44'dür. Bunun sebebi *anti* – klorglioksimde klorün indüktif etkisi artmakta ve protonun ayrılması daha kolay olmaktadır. Tablo1.1'de bazı glioksimlerin dissosiasyon sabitleri vardır [1].

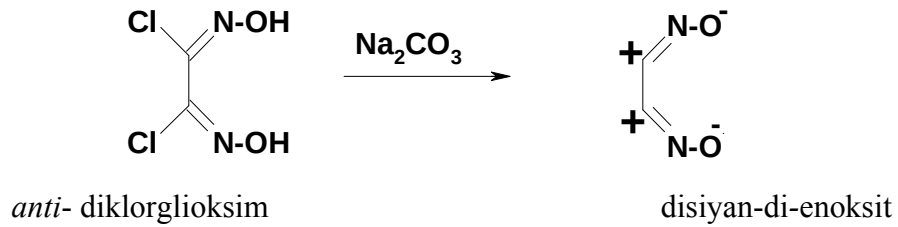
Oksim Bileşiği	pKa değeri
Glioksim	9.02

Metilglioksim	9.69
Dimetilglioksim	10.72
<i>amfi</i> -Klorglioksim	6.71
<i>anti</i> -Klorglioksim	3.14
Diklorglioksim	3.04

Tablo 2.1. Bazı Oksimlerin pKa Değerleri

2.4.2. Glioksimlerin Kimyasal Reaktiviteleri

Diklorglioksim, *anti*-kloroglioksim ve *amfi*-kloroglioksimler alkali ortamda farklı davranışlar gösterirler. *anti*-Kloro ve diklorglioksimler alkali ortamda dehidrojenasyonla siyanitlere dönüşürken, *amfi*-kloroglioksimin dönüşümü zordur. Bunun sebebi dissosiasyon sabitlerinden de anlaşıldığı gibi *anti* formunda klorun indüktif etkisinin fazla olmasından dolayı ayrılmanın daha kolay olmasıdır. Şekil 1.21’de diklorglioksimin bazik ortamda disiyan-di-Enoksit’e dönüşüm reaksiyonu görülmektedir [8].



Şekil 1.21. Disiyan-di-enoksit Oluşum Reaksiyonu

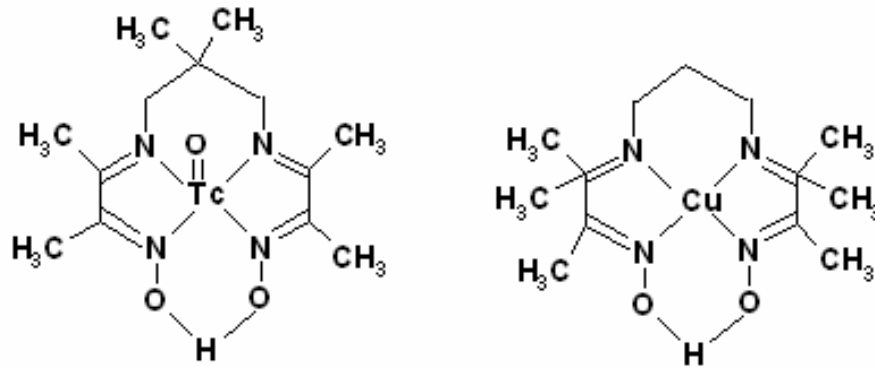
2.5 Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimlere değişik fonksiyonel grupların kolayca takılabilmesi kullanım alanlarının çok olmasına sebep olmuştur. Pek çok alanda oksimlerin kullanılması sözkonusudur. Özellikle *vic*-dioksim komplekslerinin gaz sensör [14] ve sıvı kristal [15] özellikleri vardır. Bunun yanında oksimler; pek çok reaksiyonda katalizör

olarak [16], parfüm sanayi [17], ilaç sanayi [18], boya sanayin [19] başta olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır.

2.5.1 Tıpta Kullanılan Oksimler

Nükleer Tıpta kalp, beyin ve böbrek sintigrafisi görüntülemelerinde radyofarmasötik olarak oksim ve *vic*-dioksim kompleksleri kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılanlar beyin sintigrafisinde kullanılan ^{99m}Tc –HMP-AO (Hekzametil propilen- Aminoksim) [20], kalp sintigrafisinde kullanılan ^{99m}Tc – Teboroksim [21] ve böbrek sintigrafisinde kullanılan bir Cu-Dioksim kompleksi olan ^{64}Cu – 3,3,9,9 – tetrametil – 4,18 – diazaundekan – 2,10 – diondioksim kompleksleridir [22]. C- ve N- modifiye bazı Oksim ligandları peptit gibi büyük moleküllere bağlanma özelliklerinden dolayı özellikle nükleer tıpta sintigrafik görüntülemede kullanımı önem kazanmıştır [23]. Şekil 1.22’de nükleer tıpta radyofarmasötik olarak kullanılan iki kompleksin yapıları verilmiştir.



Şekil 1.22. ^{99m}Tc –Hekzemetil propilen aminoksim ve ^{64}Cu -3,3,9,9-tetrametil-4,8-diazaandekan-2,10-diondioksim Komplekslerinin Yapıları

Karbonil oksimler, oksim asetat gibi oksim ve oksim asetat türevleri ağrı kesici (analjezik) ve iyileştirici (anti-inflamatuvar) olarak kullanılmaktadır. Bu tür Oksimlerin özellikle mide şikayetlerine ağrı kesici etkileri oldukça iyidir. 2,3-difenilsikloprop-2-en-oksime asetat bu tür oksimlere örnek olarak verilebilir [18].

Bazı oksimlerin Cu(II), Co(II) ve Fe(II) kompleksleri, hücre zehirlenmesi (sitotoksosite) özelliği göstermektedir. Bu kompleksler lösemi ve lenfoma kanserlerinde aktif olduğu için kanser hücrelerinin yok edilmesinde kullanılmaktadır [24]. Obidoksim ve Pralidoksim gibi kas gevşetici ve merkezi sinir sistemini etkileyen piridin- oksimler, özellikle organofosfor zehirlenmelerine karşı kullanılmaktadır. Organofosfor bileşikler oldukça zehirli olup tarımda pestisid olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında bu bileşiklerin askeri amaçlı da kullanımları vardır [25]. Bazı oksim-eter türevleri epilepsi tedavisinde, sakinleştirici olarak (antikonvulsant) ve antibiyotik olarak kullanılmaktadır [26].

2.5.2 Tarımda Kullanılan Oksimler

2-Propilbenzaldehyd oksim tarımda böcek öldürücü (intektisid) olarak kullanılmaktadır [27]. Ticari adları İvermectin ve doramectin olan oksim türevi ilaçlar, tarımda böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır [28].

Tetraetil pirofosfat oksim kompleksi ve bispiridinyum mono oksimlerin kuaterner tuzları tarımda pestisit olarak kullanılmaktadır [29]. [2-metil-2- (metiltiyo) propiyonaldehyd o- (metilkarbamoyl) oksim], ticari adı Aldricab olan ve pestisit olarak kullanılan bir diğer tarım kimyasıdır [30]. Oksamil oksimler ve piridin içeren oksim türevleri [31] ve Tetrahydro-furilmetil içeren oksim türevi madde pestisid olarak kullanılmaktadır [32]. Oksim ve oksim-eter bileşikler ve siyazofamid adlı oksim türevi tarımda mantar öldürücü (fungusid) olarak kullanılmaktadır [33].

2.5.3. Deterjan Üretiminde Kullanılan Oksimler

Oksimler deterjanlarda ve tekstil sanayinde ağartıcı olarak kullanılmaktadırlar ve kullanılan maddelerin çoğu patentlidir. $R_1R_2C=NOH$ (R_1 ve $R_2 = C_1-C_{22}$ (alkil), C_2-C_{22} (alkenil), C_5-C_{24} (aril) genel formülündeki oksimler ve bunların Fe(II), Mn(II), Ni(II) gibi geçiş metal kompleksleri , deterjanlarda ve tekstilde ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Buna bir örnek olarak [bis(sikloheksanon oksim) bis(sikloheksanon oksimato)bis piridin mangan(II) kompleksi verilebilir [34]. Sikloheksanon oksimin bazı türevleri deterjan sanayinde katalizör olarak kullanılmaktadır [17].

2.5.4. Boya ve pigment Olarak Kullanılan Oksimler

Aza-siyanın boyar Nmaddelerinin sentezlerinde oksimler önemli rol oynamaktadırlar. Aza-siyanın boyaları lineer-optik malzemelerde, optik sensörlerde, fizyoloji ve biyokimya alanlarında kullanılmaktadır [19].

2.5.5. Polimer Olarak Kullanılan Oksimler

N-(1,1'Dimetil-3-oksobutil)akrilamid oksim'in polimerleştirilmesiyle yüksek ısıya dayanıklı ve mekanik özellikleri olan polimer elde edilmiştir [35]. *p*-kinon dioksim içeren polimerik maddenin vulkanizasyonu ile mukavemeti yüksek butil lastiği elde edilmektedir [36].

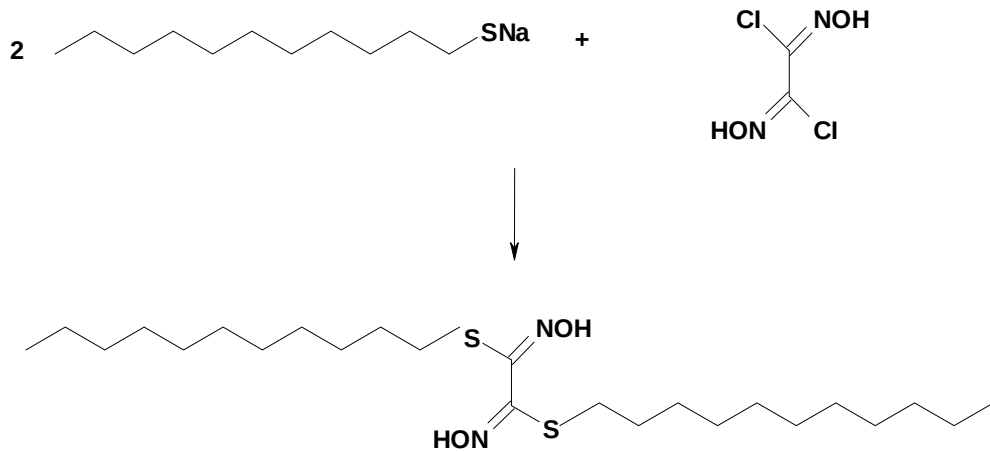
Oksimler, H_2SO_4 katalizörlüğünde amidlere dönüşmektedirler. Bu dönüşüme Beckmann çevrilmesi denir. Bu dönüşüm sentetik fiber monomerlerinin eldesinde önemli bir yöntemdir. Bu yöntemle sikloheksanon oksim ϵ -kaprolaktam'a dönüştürülür. Bu da Nylon-6.6'nın monomeridir [13].

3. BU TEZ ÇALIŞMASININ LİTERATÜRDEKİ

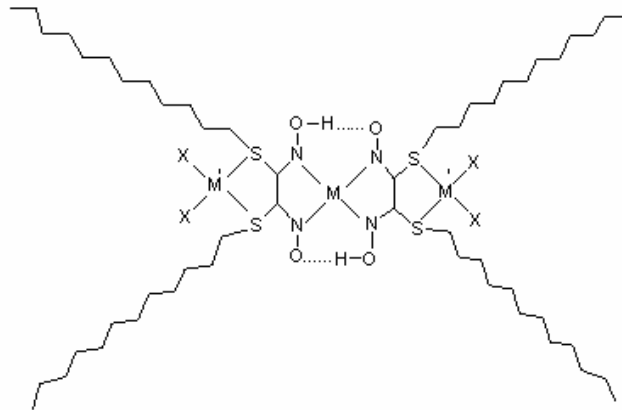
YERİ

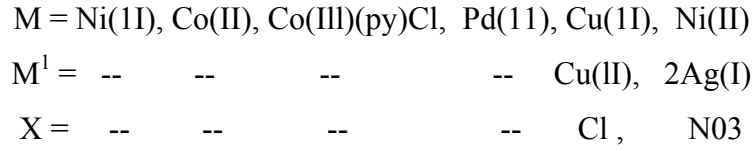
vic- Dioksimlere farklı fonksiyonel gruplar takılarak yeni ve değişik özelliklere sahip kompleksler elde edilmektedir. Bunlar sıvı kristal, gaz sensor, analitik belirteç, biyolojik aktivite gibi farklı ve önemli özellikler göstermektedirler.

Gürol ve arkadaşları (1992) tarafından [37], Dodekantiol ve anti-diklorglioksim'in reaksiyonu ile 14,15 – bis(hidroksiimino)-13,16-ditiyaoktakosen sentezlenmiş ve yapısı çeşitli spektroskopik ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Elde edilen bu ligandın Ni(II), Co(II), Co(III), Pd(II) ve Cu(II) gibi bazı geçiş metalleriyle yaptığı mono-, tri-,ve penta- nükleer kompleksleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler genel olarak organik çözüçülerde çok iyi çözünmektedirler. Uzun zincirli alkil grubu içeren yeni *vic*-dioksim ligandının ve onun bazı geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleks yapıları şekil 3.1. ve şekil 3.2.'de verilmiştir.



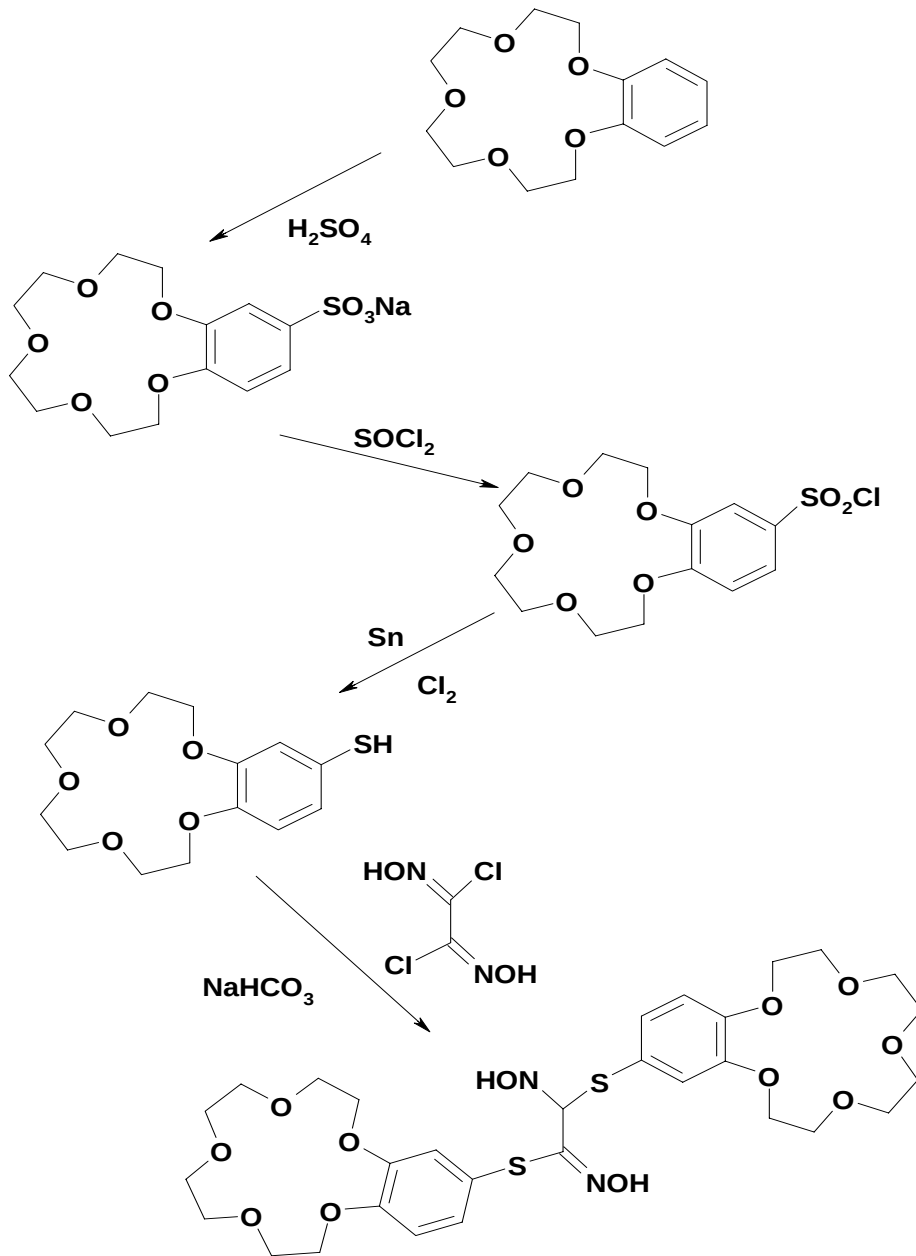
Şekil 3.1. 14,15-Bis(hidroksiimino)-13,16-ditiyaoktakosan Sentezi



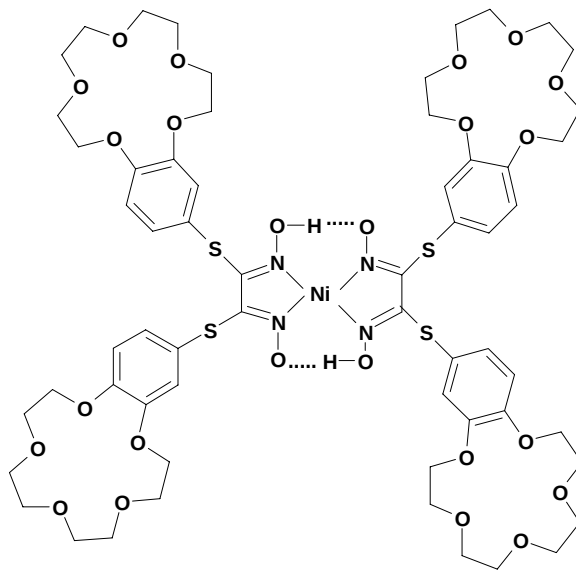


Şekil 3.2. 14,15-Bis(Hidroksiimino)-13,16-ditiyaoktakosan'ın mono-, tri-,ve penta- nükleer Kompleksleri

Ahsen ve arkadaşları (1987) tarafından [38], S,S'-Bis-benzo(15-krown-5)-ditiyoglioksim ligandını, 4-merkaptobenzo(15-krown-5) ve anti-diklorglioksim'den sentezlenmiş ve bunun Ni(II), Co(II),Pd(II) gibi çeşitli geçiş metalleriyle kompleksleri oluşturulmuştur. Oluşturulan bu komplekslerin yapıları spektroskopik ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ligandın oluşum reaksiyonu ve kompleksin yapısı Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3. SS' bis(4-benzo[15-krown-5]ditiyoglioksim Oluşum Reaksiyonu



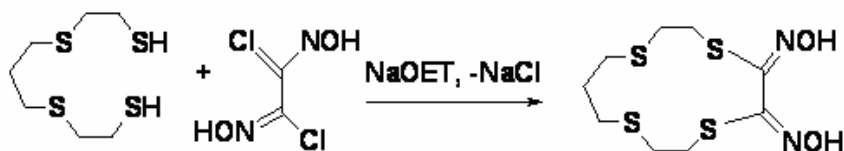
M : Ni(II), Pd(II), Pt(II)

X : ClO₄

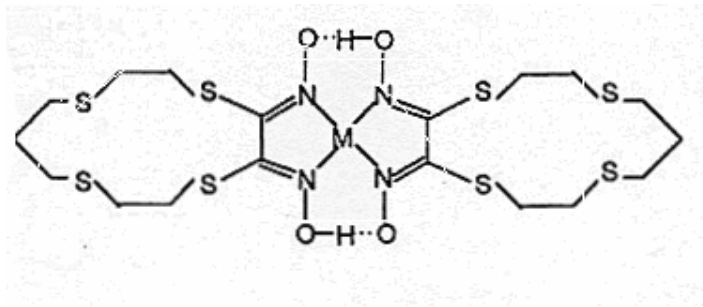
L' : Py

Şekil 3.4. SS' bis(4-benzo[15-krown-5]ditiyogliksim'in Yukarıdaki Metallerle Oluşturduğu Kompleksin Yapısı

Ahsen ve arkadaşları(1990) tarafından [39], 1,9-Dimerkapto-3,7-ditiyanonan ile *anti*-diklorgliksim'in reaksiyonu ile 2,3-bis(hidroksimino)1,4,7,11-tetratiasiklotridekan ligandı sentezlenmiştir. Bunun Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi bazı geçiş metalleriyle metal: ligand oranı 1:2 olan kompleksler elde edilmiştir. Oluşan komplekslerin yapıları IR, NMR ve Manyetik süsseptibilite ölçümleriyle karakterize edildi. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6.'da oluşan reaksiyon ve kompleksin yapısı görülmektedir.

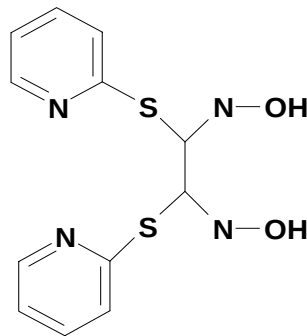


Şekil 3.5. 1,9-Dimerkapto-3,7-ditiyanonan ile *anti*-diklorgliksim'in Reaksiyonu ile 2,3-Bis(hidroksimino)1,4,7,11- tetratiasiklotridekan Oluşum Reaksiyonu

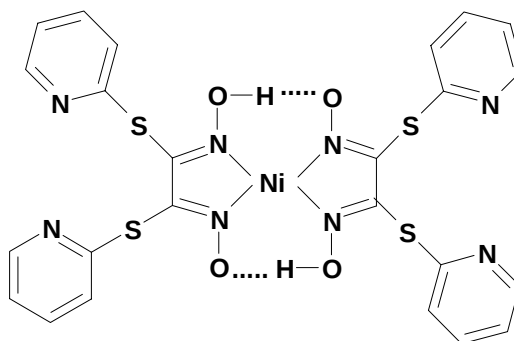


Şekil 3.6. 2,3-Bis(hidroksimino)1,4,7,11- tetratiasiklotridekan Kompleksi

Gök ve Bekaroğlu (1981) tarafından [40], bis-(α -merkaptopiridil)glioksim, - (α -merkaptopiridil) ve *anti*-diklorglioksim'in reaksiyonu ile 1,4-difenil-2,3-bis(hidroksimino) ligandı sentezlenmiş ve bunların stereoizomerleri izole edilmiş ve bazı geçiş metalleriyle yaptıkları kompleksleri sentezlenmiştir. Metal kompleksleri UV-Vis, IR ve Elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sentezi yapılan maddelerin yapılan bu analizler sonucunda önerilen yapıları Şekil 3.7. ve Şekil 3.8.'de verilmiştir.



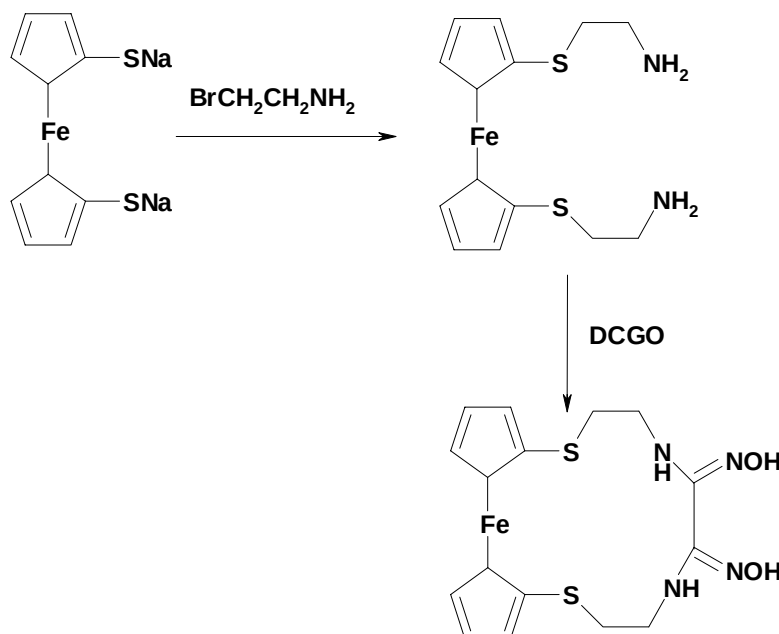
Şekil 3.7. Bis-(α -merkaptopiridil)glioksim



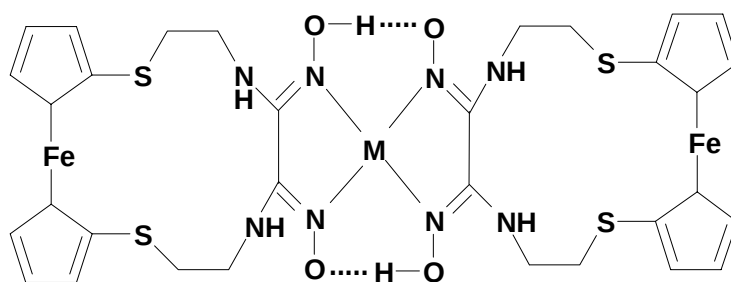
Şekil 3.8. Bis-(α -merkaptopiridil)glioksim Kompleksi

Ertaş ve arkadaşları (1987) tarafından [41], S,S'-bis(aminoetil)(1,1'ditiyaferrosen) ve *anti*- diklorglioksimin NaHCO₃'lü ortamda, - 10

$^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyonu ile 1,10-ditiya-4,7-diaza-5,6-bis(hidroksimino)(1,1')ferrosenofan ligandı ve bunun Ni(II) kompleksi sentezlenmiştir. Yapıları FT-IR, U.V-Vis ve ^1H -NMR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Önerilen yapılar ve reaksiyon şeması Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilmiştir [10].



Şekil 3.9. 1,10-ditiya-4,7-diaza-5,6-bis(hidroksimino)[10](1,1')ferrosenofan Sentezi



Şekil 3.10. 1,10-ditiya-4,7-diaza-5,6-bis(hidroksimino)[10](1,1')ferrosenofan Kompleksi

Tez konusunun belirlenmesi esnasında yaptığımız literatür araştırmalarına göre; oksim bileşiğine S donör atomları üzerinden direk süstitüe dallanmış alkil tiya zincirleri içeren oksim bileşikleri kompleksleri literatürde mevcut değildir. Bu nedenle yapılan bu tez çalışmasında literatürde bulunmayan yeni oksim bileşikleri ve kompleksleri sentezlenmiştir.

4. KULLANILAN MADDE ve CİHAZLAR

Tablo 4.1. Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Maddenin Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
n-Butanol	Riedel-de Haen	34931	Sentez için
p-Toluensülfonil klorür	Merck	808326	Sentez için
Tiyoüre	Merck	88812	Sentez için
NiCl ₂ .6H ₂ O	Fluka	72247	Sentez için
Hidroklorik Asit			Teknik
Sodyum Sülfat	Merck	1.06645	Susuz, saf
Sodyum Hidroksit	Merck	106462	Saf pellet
Silikajel 60	Merck	1.07734	0.063-0.200 mm mash
n-hekzanol	Merck	8.04393	Sentez için
Etanol			Teknik
Metanol			Teknik
Diklorometan			Teknik
Piridin	Riedel-de Haen	16037	Saf
n-Hekzan			Teknik
n-Dekanol	Fluka	30610	Sentez için
% 40 Glioksal			Teknik
Hidroksilamin hidroklorür	Fluka	55469	Sentez için
Dietil eter	Riedel-de Haen	24005	Sentez için

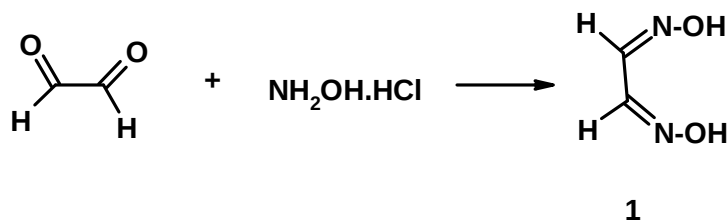
Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	GYTE
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	GYTE
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	GYTE
Kütle Spektrometresi	Thermo LCQ DECA XP-Max spectrometer	TÜBİTAK-UME
Kütle Spektrometresi	Bruker Daltonics (Bremen, Germany) MicrOTOF mass spectrometer	GYTE

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Başlangıç Maddelerinin (1-13) ve Oksim Komplekslerinin (14-15) Sentezi

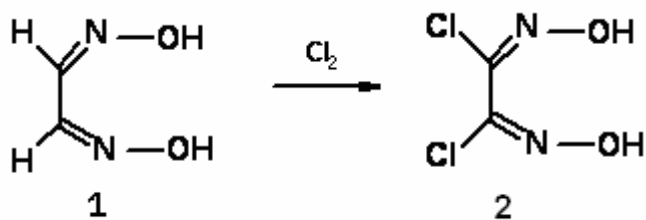
5.1.1 Glioksim (1)



Şekil 5.1. Glioksim(1) Sentezi

1 numaralı madde [6] literatüre göre sentezlenmiştir. 27.9 g (0.4 mol) hidroksilamin hidroklorür ve 28 g (0,48 mol) %40 glioksal bir erlene alınarak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine 25ml distile su eklenerek karıştırılmaya devam edildi ve sarı berrak bir çözelti oluştu. Daha sonra, nötralizasyonu sağlamak için çözeltiye 22.25 g (0.2 mol) Na₂CO₃ porsiyonlar halinde yavaş yavaş 2 saatlik bir süre içinde ilave edildi ve karıştırmaya devam edildi. Krem renkli bir çökelti oluştu. Bu çökelti bir gece buzdolabında bekletildi ve hafifçe ısıtılarak tekrar çözüldü. Karışımda çözünmeyen katılar da vardı. Bu katıları uzaklaştırmak için karışım sinterli filtreden süzüldü ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller sinterli filtreden süzüldü ve soğuk distile su ile yıkandı. Vakum etüvünde 60 °C bir gece kurutuldu. Oluşan ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi tekniği (TLC) (silika jel kartta 10/1 diklormetan:hekzan yürütücü fazında) ve erime noktası bakılarak kontrol edildi. TLC de tek bir madde gözlemlendi. Madde temiz olarak 11.85 g (%67) verimle elde edildi. Bileşiğin kapalı formülü: C₂H₄N₂O₂, Erime Noktası : 38 °C Verim : 11.85gr (%67)

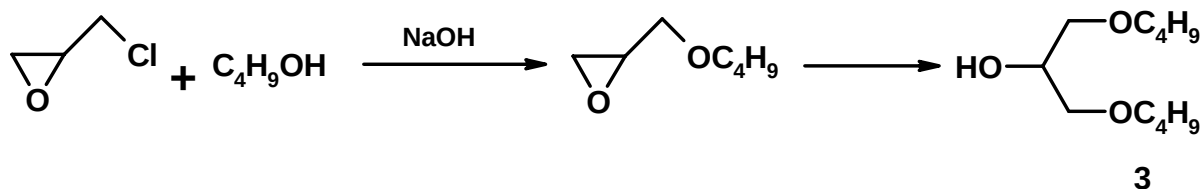
5.1.2 Diklorgliksim (2)



Şekil 5.2. Diklorgliksim (2) Sentezi

2 numaralı madde literatüre göre sentezlenmiştir [6]. 11.85g (0.18 mol) gliksim 150 ml dioksanda ısıtarak çözüldü. Çözünmeyen kısımlar sinterli filtre ile süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü 500 ml'lik mezüre alındı ve su-buz banyosuna koyularak soğutuldu. Daha sonra 20 dk süreyle bu çözeltiden Cl_2 gazı geçirilerek klorlama işlemi yapıldı ve diklorgliksim oluştu. Oluşan diklorgliksimler soğukta dioksanda çöktü. Beyaz renkli çökelti sinterli filtre ile süzülme ve soğuk diklormetanla yıkandı. Daha sonra vakum etüvünde 50°C bir gece bekletilerek kurutuldu. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi Tekniği (TLC) (silika jel kartta 5/2 diklormetan:hekzan yürütücü fazında) ve erime noktası bakılarak kontrol edildi. TLC de tek bir madde gözlemlendi ve erime noktası da literatürdeki değer ile aynı bulundu. Madde temiz olarak 6.72 g (%59) verimle elde edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$, Erime Noktası : 223°C

5.1.3 7-Hidroksi-5,9-Dioksa Bütil (3)

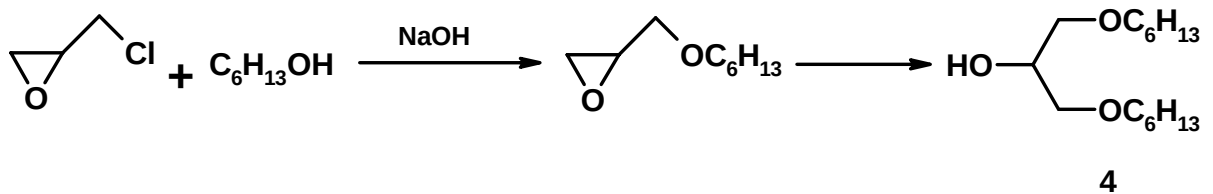


Şekil 5.3. 7-hidroksi-5,9-dioksa bütil (3) Sentezi

Üç boyunlu 500 ml'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 91.06 ml (74.12 g 1 mol) *n*-butanol ilave edildi. *n*-Butanol 120°C ye kadar ısıtıldı. Isıtma sürerken 16 g (0.4 mol) ince öğütülmüş NaOH ilave edildi. NaOH'in tamamı

çözününceye kadar karışım aynı sıcaklıkta tutuldu. Çözünme tamamlandıktan sonra damlatma hunisi yardımıyla 17.22 ml (20.4 g, 0.22 mol) epiklorhidrin ilave edildi. Karışım 120 °C sıcaklıkta iki gün geri soğutucu altında kaynatıldı. İki gün sonunda reaksiyon ortamına 150 ml su ilave edildi. Su ilavesi ile birlikte beyaz katımsı maddelerin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklorometan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve geriye içerisinde başlangıç maddesi *n*-bütanol ve istenen ürün bulunan yağsı madde kaldı. Bu yağsı maddeden, istenen ürün, vakum destilasyonu ile temiz olarak elde edildi. Başlangıç maddesi *n*-bütanol su trompu ile vakum yapılarak (~ 15 mmHg vakumda) 90 °C’de damıtılarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı maddeden 64 °C’de 0.1 torr vakumda açık sarı renkli yağsı ürünümüz damıtıldı. Ürünün saflığı ince tabaka kromatografisi Tekniği (TLC) (silika jel kartta 5/3 hekzan:diklorometan yürütücü fazında) kullanılarak kontrol edildi. TLC’de tek bir madde gözlemlendi Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Verim : 22.08 g (%55)

5.1.4. 9-Hidroksi-7,11-Dioksa Hekzil (4)

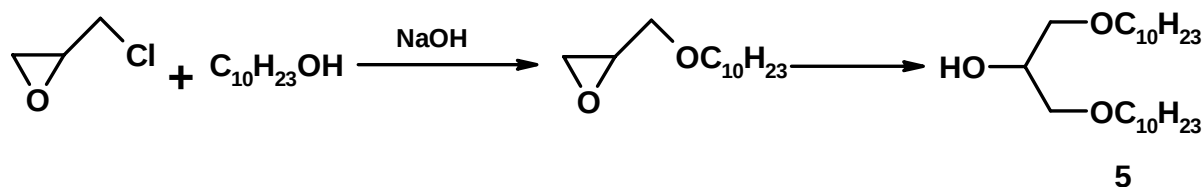


Şekil 5.4. 9-hidroksi-7,11-dioksa hekzil (4) Sentezi

Üç boyunlu 500 ml’lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 100.5 ml (82.7g 0.17mol) *n*-hekzanol ilave edildi. *n*-Hekzanol 120 °C ye kadar ısıtıldı. Isıtma sürerken 10 g (0.25 mol) ince öğütülmüş NaOH ilave edildi. NaOH’in tamamı çözününceye kadar karışım aynı sıcaklıkta tutuldu. Çözünme tamamlandıktan sonra damlatma hunisi yardımıyla 11.5 g (0.1245 mol, 9.72 ml) epiklorhidrin yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işleminden sonra karışım iki gün geri soğutucu altında 120 °C sıcaklıkta kaynatıldı. İki gün sonunda reaksiyon ortamına 100 ml su ilave edildi. Su ilavesi ile birlikte beyaz katımsı maddelerin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı

diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklorometan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra geriye içerisinde başlangıç maddesi *n*-hekzanol ve istenen ürün bulunan yağsı madde kaldı. Bu yağsı maddeden, istenen ürün, vakum destilasyonu ile temiz olarak elde edildi. Vakum destilasyonu sırasında önce $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 0.1 Torr vakumda *n*-hekzanol damıtıldı. Daha sonra $135\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 0.1 Torr vakumda açık sarı renkli yağsı ürünümüz damıtıldı. Ürünün saflığı İnce Tabaka Kromatografisi Tekniği (TLC) (silika jel kartta 5/2 hekzan:diklorometan yürütücü fazında) kullanılarak kontrol edildi. TLC de tek bir madde gözlemlendi. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_3$, Verim : 24.6 g (%66)

5.1.5. 13-Hidroksi- 11,15-Dioksa Desil (5)

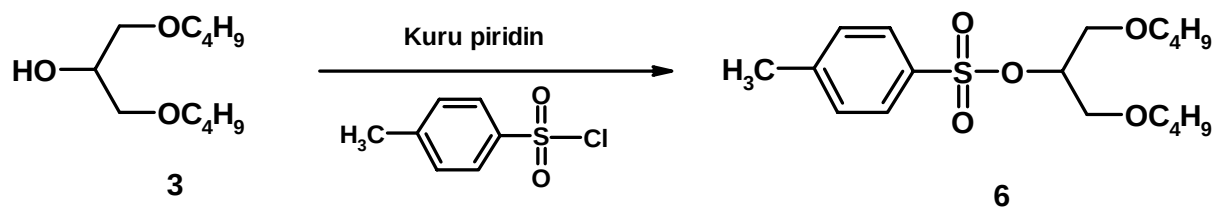


Şekil 5.5. 13-Hidroksi- 11,15-Dioksa Desil (5) Sentezi

Üç boyunlu 500 ml'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 100 g (0.08mol) *n*-dekanol ilave edildi. *n*-Dekanol $120\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar ısıtıldı. Isıtma sürerken 10 g (0.25 mol) ince öğütülmüş NaOH ilave edildi. NaOH'in tamamı çözününceye kadar karışım aynı sıcaklıkta tutuldu. Çözünme tamamlandıktan sonra damlatma hunisi yardımıyla 11.5 g (0.1245 mol, 9.72 ml) epiklorhidrin ilave edildi. Karışım $120\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta iki gece geri soğutucu altında kaynatıldı. İki gün sonunda reaksiyon ortamına 100 ml su ilave edildi. Su ilavesi ile birlikte beyaz katımsı maddelerin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklorometan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve geriye içerisinde başlangıç maddesi *n*-dekanol ve istenen ürün bulunan madde kaldı. Bu maddeden, istenen ürün, vakum destilasyonu ile temiz olarak elde edildi. Vakum destilasyonu sırasında önce $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 0.4 Torr vakumda *n*-hekzanol damıtıldı. Daha sonra $181\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 0.4 Torr vakumda ürünümüz damıtıldı. Ürünün saflığı İnce Tabaka Kromatografisi Tekniği (TLC) (silika jel kartta 5/2 hekzan:diklorometan yürütücü fazında) kullanılarak kontrol edildi. TLC de tek bir madde gözlemlendi.

Bileşiğin kapalı formülü: $C_{23}H_{52}O_3$, verim : 33 g (%77.24), erime noktası: 41 °C

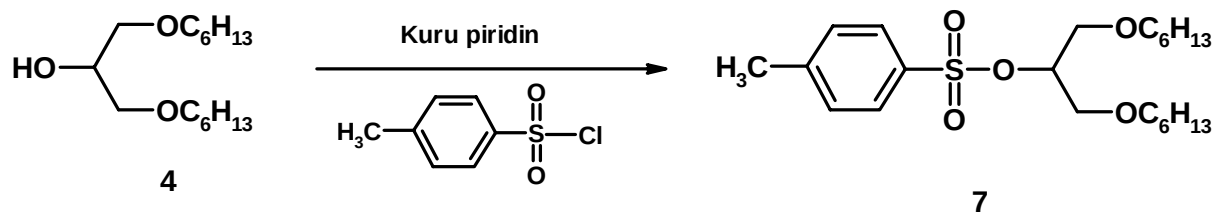
5.1.6 7-Tosiloksi-5,9-Dioksa Bütil (6)



Şekil 5.6. 7-Tosiloksi-5,9-Dioksa Bütil (6) Sentezi

Argon atmosferinde 250 ml'lik üç boyunlu bir balona 21.44g (0.12mol) 3 numaralı madde ve 85 ml piridin ilave edildi. Bu karışım tuz-buz banyosuna koyularak, termometre ile sıcaklık sürekli kontrol edilerek sıcaklığın -5 °C' yi geçmemesi sağlandı. Ayrı bir beherde hazırlanan 18.7g (0.071mol) *p*-toluensülfoniklorür ve 30 ml piridin karışımı damlatma hunisi ile damla damla reaksiyon balonuna (3 saat) ilave edildi. Bu sıradaki sıcaklığın -5 °C' yi geçmemesine dikkat edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon iki gün oda sıcaklığında karıştırıldı. İki gün sonunda 400 g buzun üzerine bir miktar teknik HCl ilave edildi ve reaksiyon karışımı yavaş yavaş buz üzerine döküldü. Piridin'in uzaklaşınca kadar HCl ilave edildi. Ortamdaki piridin piridinyum klorür tuzu haline dönüştürülüp tamamen uzaklaştıktan sonra karışım su-diklorometan sistemi ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı maddenin, ince tabaka kromatografi tekniği uygulanarak (silika jel, 5/2 Diklorometan/hekzan) saflığı kontrol edildi ve içerisinde kirlilik olduğu anlaşıldı, bu nedenle kolon kromatografisi tekniği (silika jel, 5/2 diklorometan/hekzan) kullanılarak yağsı ürün saf olarak izole edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $C_{18}H_{30}O_5S$, verim: 15.17 g (% 64).

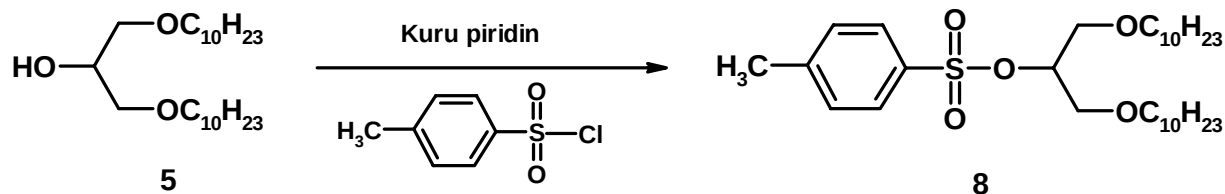
5.1.7. 9-Tosiloksi-7,11-Dioksa Hekzil (7)



Şekil 5.7. 9-Tosiloksi-7,11-Dioksa Hekzil (7) Sentezi

Argon atmosferinde 250 ml'lik üç boyunlu bir balona 22.08 g (0.106 mol) 4 numaralı madde konuldu ve 146 ml piridin ilave edildi. Bu karışım tuz-buz banyosuna koyuldu ve sıcaklığın -5°C ' yi geçmemesi sağlandı. Ayrı bir beherde hazırlanan 30.65 g (0.15 mol) *p*-toluensülfonilklörür ve 55 ml piridin karışımı damlatma hunisi ile 3 saatlik bir sürede reaksiyon balonuna ilave edildi. Bu sıradaki sıcaklığın -5°C ' yi geçmemesine dikkat edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon iki gün oda sıcaklığında karıştırıldı. İki gün sonunda 350 g buzun üzerine bir miktar teknik HCl ilave edildi ve reaksiyon karışımı yavaş yavaş buz üzerine döküldü. Piridin'in uzaklaşmaya kadar HCl ilave edildi. Ortamdaki piridin piridinyum klorür tuzu haline dönüştürülüp tamamen uzaklaştıktan sonra karışım su-diklorometan sistemi ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı maddenin, ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silika jel, 5/3 diklorometan/hekzan) saflığı kontrol edildi ve içerisinde kirlilik olduğu anlaşıldı, bu nedenle kolon kromatografisi tekniği (silika jel, 5/4 Diklorometan/hekzan) kullanılarak yağsı ürün saf olarak izole edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{S}$, verim: 16.73 g (% 68)

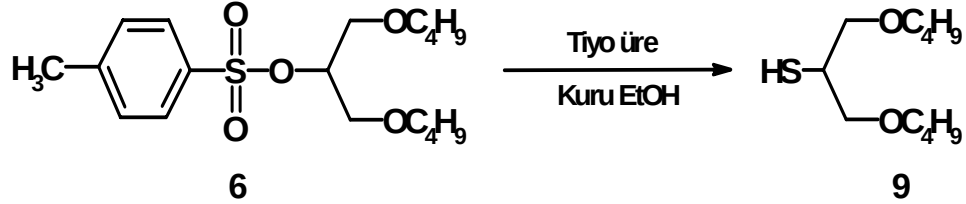
5.1.8. 13-Tosiloksi-11,15-Dioksa Desil (8)



Şekil 3.8. 13-Tosiloksi-11,15-Dioksa Desil (8) Sentezi

Argon atmosferinde 250 ml'lik üç boyunlu bir balona 32.86 g (0.098 mol) 5 numaralı madde konuldu ve 118 ml piridin ilave edildi. Bu karışım tuz-buz banyosuna koyularak, termometre ile sıcaklık sürekli kontrol edilerek sıcaklığın -5 °C' yi geçmemesi sağlandı. Ayrı bir beherde hazırlanan 22.42 g (0.117 mol) *p*-toluensülfonilklörür ve 40 ml piridin karışımı damlatma hunisi ile damla damla reaksiyon balonuna (3 saat) ilave edildi. Bu sıradaki sıcaklığın -5 °C' yi geçmemesine dikkat edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon iki gün oda sıcaklığında karıştırıldı. İki gün sonunda 400 g buzun üzerine bir miktar teknik HCl ilave edildi ve reaksiyon karışımı yavaş yavaş buz üzerine döküldü. Piridin'in uzaklaşınca kadar HCl ilave edildi. Ortamdaki piridin piridinyum klorür tuzu haline dönüştürülüp tamamen uzaklaştıktan sonra karışım su-diklorometan sistemi ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı maddenin, ince tabaka kromatografi tekniği uygulanarak (silika jel, 5/2 diklorometan/hekzan) saflığı kontrol edildi ve içerisinde kirlilik olduğu anlaşıldı, bu nedenle kolon kromatografisi tekniği (silika jel, 5/3 Diklorometan/hekzan) kullanılarak beyaz renkli ürün saf olarak izole edildi. Bileşiğin kapalı formülü: C₃₀H₅₈O₅S, verim: 24.94 (% 76), erime noktası: 35 °C.

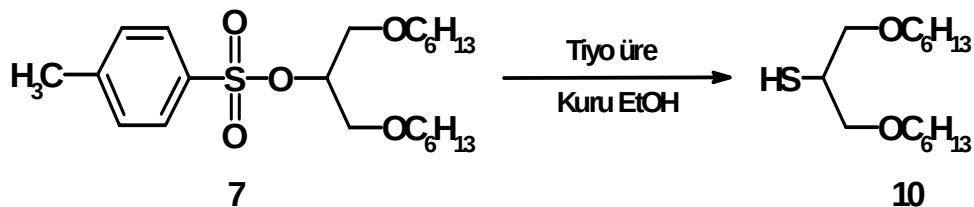
5.1.9 7-Tiyol-5,9-Dioksa Bütil (9)



Şekil 5.9. 7-Tiyol-5,9-Dioksa Bütil (9) Sentezi

Argon atmosferinde tek boyunlu bir balona alınan 18 g (0.14mol) **6** numaralı bileşiğin üzerine 5.6 g (0.19mol) tiyoüre ve 100 ml kuru etanol ilave edildi. 2 gün süreyle madde geri soğutucu altında kaynatıldı. İkinci günün sonunda karışım soğutulup etanol'ün yaklaşık 50 ml'si distillendi. Ayrı bir mezürde 2.3 g NaOH 50 ml distile su içerisinde çözülerek 20 dakika argon gazı geçirilerek degaze edildikten sonra, degaze edilmiş NaOH çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 4 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldı. Dört saat sonunda karışım soğutuldu. 10%' luk HCl ile ortam asitlendirildi. Su fazı dietil eter ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 kurutuldu ve süzüldü. Dietileter döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı maddenin, ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silika jel, 5/2 diklormetan/hekzan) saflığı kontrol edildi ve içerisinde kirlilik olduğu anlaşıldı, bu nedenle kolon kromatografisi tekniği (silika jel, 5/3 Diklometan/hekzan) kullanılarak yağsı ürün saf olarak izole edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ ve verim: 3.69 g (% 24) dır.

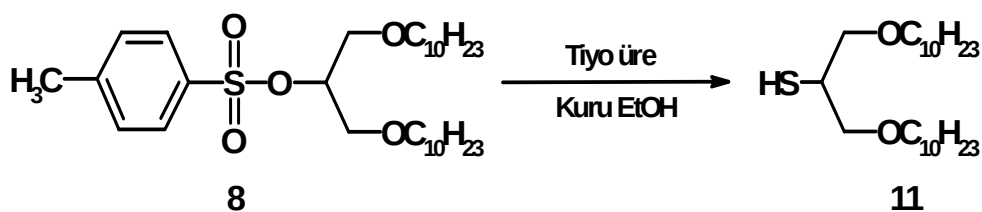
5.1.10. 9-Tiyol-7,11-Dioksa Hekzil (10)



Şekil 5.10. 9-Tiyol-7,11-Dioksa Hekzil Sentezi

Argon atmosferinde tek boyunlu bir balona 12.08 g (0.062 mol) 7 numaralı bileşik, 5.3 g (0.179 mol) tiyoüre ve 100 ml kuru etanol konularak 2 gün süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. İkinci günün sonunda karışım soğutulup etanol'ün yaklaşık 50 ml'si distillendi. Aynı bir mezürde 3.38g (0.084 mol) NaOH 100 ml distile su içerisinde çözülerek 20 dakika argon gazı ile degaze edildikten sonra, degaze edilmiş NaOH çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 4 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldı. Dört saat sonunda karışım soğutuldu. HCl (10%' luk) ile ortam asitlendirildi. Su fazı dietil eter ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 kurutuldu ve süzüldü. Dietileter döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı maddenin, ince tabaka kromatografi tekniği uygulanarak (silika jel, 5/2 diklormetan/hekzan) saflığı kontrol edildi ve içerisinde kirlilik olduğu anlaşıldı, bu nedenle kolon kromatografisi tekniği (silika jel, 5/3 Diklormetan/hekzan) kullanılarak yağsı ürün saf olarak izole edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}$ ve verim: 6.9 g (% 46)

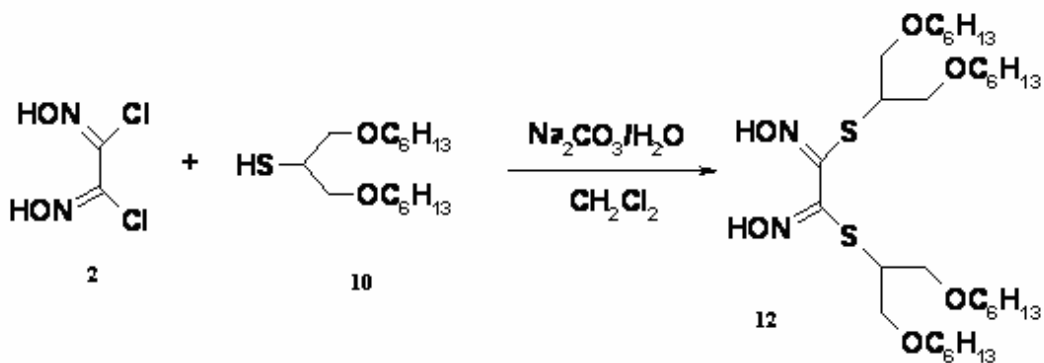
5.1.11. 13-Tiyol-11,15-Dioksa Desil (11)



Şekil 5.11. 13-Tiyol-11,15-Dioksa Desil Sentezi

Argon atmosferinde tek boyunlu bir balona alınan 15.1 g (0.038 mol) **8** numaralı bileşiğin üzerine 5.3 g (0.179 mol) tiyoüre ve 130 ml kuru etanol ilave edildi. 2 gün süreyle madde geri soğutucu altında kaynatıldı. İkinci günün sonunda karışım soğutulup etanol'ün yaklaşık 50 ml'si distillendi. Ayrı bir mezürde 3.36 g (0.084 mol) NaOH 73 ml distile su içerisinde çözülerek 20 dakika argon gazı ile degaze edildikten sonra, degaze edilmiş NaOH çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 4 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldı. Dört saat sonunda karışım soğutuldu. HCl (10%' luk) ile ortam asitlendirildi. Su fazı dietil eter ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 kurutuldu ve süzüldü. Dietileter döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı maddenin, ince tabaka kromatografi tekniği uygulanarak (silika jel, 5/2 diklormetan/hekzan) saflığı kontrol edildi ve içerisinde kirlilik olduğu anlaşıldı, bu nedenle kolon kromatografisi tekniği (silika jel, 5/3 Dikliometan/hekzan) kullanılarak yağsı ürün saf olarak izole edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{23}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{S}$ ve verim: 8.5 g (% 67) .

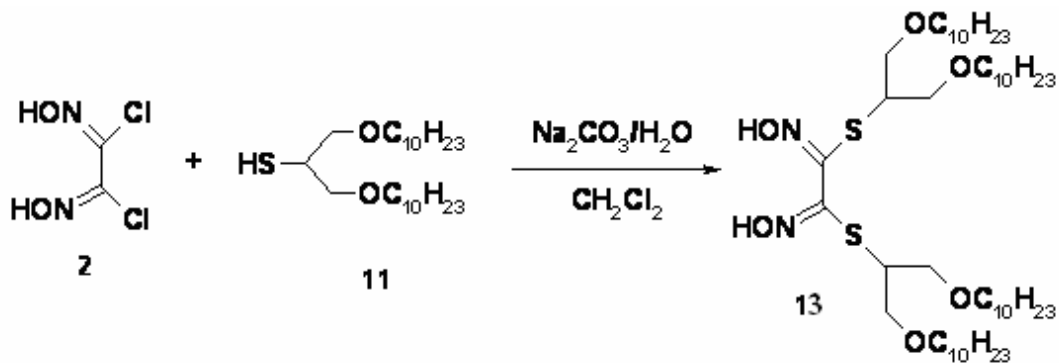
5.1.12. N,N'-Bis(7, 11-Dioksa Hekzil-13-Sülfolil) Glioksim (12)



Şekil 5.12. N,N'- Bis(7, 11-Dioksa Hekzil-13-Sülfolil) Glioksim Sentezi

Argon atmosferinde, 250 ml'lik bir balona 0.5 g (0.78 mmol) **10** numaralı bileşik alındı üzerine 33 ml CH₂Cl₂ eklenerek çözüldü ve karışım -30 °C' ye soğutulmuş daldırmalı soğutucu içerisine alınarak karıştırılırken, önceden 2.84 g (0.12mol) Na₂CO₃ 33 ml distile suda çözülerek hazırlanan ve soğutulan sodyum karbonat gene önceden soğutulmuş olan 80 ml diklormetan içerisinde 0.31 g (1.96 mmol) diklorglioksim içeren süspansiyon karışımına eklendi ve şiddetle karıştırıldı. Daha sonra ayırma hunisine alındı ve CH₂Cl₂ fazı alınarak -30 °C'ye soğutulmuş **10** numaralı bileşiği içeren karışım üzerine eklendi. Ayırma hunisindeki karışım iki kez daha diklormetan ile ekstrakte edildi. Her seferinde diklormetan fazı alınarak reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışım -30 °C'de 2 saat daha karıştırıldı ve oda sıcaklığında 1 gece karıştırılarak bekletildi. Açık sarı renkli reaksiyon karışımı Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Reaksiyon karışımına 5/3 diklormetan/hekzan sisteminde referans olarak başlangıç maddeleri ile birlikte TLC bakıldı ve içerisinde başlangıç maddelerinin bulunmadığı sadece ürün ve kirlilikler bulunduğu görüldü. Reaksiyon karışımının solventi döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar çekilerek uzaklaştırıldı. Geriye sarı renkli yağsı bir madde kaldı. Ürün bu yağsı maddeden dietil eter ve hekzan gibi çözücüler kullanılarak çöktürme yoluyla izole edilmeye çalışıldı ancak çöktürülemedi. Yağsı açık sarı renkli ürün Preperatif TLC kullanılarak reaksiyon karışımından saf olarak izole edildi. Saflık kontrolü, TLC'de 5/2 Diklometan/hekzan yürütücü sistemi kullanılarak yapıldı. Bileşiğin kapalı formülü: C₃₂H₆₄N₂O₆S₂ ve verim: 270 mg (%52) .

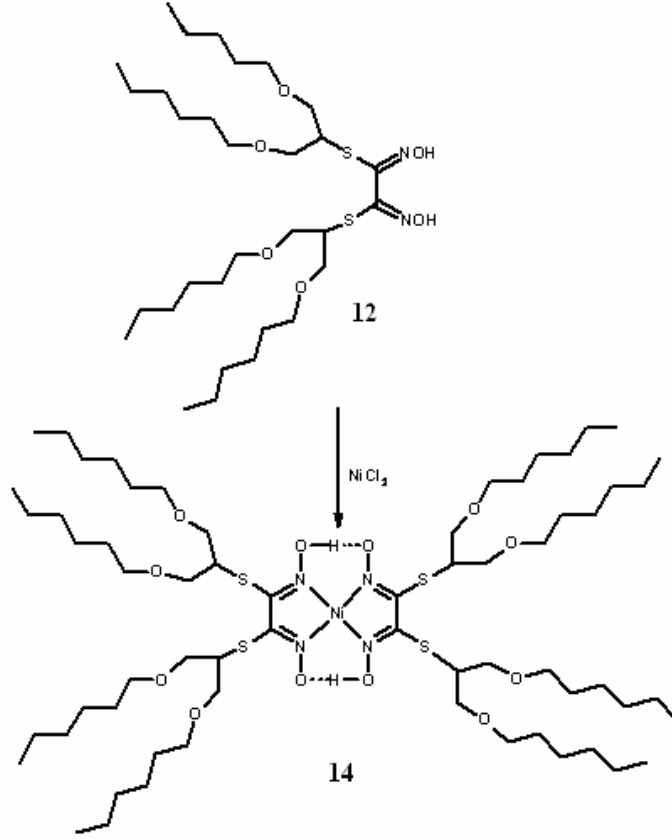
5.1.13. N,N'-Bis(11, 14-Dioksa Desil-16-Sülfonil) Glioksim (13)



Şekil 5.13. N,N'-Bis(11-14 Dioksa Desil -16-Sülfonil) Glioksim Sentezi

Argon atmosferinde, 250 ml'lik bir balona 3.7 g (7.21 mmol) **11** numaralı bileşik alındı üzerine 130 ml CH₂Cl₂ eklenerek çözüldü ve karışım -30 °C' ye soğutulmuş daldırmalı soğutucu içerisine alınarak karıştırılırken, önceden 2.84 g (0.12mol) Na₂CO₃ 33 ml distile suda çözülerek hazırlanan ve soğutulan sodyum karbonat gene önceden soğutulmuş olan 80 ml diklormetan içerisinde 0.83 g (5.26 mmol) diklorglioksim içeren süspansiyon karışımına eklendi ve şiddetle karıştırıldı. Ayırma hunisine alındı ve CH₂Cl₂ fazı alınarak -30 °C'ye soğutulmuş **11** numaralı bileşiği içeren karışım üzerine eklendi. Ayırma hunisindeki karışım iki kez daha diklormetan ile ekstrakte edildi. Her seferinde diklormetan fazı alınarak reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışım -30 °C'de 2 saat daha karıştırıldı ve oda sıcaklığında 1 gece karıştırıldı. Açık sarı renkli reaksiyon karışımı Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Reaksiyon karışımına 5/3 diklormetan/hekzan sisteminde referans olarak başlangıç maddeleri ile birlikte TLC bakıldı. İçerisinde başlangıç maddelerinin bulunmadığı sadece ürün ve kirlilikler bulunduğu görüldü. Reaksiyon karışımının solventi döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar çekilerek uzaklaştırıldı. Geriye sarı renkli yağsı bir madde kaldı. Ürün bu yağsı madde hekzanda çözülerek buzdolabının buzluk bölümüne koyularak gece bekletildi. İstenen ürünümüz soğukta hekzan içerisinde çöktü. Ouşan bu beyaz renkli katı ürünümüz süzüldü, soğuk hekzan ile yıkandı ve vakum etüvünde oda sıcaklığında bir gece bekletilerek kurutuldu. Saflık kontrolü, TLC'de 5/1 hekzan / diklormetan yürütücü sistemi kullanılarak yapıldı. Bileşiğin kapalı formülü: C₄₈H₉₆ N₂O₆S₂ ve verim: 1.2 g (% 35). Erime noktası: 35 °C.

5.1.14. Bis[N,N'-Bis(7,11-dioksahekzil-13-sülfonil) glioksimato]Nikel(II) (14)

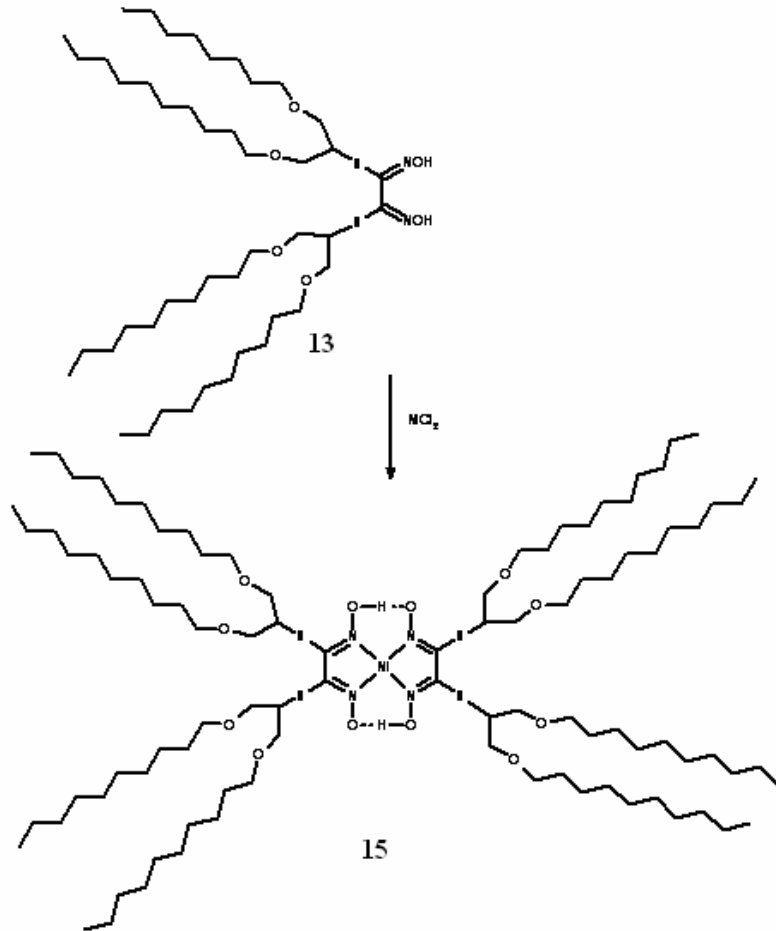


Şekil 5.14. Bis[N,N'-Bis(7, 11-Dioksa Hekzil-13-Sülfonil) Glioksimato]Nikel(II) (14) Sentezi

0.38 g (0.0067 mol) KOH alındı ve 25 ml Etanolde çözülerek 0.27 M KOH çözeltisi hazırlandı. 132 mg (0.2 mmol) **12** numaralı oksim bileşiği 20 ml etanolde çözüldü ve 60 °C'ısıtılarak üzerine 30 mg (0.1mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklendi. Renk koyu kırmızıya döndü ve çözelti PH 3.10 oldu. Karışıma, daha önceden hazırladığımız 0.27 M KOH çözeltisi ilave edilerek PH'ı 8.40'e yükseltildi. PH'ın yükseltilmesi ile birlikte kompleks oluşmaya başladı. Karışım 60 °C'de 3 saat daha karıştırılarak, kompleks oluşumunu tamamlanması sağlandı. 3 assat sonunda kompleks karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan kompleksin etanol içerisinde yağsı bir görüntüsü vardı bu nedenle kompleks

karışımı buz dolabının buzluk kısmına koyularak 4 saat süreyle soğutuldu ve kompleksin katı olarak çöktüğü görüldü. Kompleks soğukta süzildükten sonra soğuk etanolle yıkandı ve oda sıcaklığında bir gece vakum etüvünde tutularak kuruldu. İnce tabaka kromatografi tekniği uygulanarak (silika jel, 100/1 diklormetan/Metanol) saflığı kontrol edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $C_{64}H_{123}N_4O_{12}S_4Ni$ Verim : 80 mg (% 28)

5.1.15. Bis[N,N'-Bis(7, 11-dioksa desil-13-sülfolil) glioksimato]Nikel(II) (15)



Şekil 5.15. Bis[N,N'-Bis(7, 11-Dioksa Desil-13-Sülfolil) Glioksimato]Nikel(II) (15) Sentezi

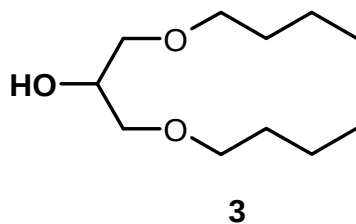
0.38 g (0.0067 mol) KOH alındı ve 25 ml Etanolde çözülerek 0.27 M KOH

  zeltisi hazırlandı. 274 mg (0.2 mmol) **13** numaralı oksim bileŖiđi 30 ml etanolde çözüldü ve 60  C'ısıtılarak üzerine 28 mg (0.09 mmol) NiCl.6H₂O eklendi. Renk koyu kırmızıya döndü ve   zelti PH 3.10 oldu. KarıŖıma, daha önceden hazırladığımız 0.27 M KOH   zeltisi ilave edilerek PH'ı 8.40'e yükseltildi. PH'ın yükseltilmesi ile birlikte kompleks oluŖmaya baŖladı. KarıŖım 60  C'de 3 saat daha karıŖtırılarak, kompleks oluŖumunu tamamlanması sağlandı. 3 saat sonunda kompleks karıŖımı oda sıcaklığına soğutuldu ve oluŖan kompleksin etanol içerisinde yağsı bir görüntüsü vardı bu nedenle kompleks karıŖımı buz dolabının buzluk kısmına koyularak 4 saat süreyle soğutuldu ve kompleksin katı olarak çöktüğü görüldü. Kompleks soğukta s z ld kten sonra soğuk etanolle yıkandı ve oda sıcaklığında bir gece vakum etüvünde tutularak kuruldu. İnce tabaka kromatografi tekniği uygulanarak (silika jel, 100/1 diklormetan/Metanol) saflığı kontrol edildi. BileŖiđin kapalı formülü: C₉₆H₁₉₀N₄O₁₂S₄Ni Verim : 130 mg (% 44)

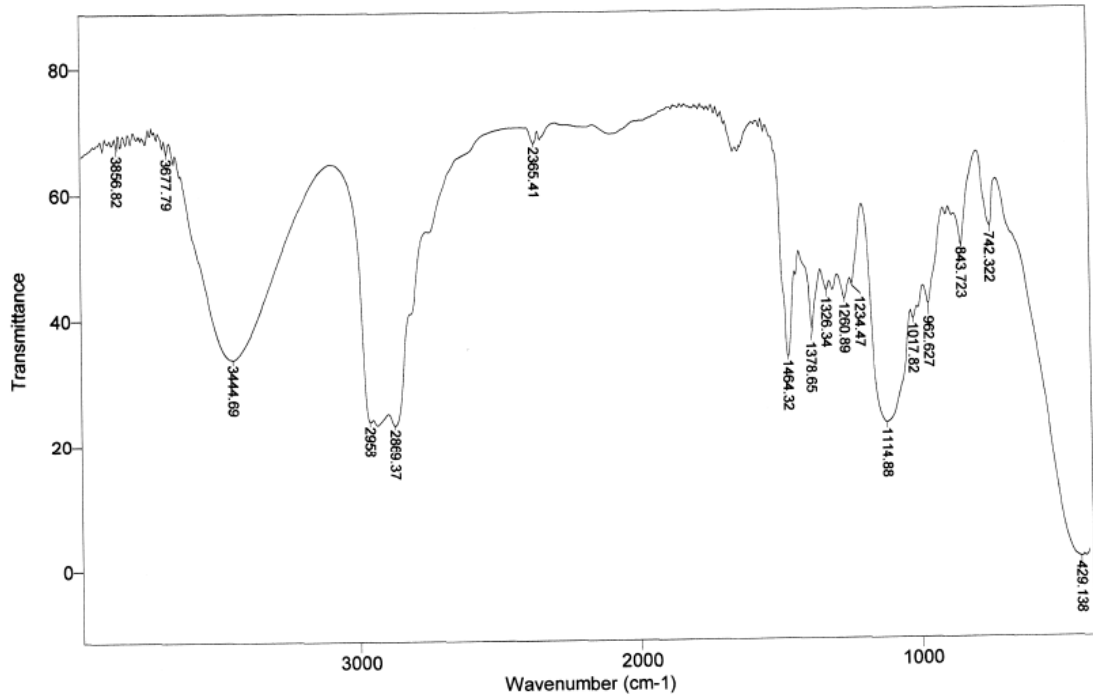
6. SONUÇLAR VE TARTIŖMA

Bu çalışmada öncelikle, 7-hidroksi-5,9-dioksa bütıl (3), 9-hidroksi-7,11-dioksa hekzil (4), 13-hidroksi- 11,15-dioksa desil (5), 7-tosiloksi-5,9-dioksa bütıl (6), 9-tosiloksi-7,11-dioksa hekzil (7), 13-tosiloksi-11,15-dioksa desil (8), 7-tiyol-5,9-dioksa bütıl (9), 9-tiyol-7,11-dioksa hekzil (10) ve 13-tiyol-11,15-dioksa desil (11) başlangıç maddeleri sentezlendi. Daha sonra sentezlenen dallanmış alkıl tiya grupları ile süstitüe edilmiş yeni N,N'-bis(7, 11-dioksa hekzil-13-sülfonil) glioksim (12) ve N,N'-bis(11,13-dioksa desil-15-sülfonil) glioksim (13) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen 12 ve 13 numaralı oksim bileşiklerinden de bis[N,N'-bis(7, 11-dioksa hekzil-13-sülfonil) glioksimato]nikel(II) (14) ve bis[N,N'-bis(7, 11-dioksa desil-13-sülfonil) glioksimato]nikel(II) (15) oksim kompleksleri elde edildi. Yeni olarak sentezlenen bütün bu bileşiklerin yapıları, FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi ile aydınlatıldı.

6.1. 7-Hidroksi-5,9-Dioksa Bütıl (3)

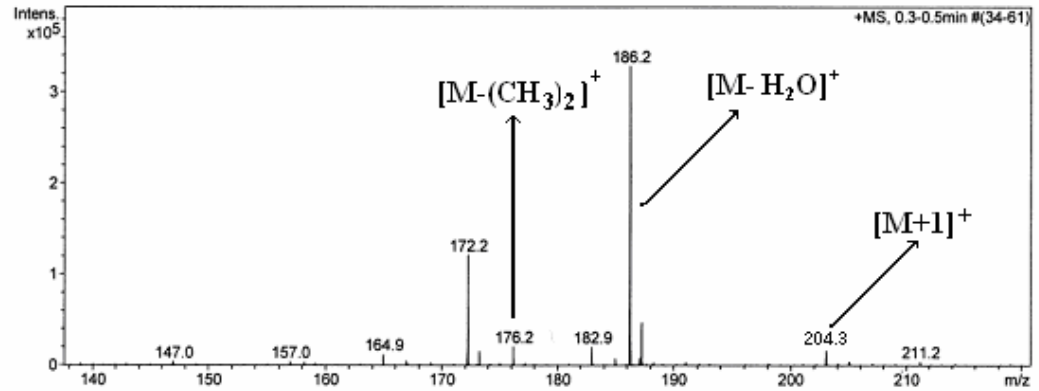


3 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşağıda verilmiştir.



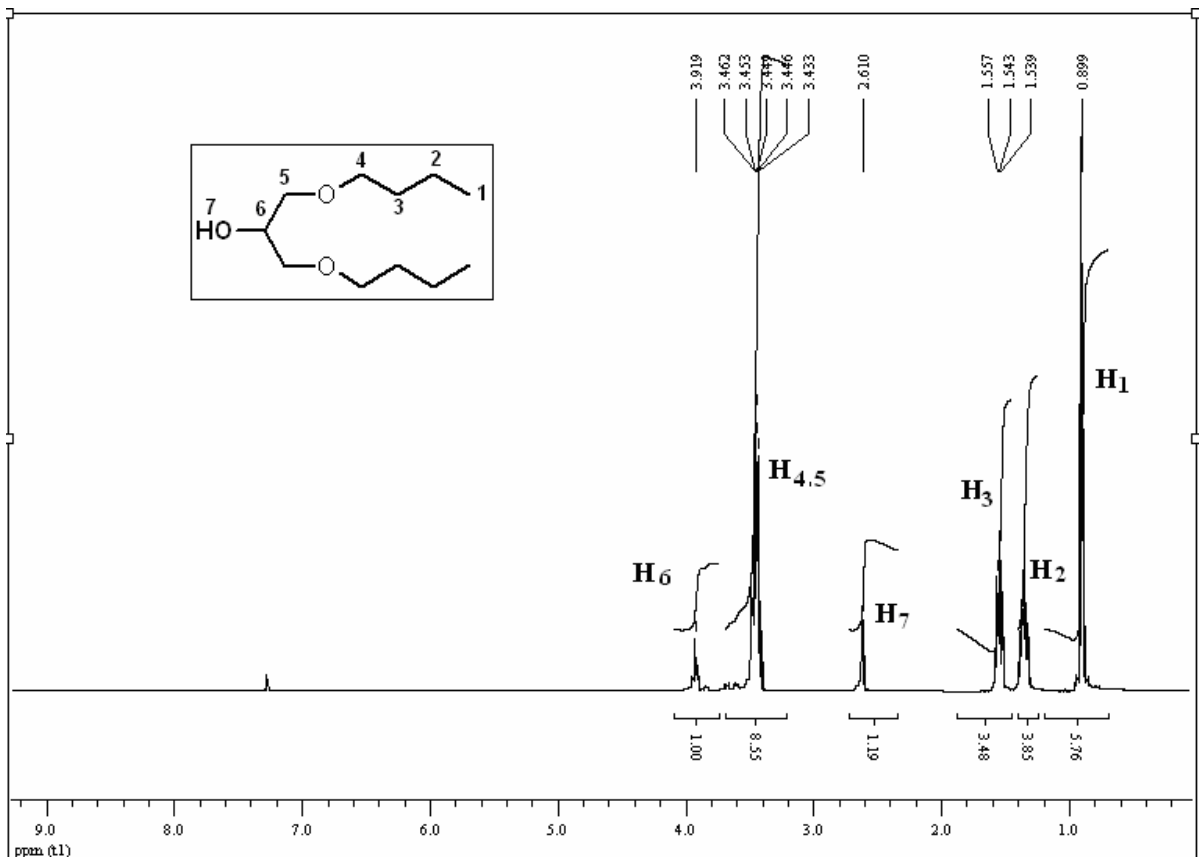
Spektrum 6.1. 3 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 3444 (OH gerilmesi), 2958-2863 (CH₂, CH₃ gerilmesi); 1378 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1114 cm⁻¹ (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.1.).



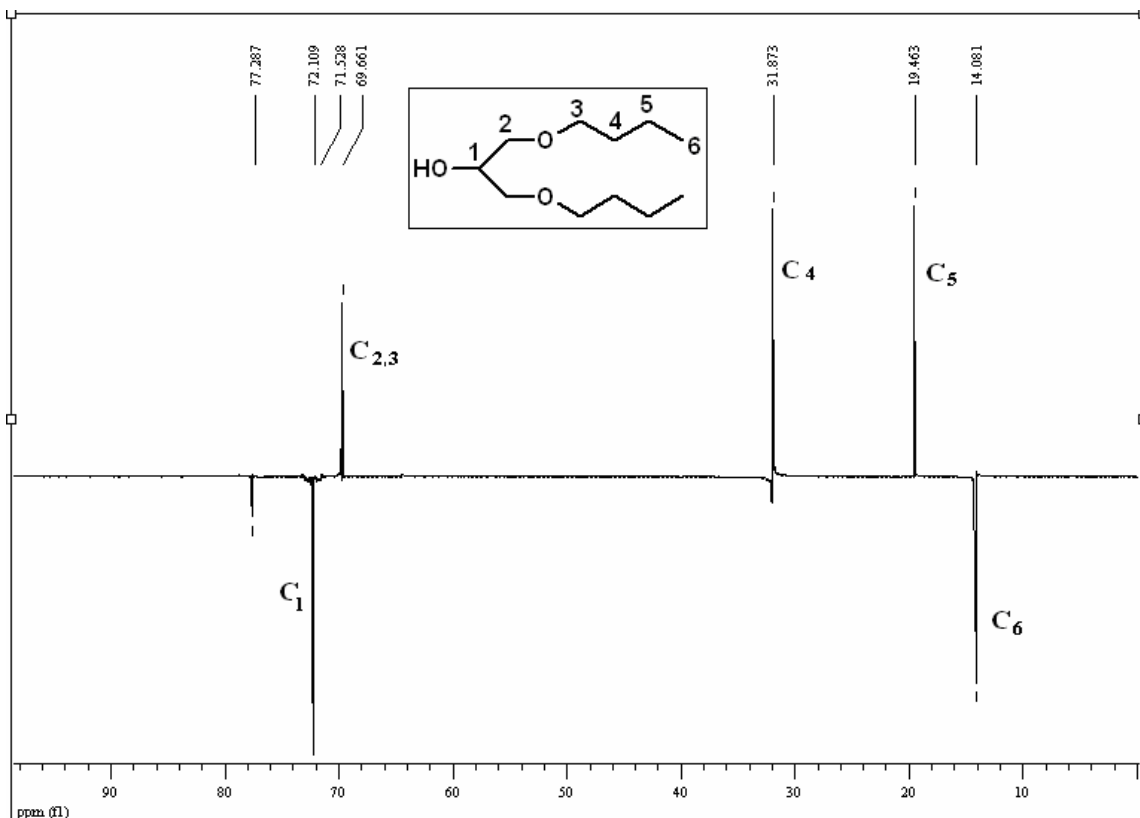
Spektrum 6.2. 3 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle spektrumu (ESI) m/z : 204.3'de [M+H]⁺ piki, 186.2.de [M-H₂O]⁺ piki; 176.2'de [M- (CH₃)₂] piki gözlenmektedir (Spektrum6.2.).



Spektrum 6.3. 3 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

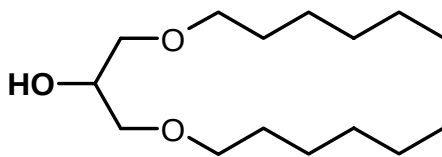
^1H -NMR Spektrumu: Spektrum: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.3.) [42,43]. 0.89 ppm'de CH_3 (H₁) protonlarına ait üçlü bir pik, 1.35 ppm'de alkil zincirindeki CH_2 protonlarına (H₂) ait beşli bir pik gözlenirken 1.54 ppm'de CH_2 (H₃) protonuna ait beşli pik, 2.87 ppm'de OH (H₇) protonuna ait tekli pik, 3.44 ppm'de CH_2 (H₄,H₅) protonlarına ait çoklu pik ve 3.92'de CH (H₆) protonuna ait beşli bir pikin bulunması ve ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması 7-hidroksi-5,9-dioksa bütıl (3) bileşiğinin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. H₄₋₅ numaralı metilen gruplarına ait protonlar benzer kimyasal kaymalara sahip olduklarından aynı bölgede çıkmıştır.



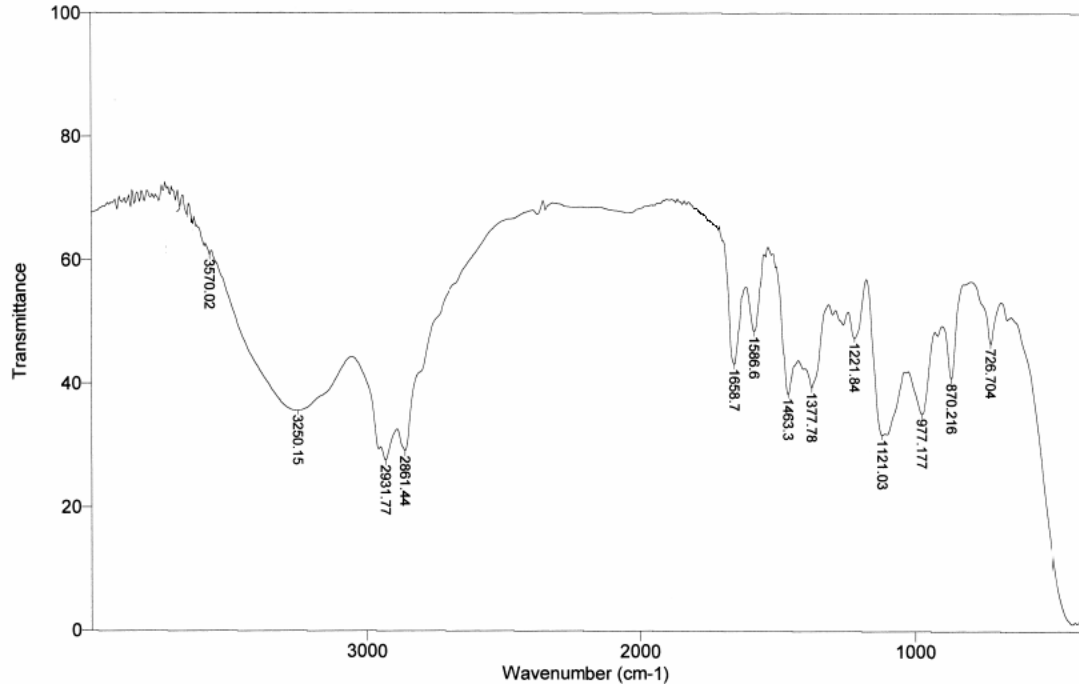
Spektrum 6.4. 3 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu

^{13}C -APT NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 ve CH karbonlarına ait pikler spektrumun altında, CH_2 ve kuarterner karbona ait pikler ise spektrumun üst kısmında yer almaktadır. Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.4.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [42,43] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.08, ppm’de CH_3 (C_6) karbonuna ait pik, 19.63 ppm’de CH_2 (C_5) karbonuna ait pik, 31.87 ppm’de CH_2 (C_4) karbonuna ait pik, 69.66 ppm’de CH_2 ($\text{C}_{2,3}$) karbonlarına ait pik, 72.10 ppm’de CH (C_1) karbonuna ait pik bulunmaktadır (Spektrum 6.4.).

6.2. 9-Hidroksi-7,11-Dioksa Hekzil (4)

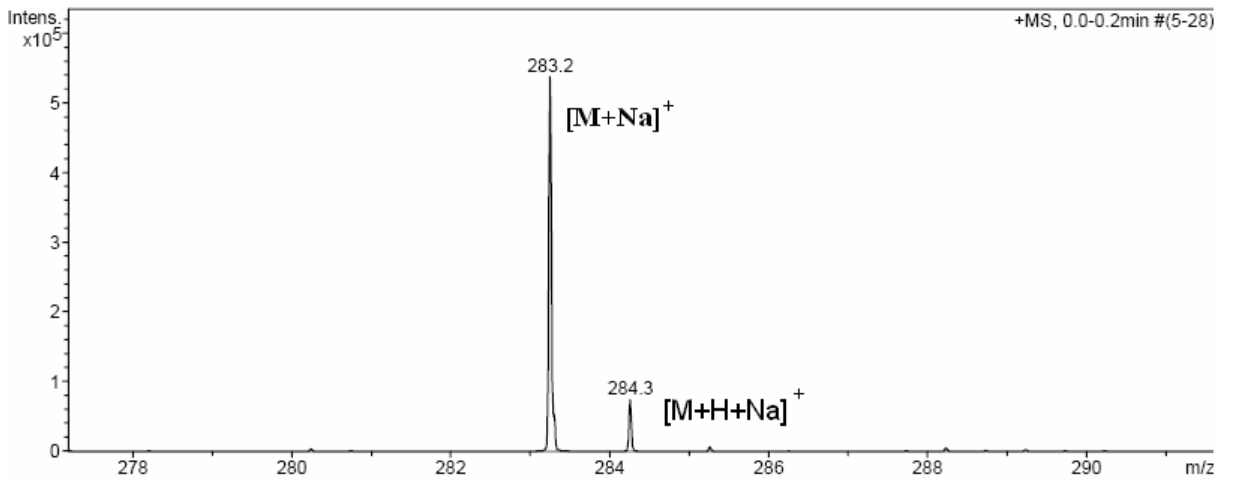


4 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



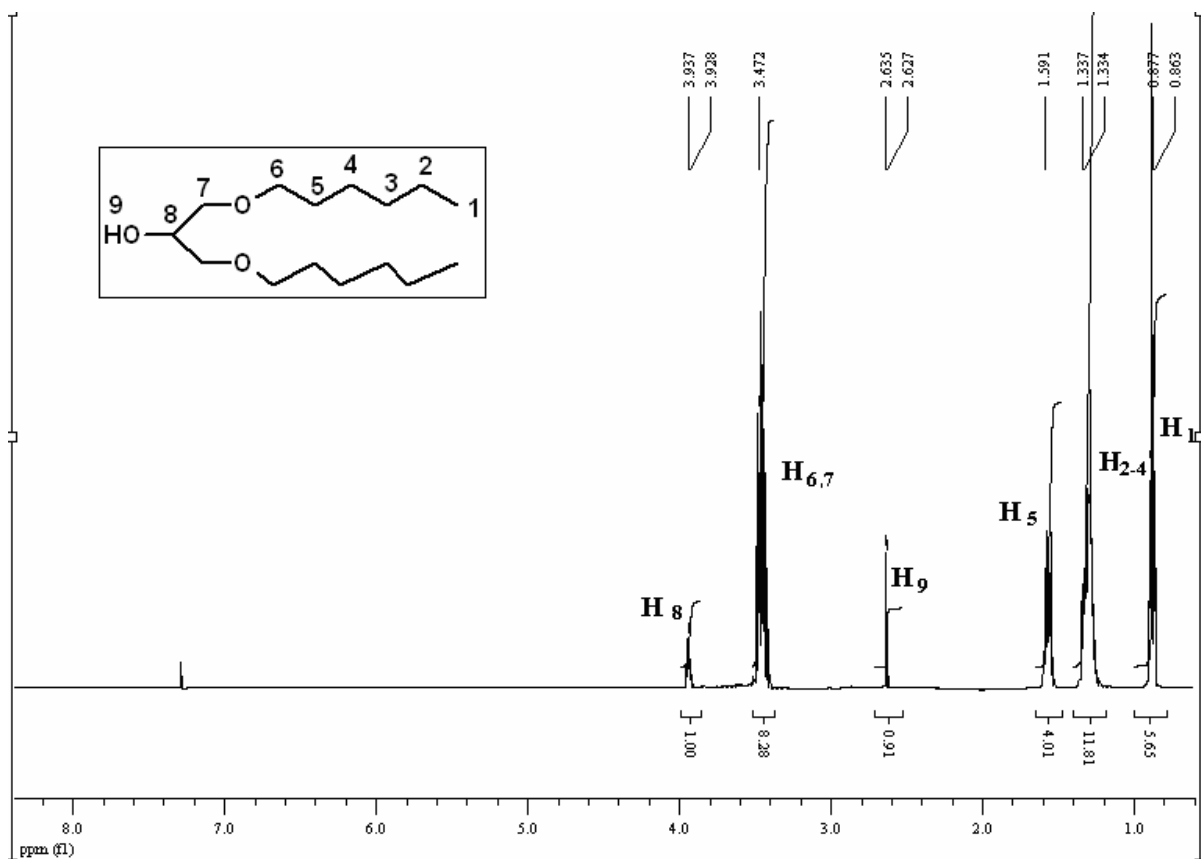
Spektrum 6.5. 4 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 3250 (OH gerilmesi), 2931-2861 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1377 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1121 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.5.).



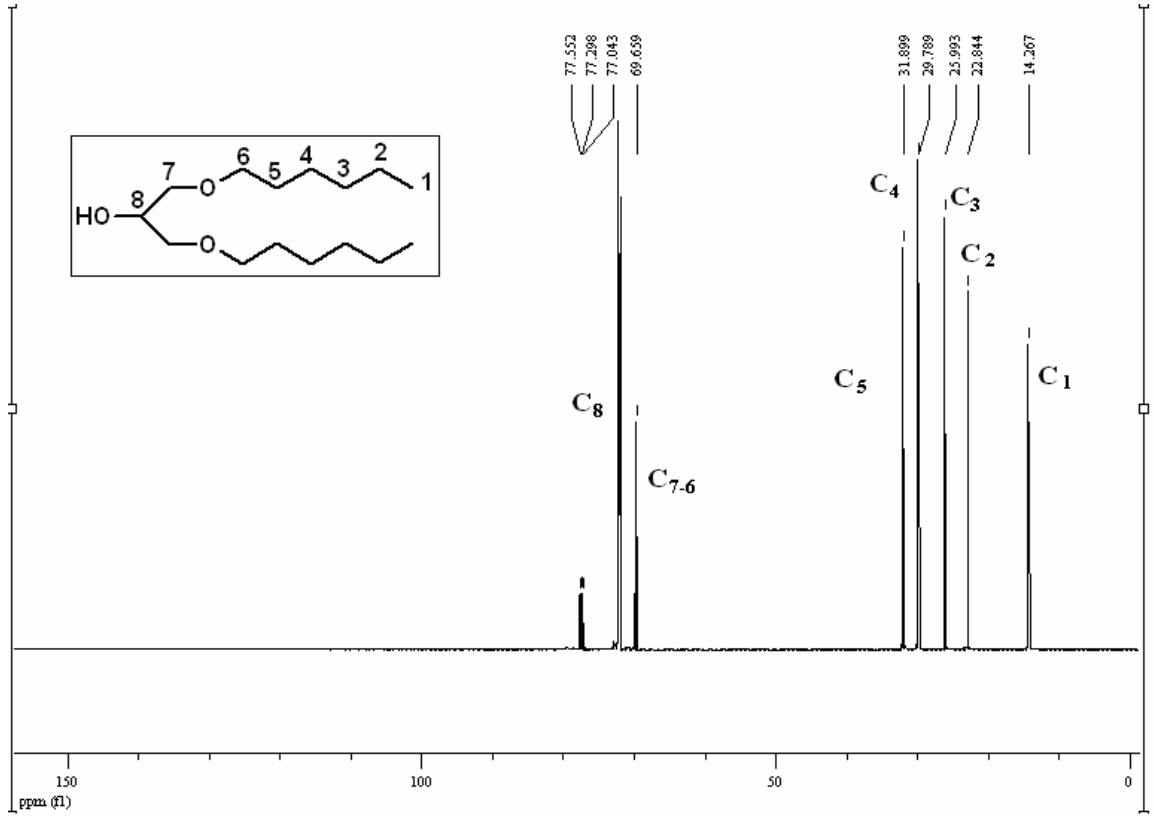
Spektrum 6.6. 4 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle spektrumu (ESI) m/z : 284.3'de $[M+H+Na]^+$ piki ve 283.2'de $[M+Na]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum 6.6.).



Spektrum 6.7. 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

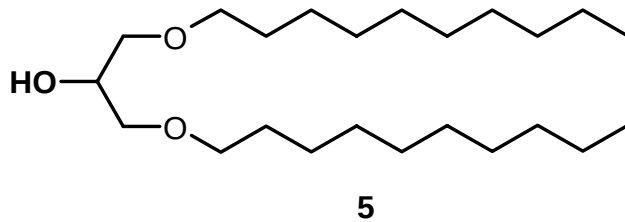
^1H -NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.7.) [42,43]. 0.86 ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü bir pik, 1.34'de alkil zincirindeki CH_2 (H_{2-4}) protonlarına ait çoklu bir pik, 1.59 ppm'de yine CH_2 (H_5) protonuna ait beşli pik, 2.63 ppm'de OH (H_9) protonuna ait tekli pik, 3.44 ppm'de CH_2 ($\text{H}_4\text{-H}_5$) protonlarına ait çoklu pik, 3.47 ppm'de CH_2 ($\text{H}_6\text{-H}_7$) protonlarına ait beşli bir pik ve 3.93 ppm'de CH (H_8) protonuna ait beşli bir pikin bulunması ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamıştır. H_2 ile H_4 ve H_6 ile H_7 protonları benzer kimyasal çevreye sahip olduklarından aynı yerlerde çıkmıştır.



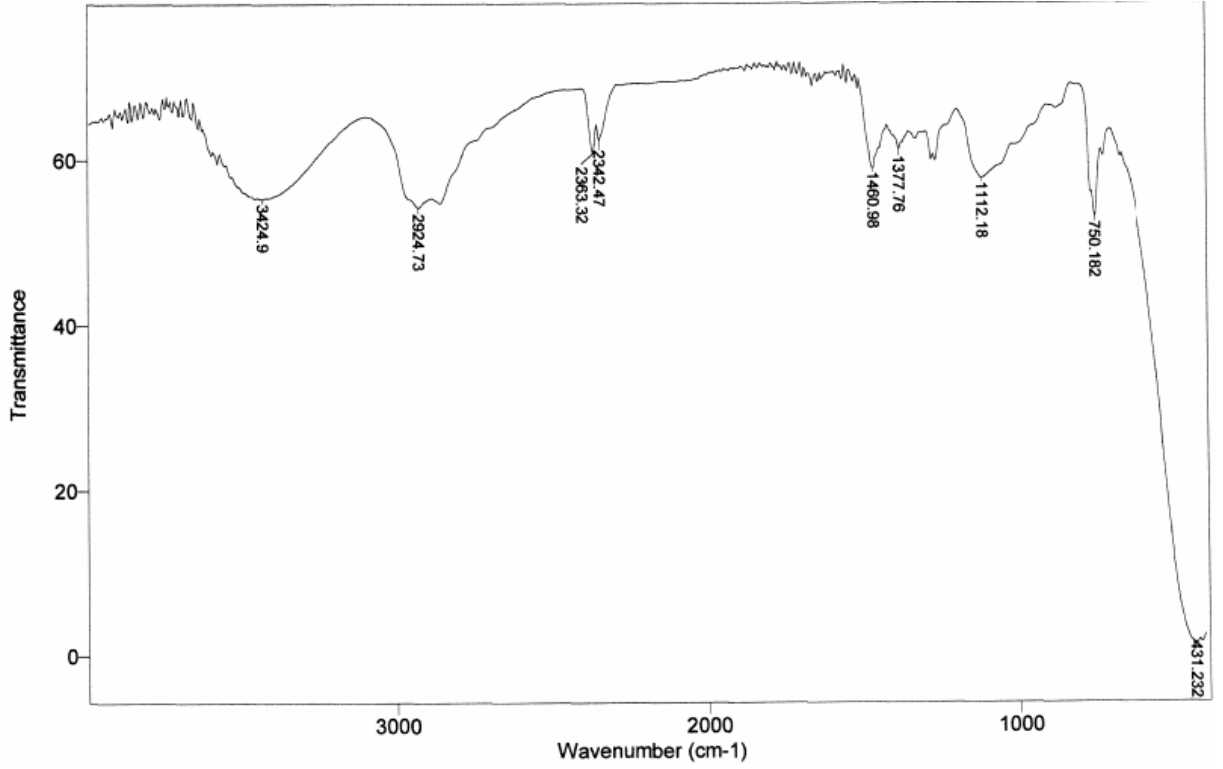
Spektrum 6.8. 4 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.8.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [42,43] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.26, ppm’de CH_3 (C_1) karbonuna ait pik, 22.84-69.65 ppm arlığında CH_2 karbonlarına ait pikler ve 77.04 ppm’de CH (C_8) karbonuna ait pik bulunmaktadır (Spektrum 6.8.).

6.3. 13-Hidroksi-11,15-Dioksa Desil (5)

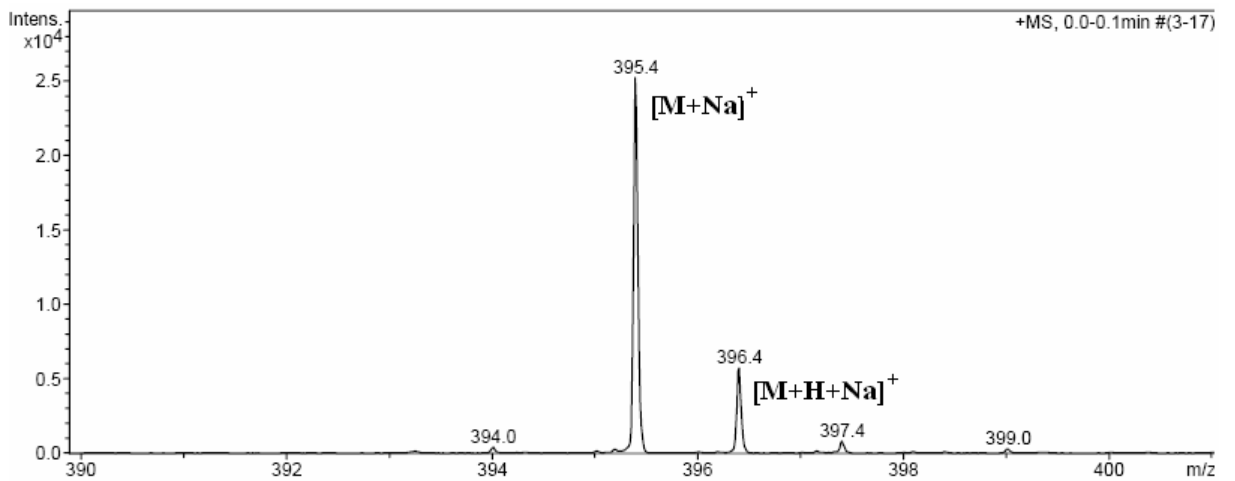


5 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



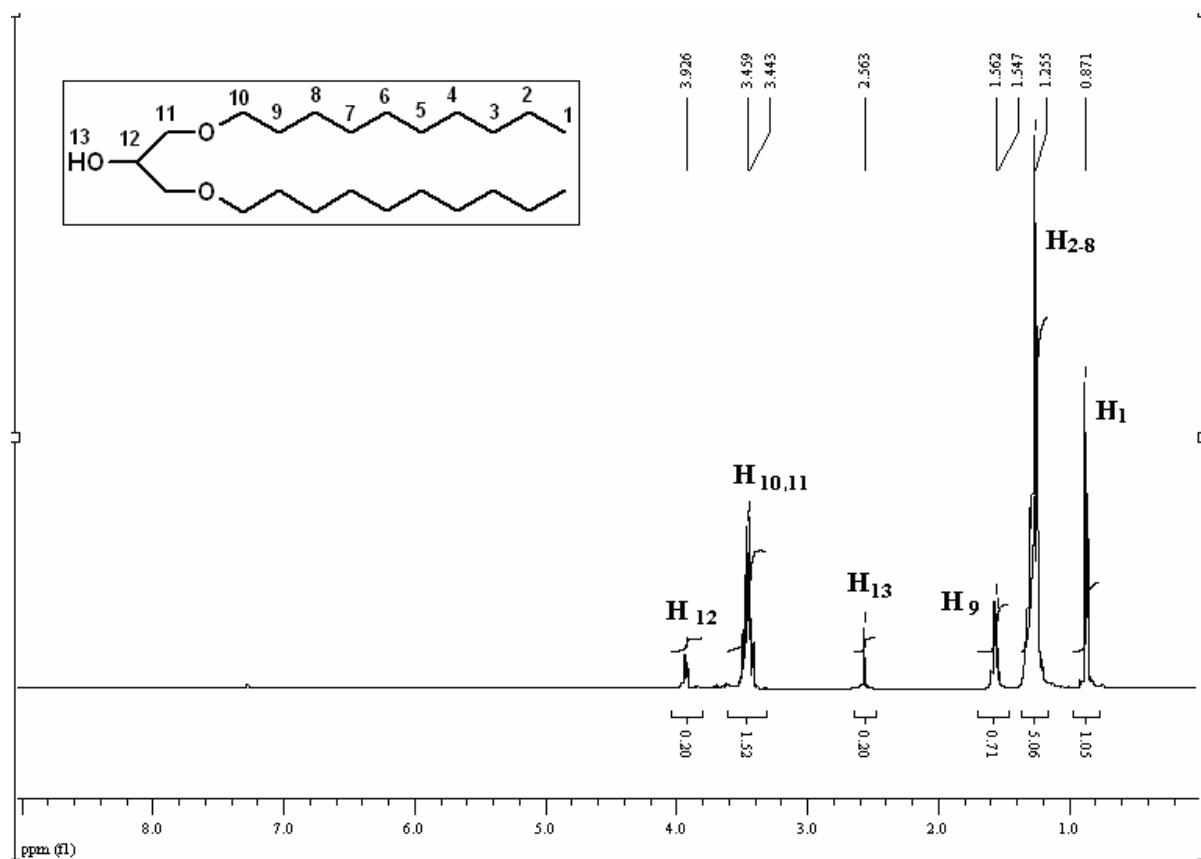
Spektrum 6.9. 5 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 3424 (OH gerilmesi), 2924-2858 (CH₂, CH₃ gerilmesi); 1377 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1112 cm⁻¹ (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.9.).



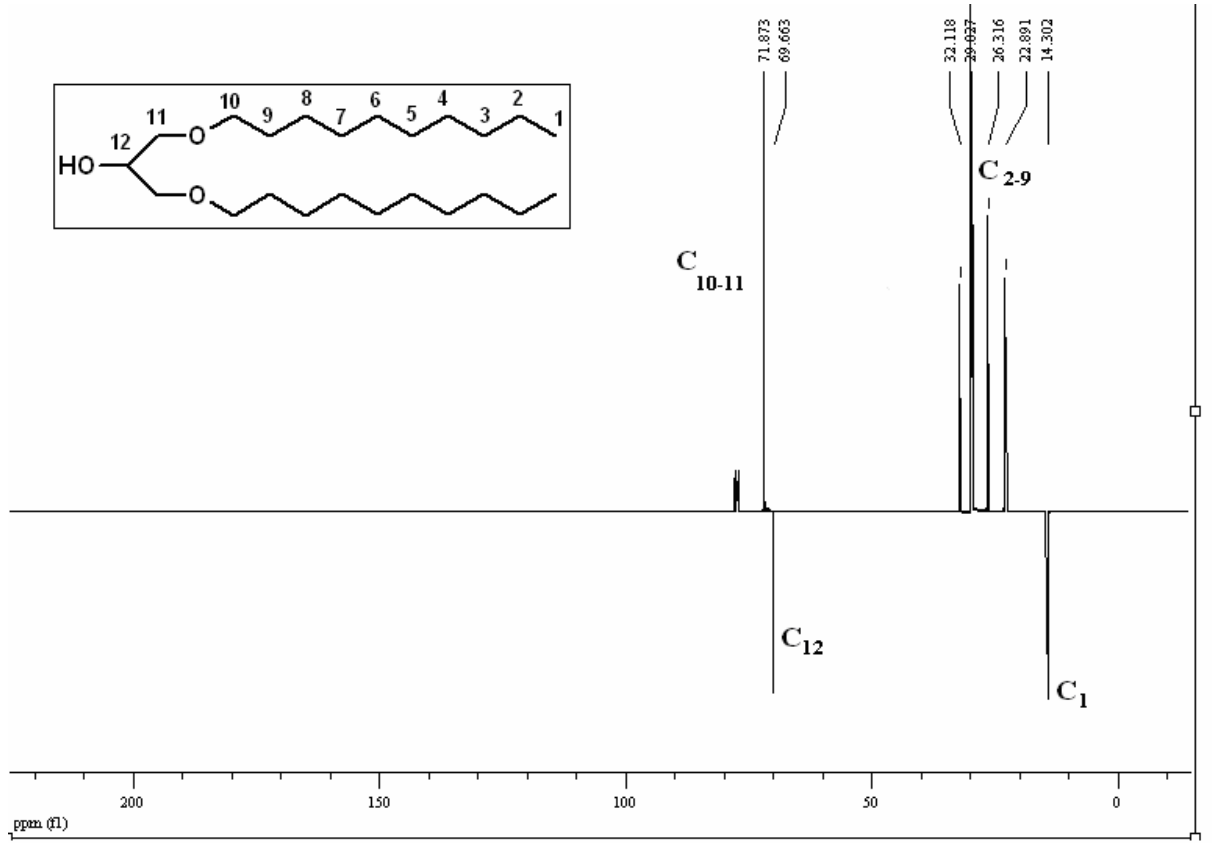
Spektrum 6.10. 5 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle spektrumu (ESI) m/z: 396.4'de [M+H+Na]⁺ piki ve 395.4'de [M+Na]⁺ piki gözlenmektedir (Spektrum 6.10.).



Spektrum 6.11. 5 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

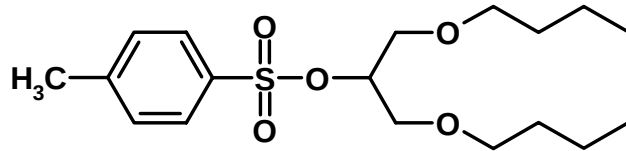
^1H -NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.11.) [42,43]. 0.87 ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü bir pik, 1.25 ppm'de alkil zincirindeki aynı kimyasal çevreye sahip CH_2 protonlarına (H_{2-8}) ait çoklu bir pik, 1.56 ppm'de gene CH_2 (H_9) protonuna ait beşli pik, 2.56'de OH (H_{13}) protonuna ait tekli pik, 3.46 ppm'de CH_2 (H_{10-11}) protonlarına ait çoklu pik ve 3.92 ppm'de CH (H_{12}) protonuna ait beşli bir pikin bulunması ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamıştır. H_{10} ve H_{11} protonları benzer kimyasal çevrelere sahip olduklarından aynı yerde çıkmıştır.



Spektrum 6.12. 5 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu

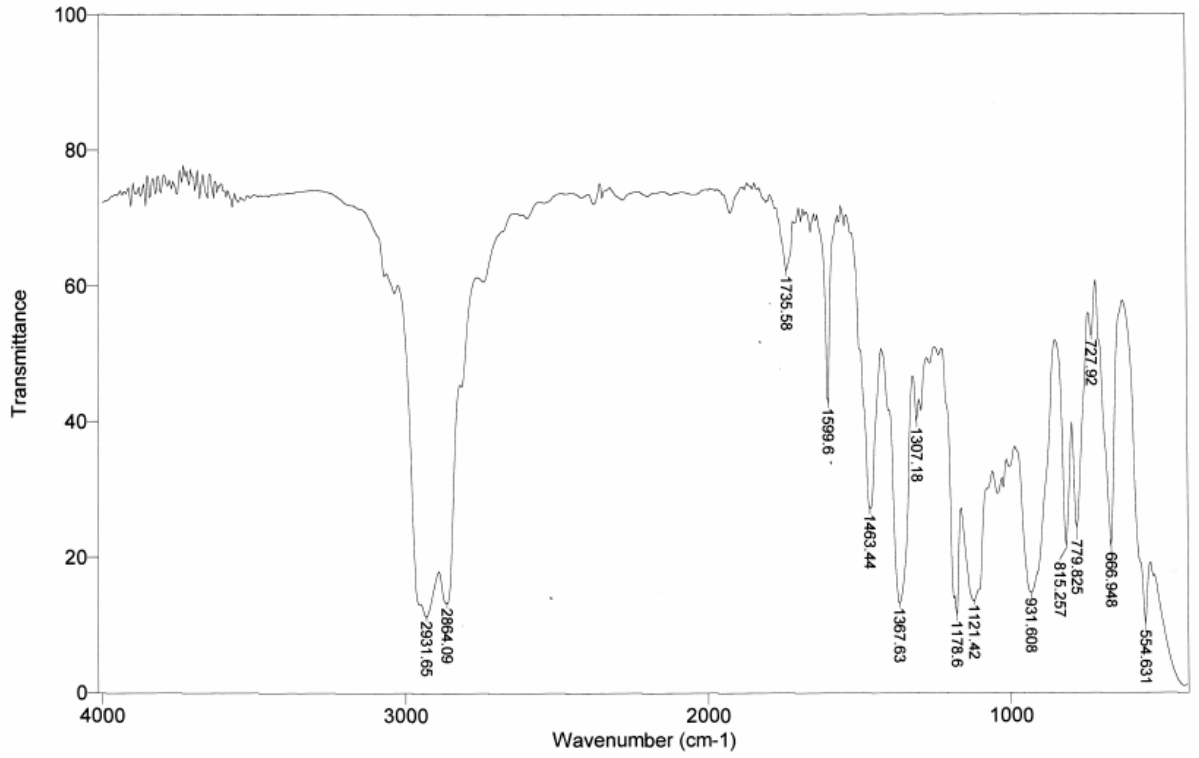
^{13}C -APT NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.12.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [42,43] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.30, ppm’de CH_3 (C_1) karbonuna ait pik, 22.89-32.11 ppm aralığında CH_2 (C_2 - C_9) karbonlarına ait pikler, 69.66 ppm’de CH (C_{12}) karbonuna ait pik ve 71.87 ppm’ de CH_2 (C_{10} , C_{11}) karbonlarına ait pik bulunmaktadır (Spektrum 6.12.).

6.4. 7-Tosiloksi-5,9-Dioksa Bütil (6)



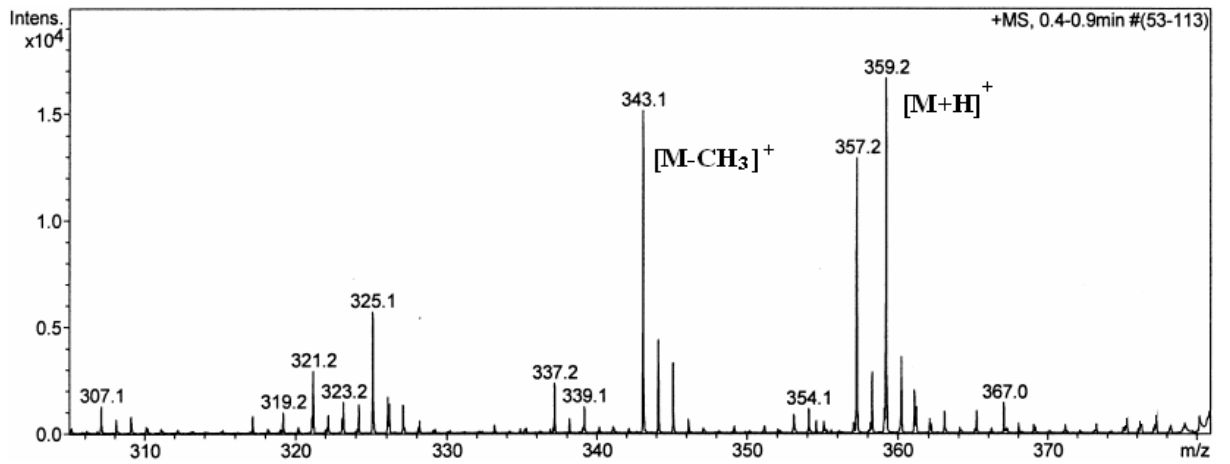
6

6 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



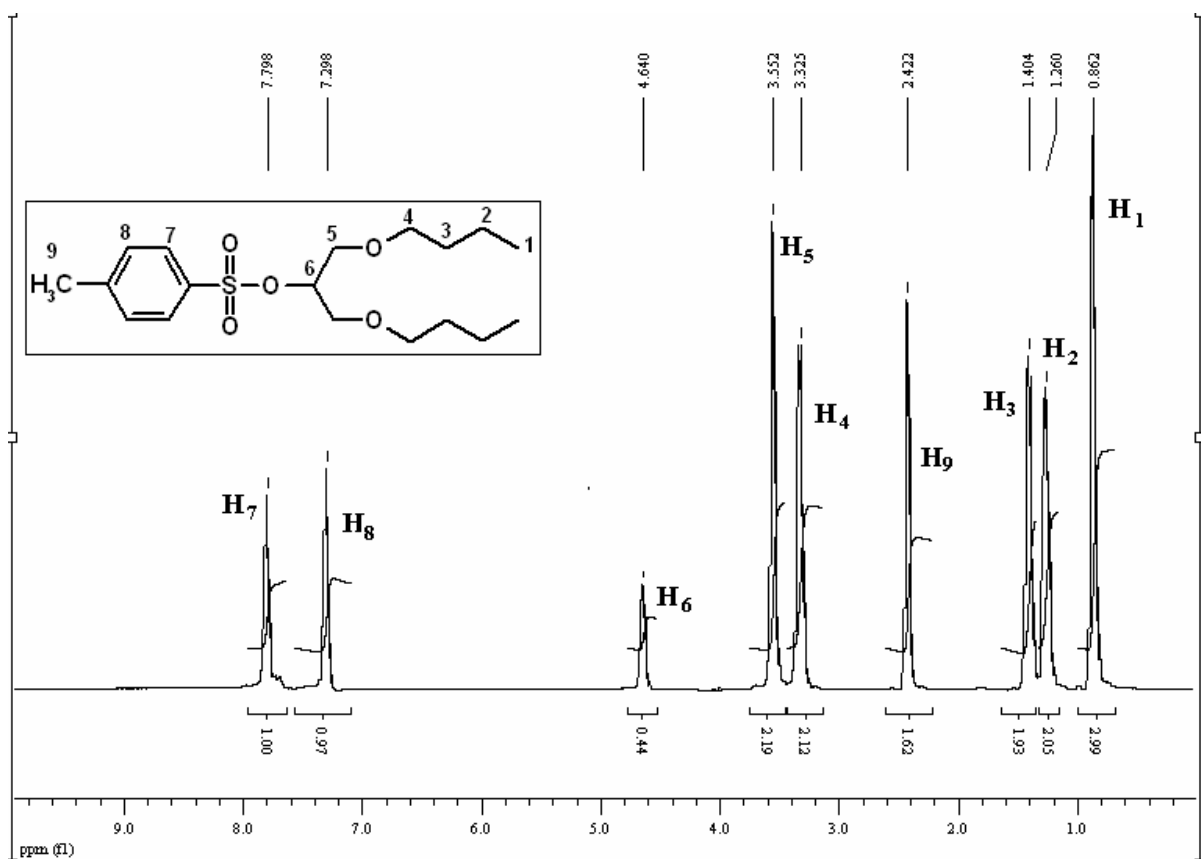
Spektrum 6.13. 6 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 2931-2864 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1367 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1178 (SO_2); 1121 (C-O-C gerilmesi); 554 cm^{-1} (C-S gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.13.).



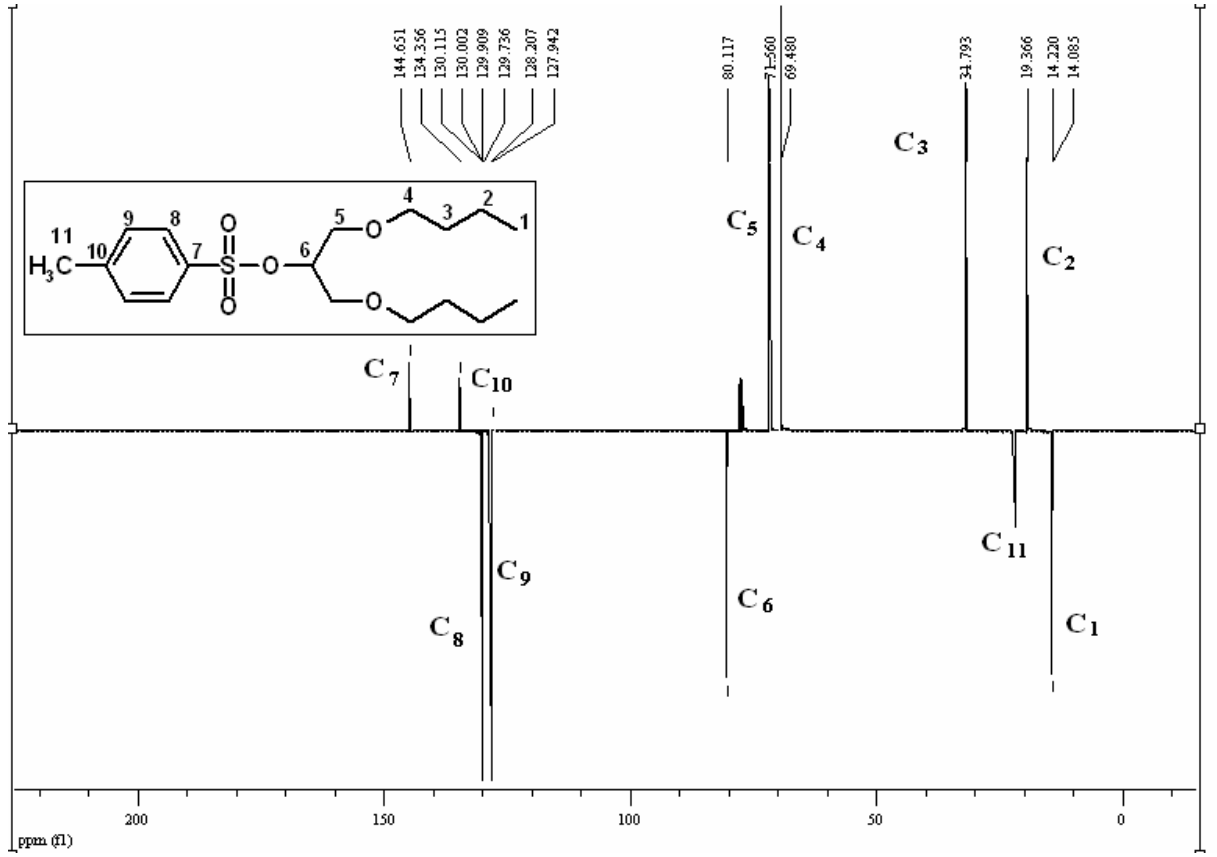
Spektrum 6.14. 6 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle spektrumu (ESI) m/z : 359.2.'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki ve 343.1de $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ piki gözlenmektedir(Spektrum6.14.).



Spektrum 6.15. 6 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

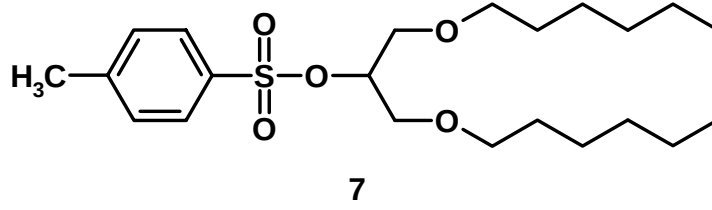
^1H -NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.15) [42,43]. 0.86 ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü ve diğer CH_3 (H_9) grubuna ait pik ise metil grubunun benzen grubuna bağlı olmasından dolayı daha düşük alanda 2.42 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH_2 protonlarına (H_2 , H_3 , H_4 ve H_5) ait pikler sırasıyla 1.26, 1.40, 3.32, 3.55 ppm'de ve CH (H_6) protonuna ait pikse 4.64 ppm'de beşli bir pik gözlenmiştir. 7.29 ve 7.79 ppm'de ArCH protonlarına ait iki tane ikili piklerin bulunması ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamaktadır.



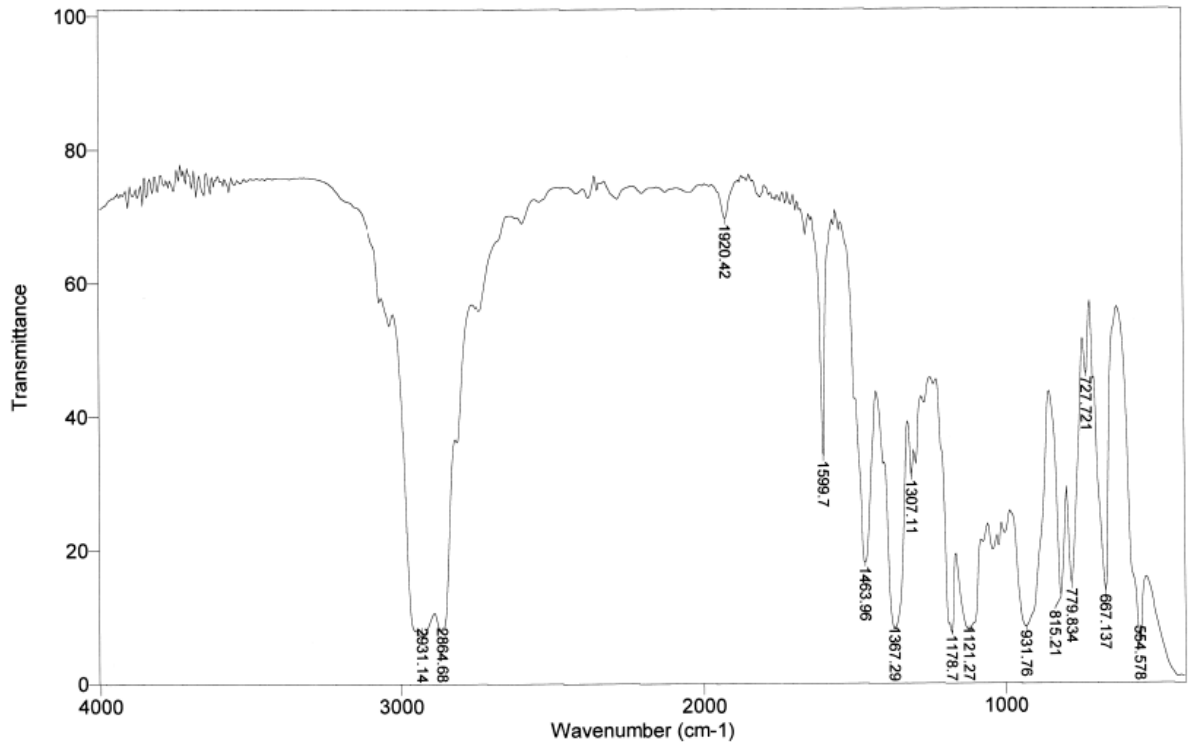
Spektrum 6.16. 6 Numaralı Bileşiğine Ait ¹³C APT- NMR Spektrumu

¹³C-ATP NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹³C APT NMR spektrumu (Spektrum 6.16.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [42,43] dikkate alınarak yorumlanmıştır. ¹³C APT-NMR spektrumunda CH₃ ve CH karbonlarına ait pikler spektrumun altında, CH₂ ve kuaternar karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında yer almaktadır. 14.22 ppm’de CH₃ (C₁) ve 20.01 ppm’de CH₃ (C₁₁) karbonuna ait pik, 19.36 ppm’de CH₂ (C₂) karbonuna ait pik, 34.79 ppm’de CH₂ (C₃) karbonuna ait pik, 69.43 ppm’de CH₂ (C₄) karbonlarına ait pik, 71.56 ppm’de CH₂ (C₅) karbonlarına ait pik, 80.11 ppm’de CH (C₆) karbonuna ait pik bulunmaktadır. Ayrıca 127.94 ve 128.20 ppm’de aromatik CH’lara ait pikler, gene 134.36 ve 144.65 ppm’de ise kuaterner karbonlara ait pikler gözlenmektedir. (Spektrum 6.16.).

6.5. 9-Tosiloksi-7,11-Dioksa Hekzil (7)

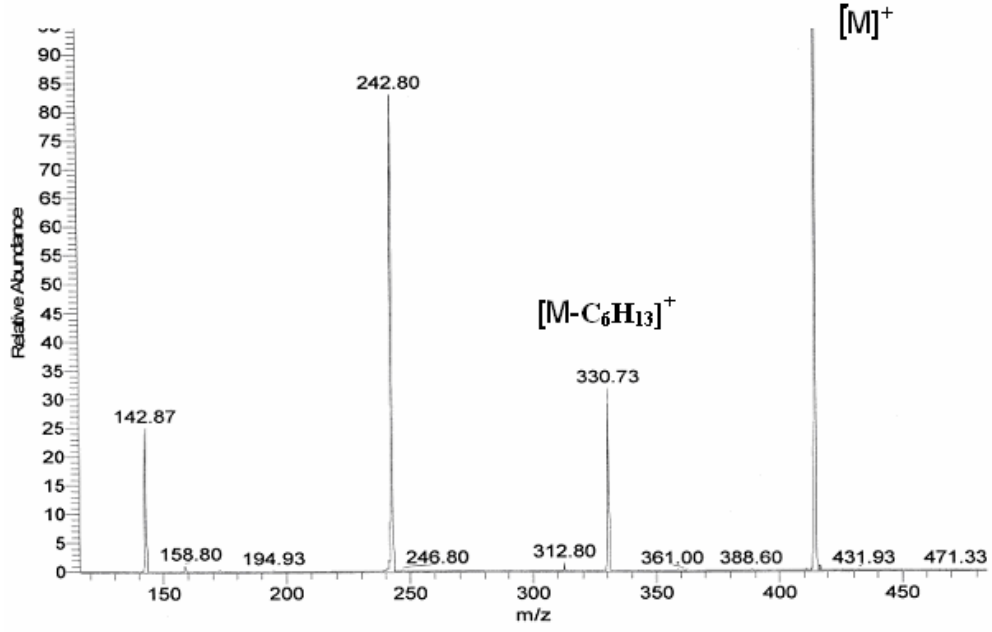


7 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



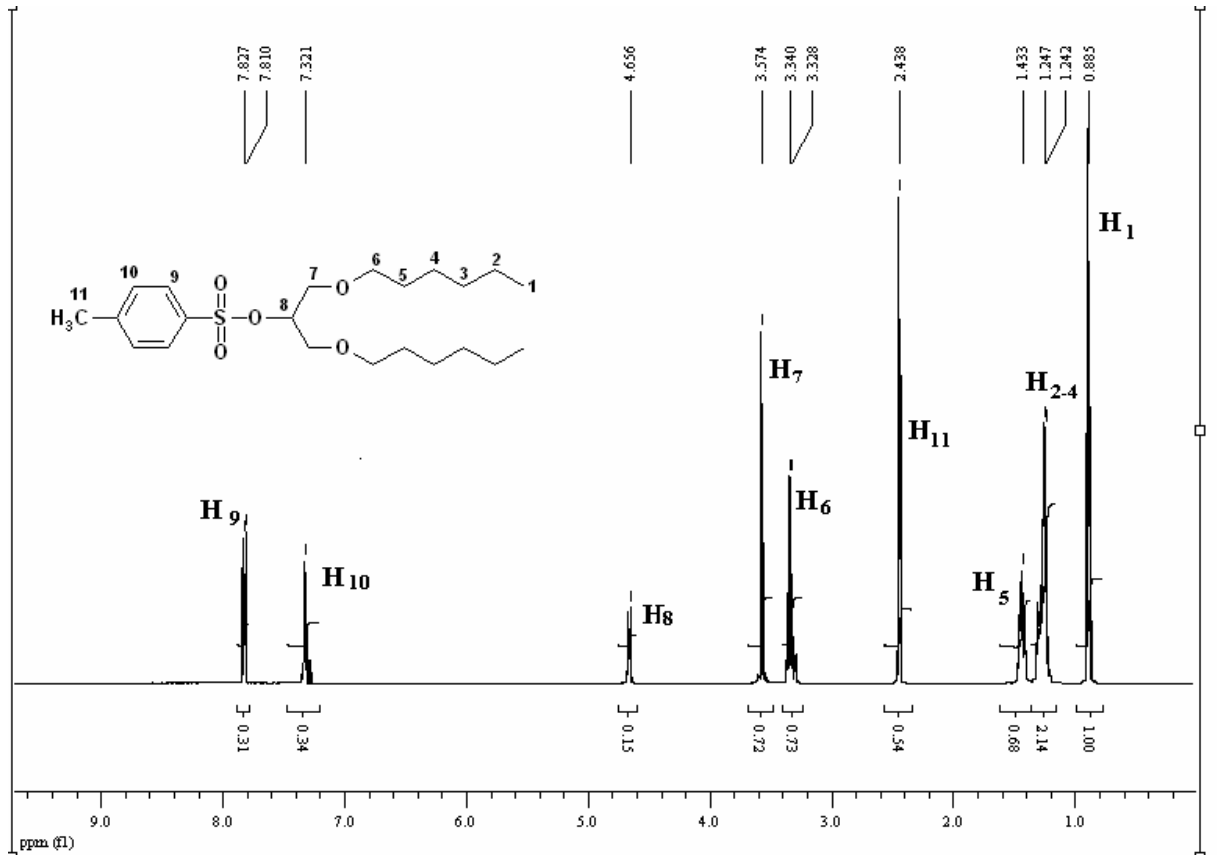
Spektrum 6.17. 7 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 2931-2884 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1367 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1178 (SO_2); 1121 (C-O-C gerilmesi); 554 cm^{-1} (C-S gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.17.).



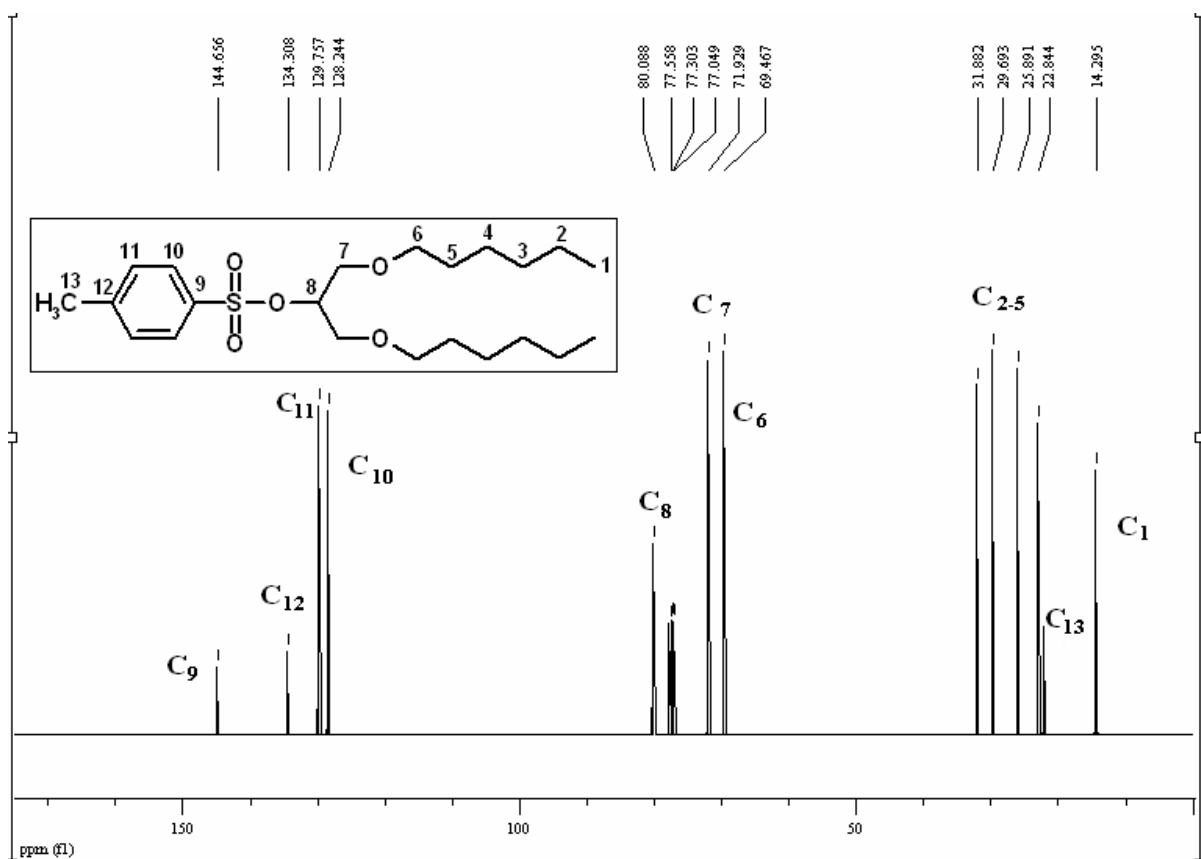
Spektrum 6.18 7 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle spektrumu (ESI) m/z : 414.80'de [M]⁺ piki ve 330.73de [M-C₆H₁₃]⁺ piki gözlenmektedir (Spektrum6.18.).



Spektrum 6.19. 7 Numaralı Bileşiğe Ait ¹H-NMR Spektrumu

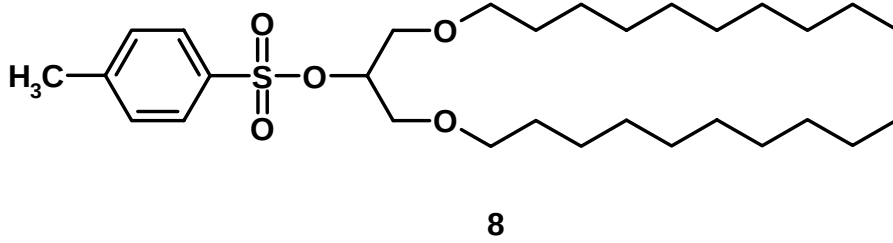
¹H-NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.19 [42,43]. 0.88 ppm’de CH₃ (H₁) protonlarına ait üçlü ve diğer CH₃ (H₁₁) grubuna ait pik ise metil grubunun benzen grubuna bağlı olmasından dolayı daha düşük alanda 2.44 ppm’de tekli pik olarak gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH₂ protonlarına (H₂, H₃, H₄, H₅, H₆ ve H₇) ait pikler 1.44- 3.57 ppm aralığında ve CH (H₈) protonuna ait pikse 4.65 ppm’de gözlenmiştir. 7.32 ve 7.82 ppm’de ArCH protonlarına ait iki tane ikili piklerin bulunması ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarının uygun olması yapıyı doğrulamıştır.



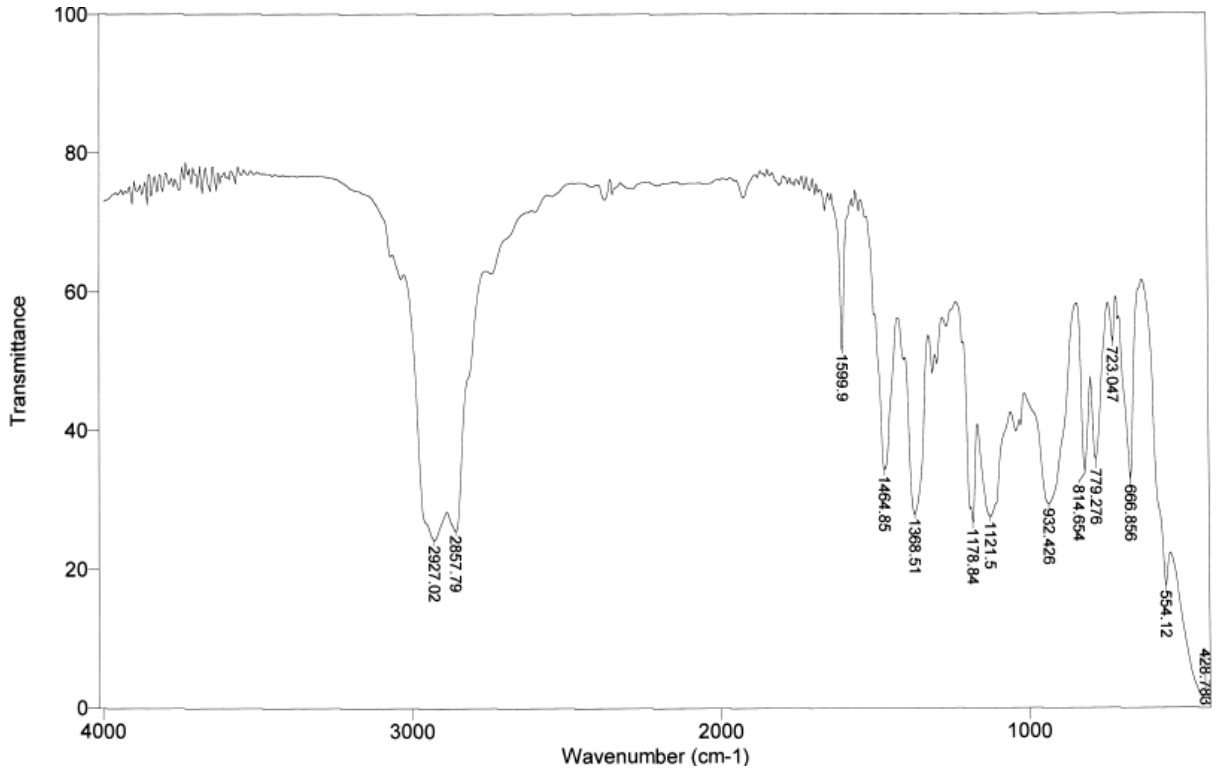
Spektrum 6.20. 7 Numaralı Bileşiğıne Ait ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu : Bu bileşiğın CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.20.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değeriendirmeler [42,43] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.29 ppm'de CH_3 (C_1) ve 22.84 ppm'de CH_3 (C_{13}) karbonuna ait pik, 22.96-71.92 ppm aralığında CH_2 (C_{2-7}) karbonlarına ait pikler, 80.08 ppm'de CH (C_8) karbonuna ait pik bulunmaktadır. Ayrıca 128.24 ve 129.74 ppm'de aromatik CH 'lara ait pikler gene 134.30 ve 144.65 ppm'de ise kuaterner karbonlara ait pikler gözlenmektedir. (Spektrum 6.20.).

6.6. 13-Tosiloksi-11,15-Dioksa Desil (8)

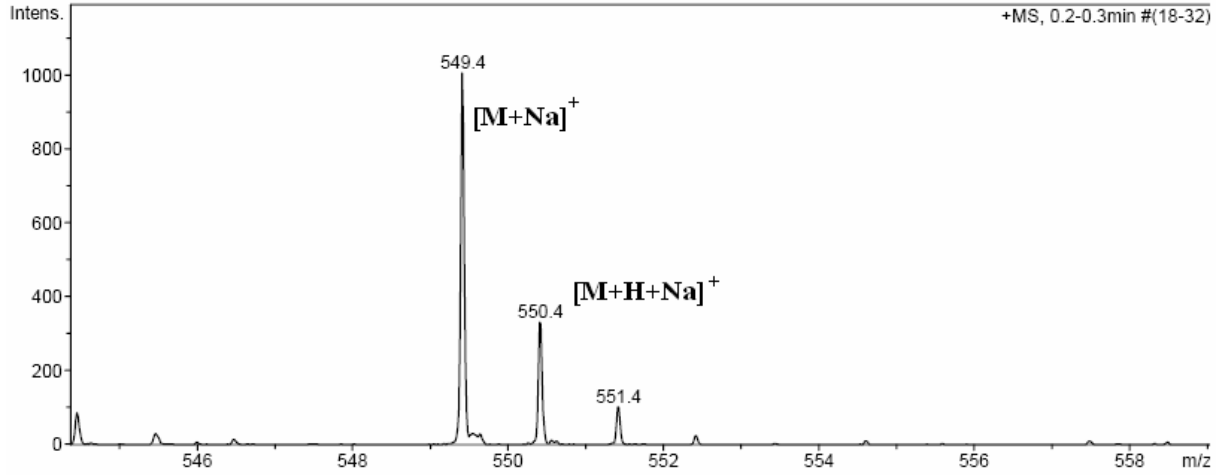


8 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



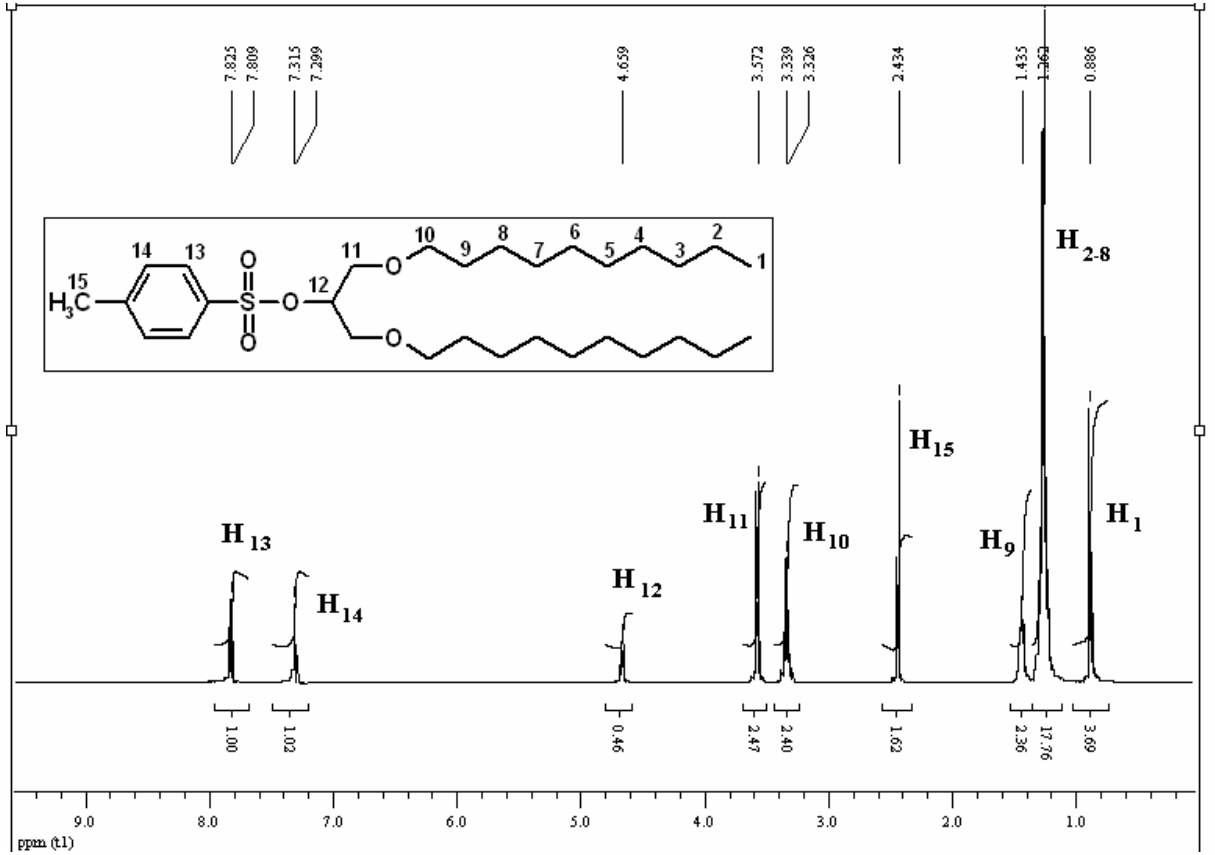
Spektrum 6.21. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 2927-2857 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1368 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1178 (SO_2); 1121 (C-O-C gerilmesi); 554 cm^{-1} (C-S gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.21).



Spektrum 6.22 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

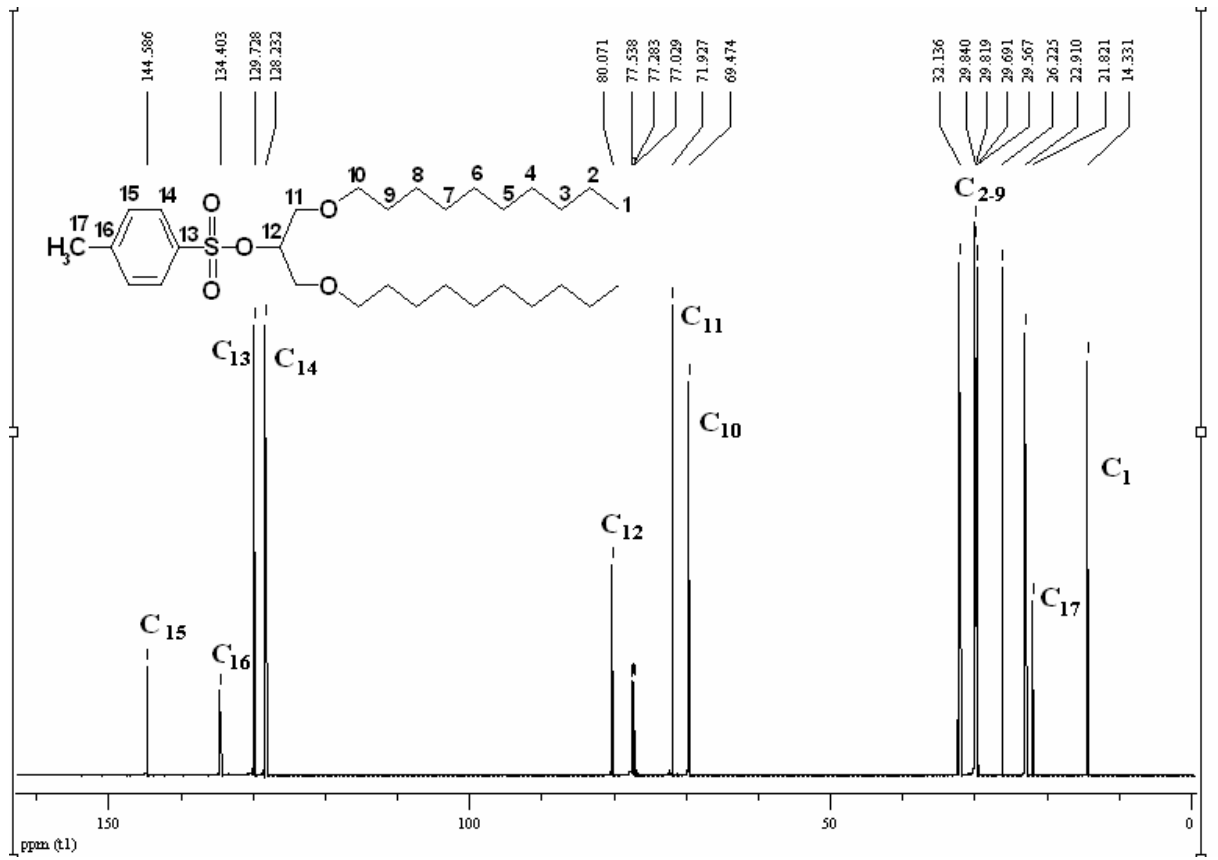
Kütle spektrumu (ESI) m/z : 550.40'de $[M+H+Na]^+$ piki ve 549.40'de $[M+Na]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum6.22.).



Spektrum 6.23. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.23.) [42,43]. 0.88

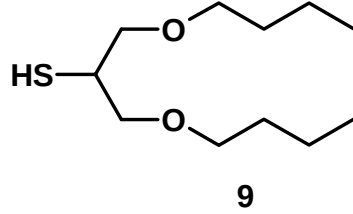
ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü ve diğer CH_3 (H_{15}) grubuna ait pik ise metil grubunun benzen grubuna bağlı olmasından dolayı 2.43 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH_2 protonlarına (H_2 - H_8) ait pikler çoklu bir pik olarak 1.36 ppm'de, H_9 protonuna ait pik beşli bir pik olarak 1.43 ppm'de, aromatik halkaya yakın olan metilen gruplarına ait protonlar ($\text{H}_9, \text{H}_{10}, \text{H}_{11}$) ise beklenildiği gibi daha düşük alanda çıkmışlardır (sırasıyla 3.33 ve 3.34 ppm) ve CH (H_{12}) protonuna ait pikse 4.64 ppm'de gözlenmiştir. 7.31 ve 7.82 ppm'de ArCH protonlarına ait iki tane ikili pikin bulunması ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamıştır.



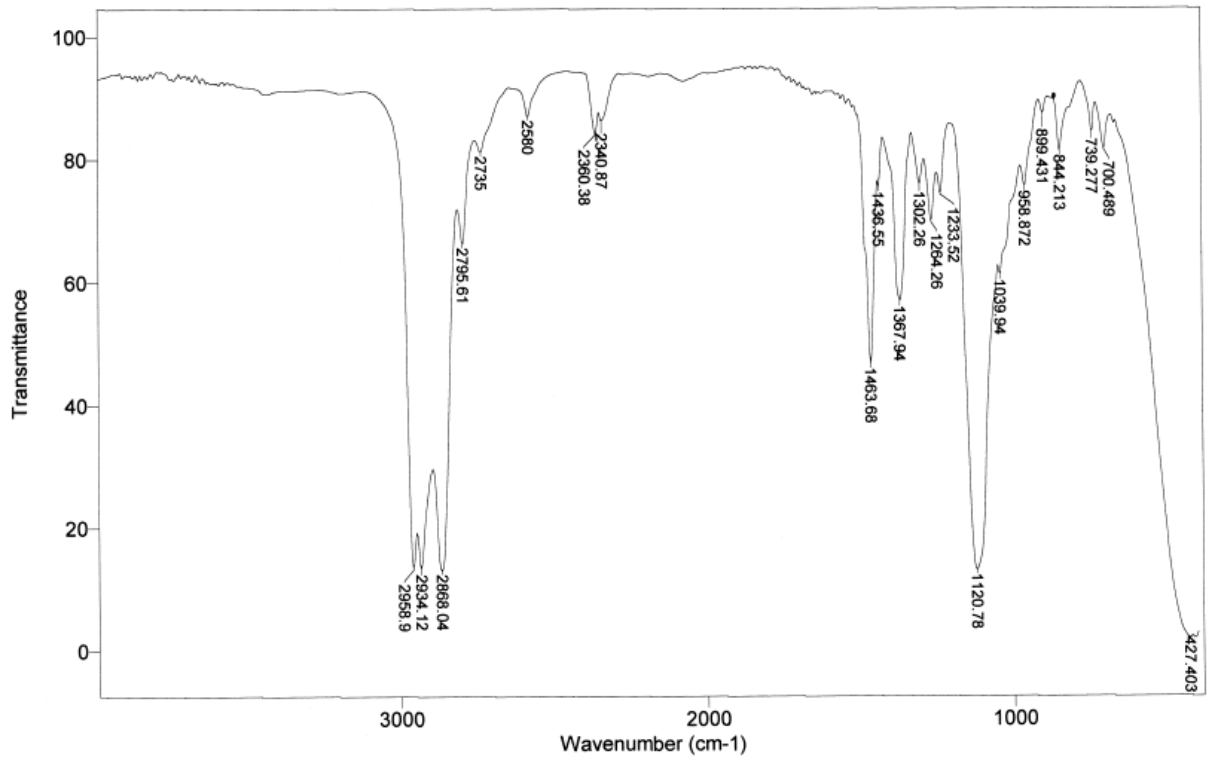
Spektrum 6.24. 8 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C NMR Spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.24.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [42,43] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.33 ppm'de CH_3 (C_1) ve 21.82 ppm'de CH_3 (C_{17}) karbonuna ait pik, 22.91-71.92 ppm aralığında CH_2 (C_{2-11}) karbonlarına ait pikler, 80.58 ppm'de CH (C_{12}) karbonuna ait pik bulunmaktadır. Ayrıca 128.23 ve 129.72 ppm'de aromatik CH 'lara ait pikler gene 134.40 ve 144.58 ppm'de ise kuaterner karbonlara ait pikler gözlenmektedir. (Spektrum 6.24.).

6.7. 7-Tiyol-5,9-Dioksa Bütil (9)

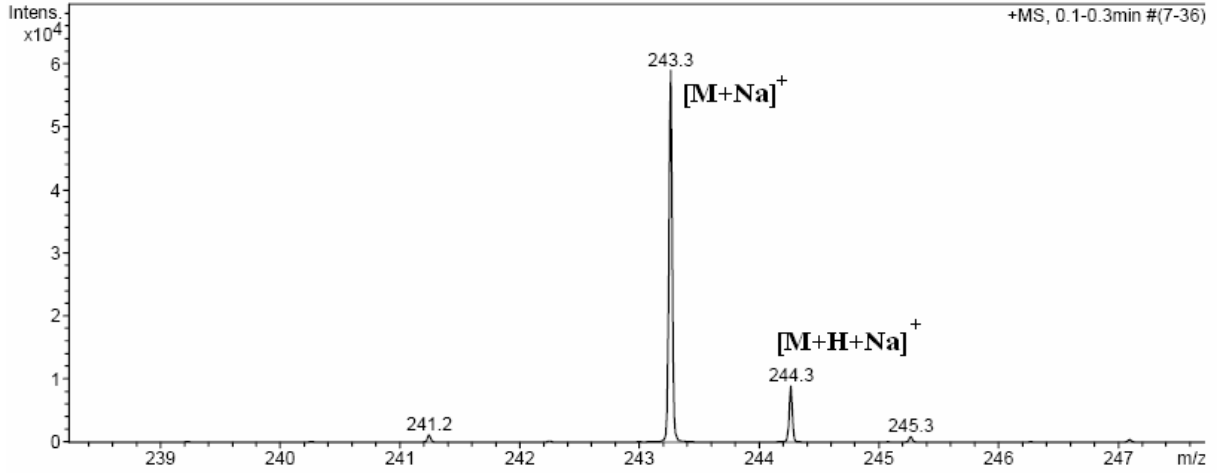


9 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



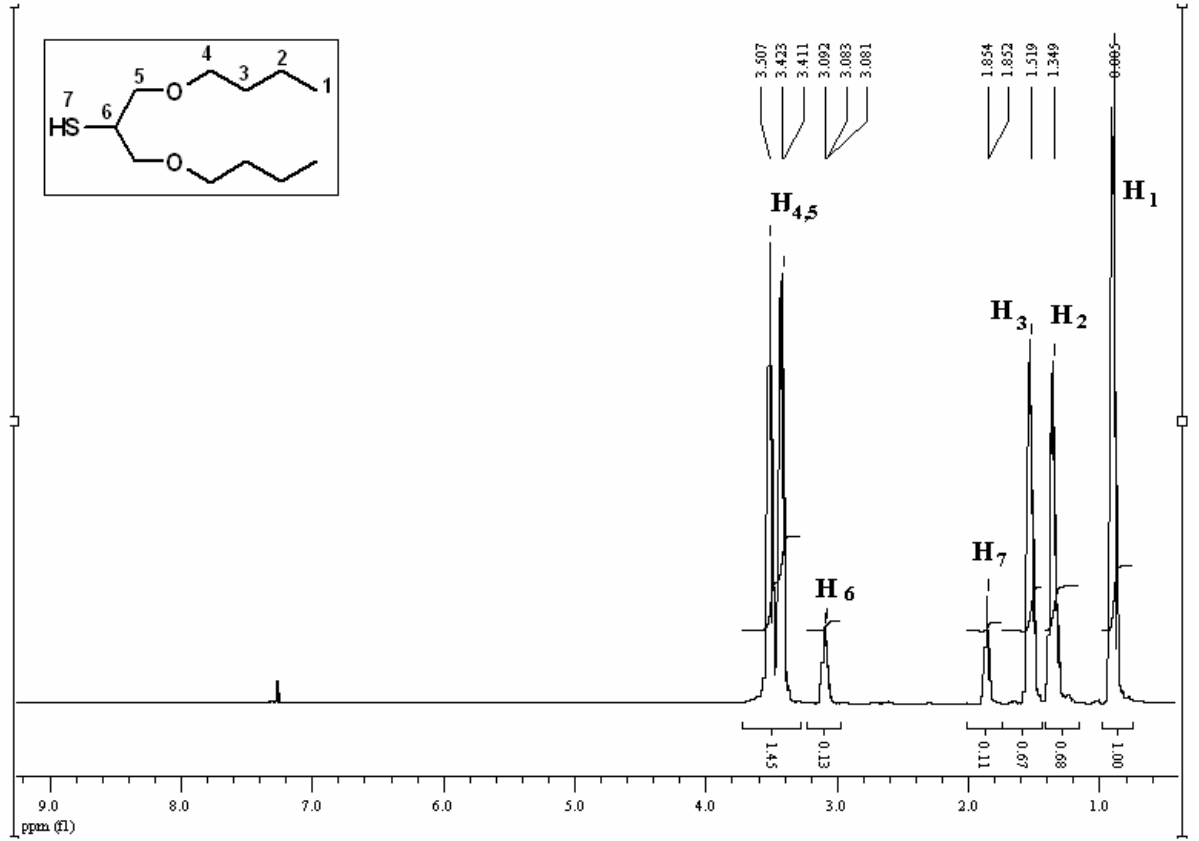
Spektrum 6.25. 9 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 2958-2868 (CH₂, CH₃ gerilmesi); 2580 (S-H gerilmesi); 1367 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1120 cm⁻¹ (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.25).



Spektrum 6.26 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

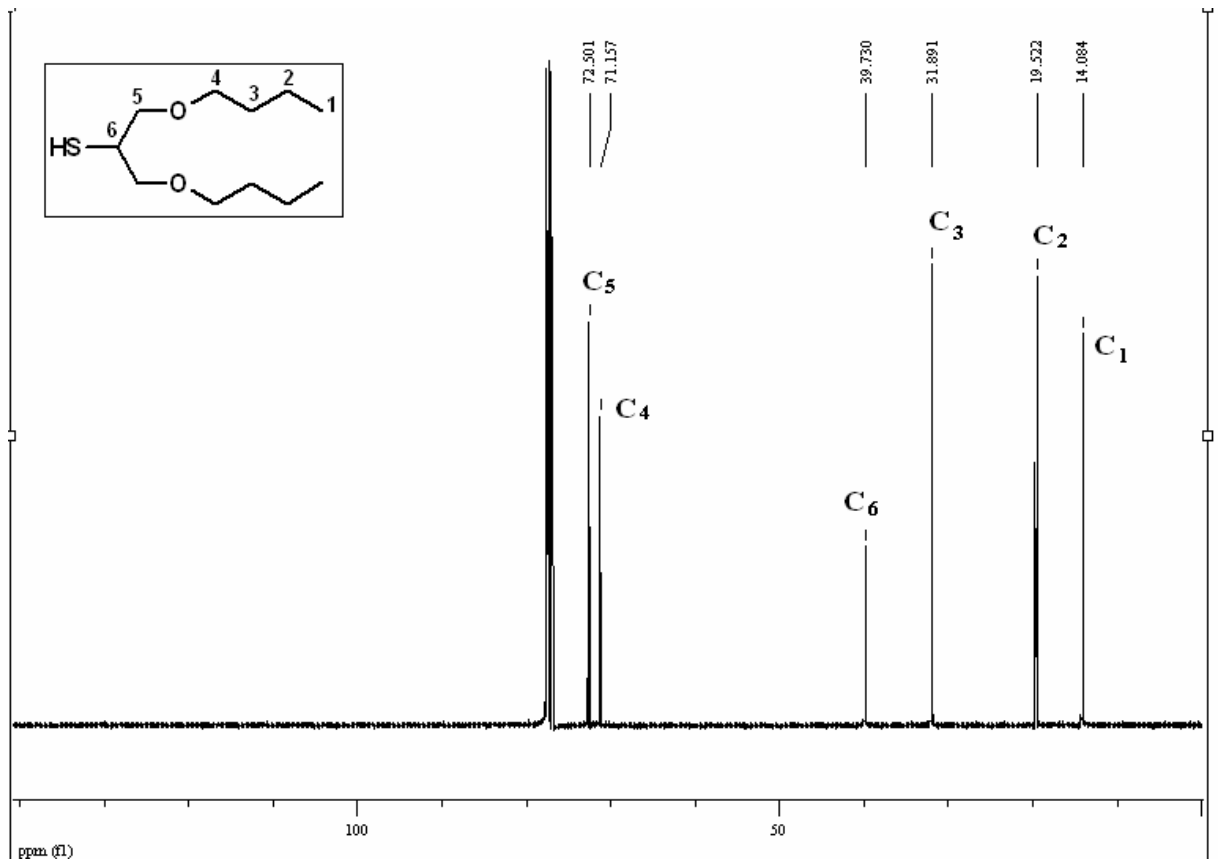
Kütle spektrumu (ESI) m/z : 244.30'de $[M+H+Na]^+$ piki ve 243.30'de $[M+Na]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum6.26.).



Spektrum 6.27. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki

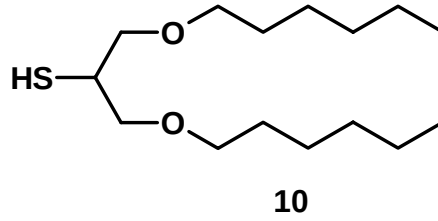
değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.27) [42,43]. 0.88 ppm'de CH₃ (H₁) protonlarına ait üçlü pik gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH₂ protonlarına (H₂,H₃) ait pikler sırasıyla 1.35 ve 1.52 ppm'de ve SH protonuna (H₇) ait tekli pik ise 1.84 ppm'de gözlenmiştir. CH (H₆) protonu elektropozitif olan SH grubuna komşu olduğu için bu bileşiğinin alkol ve tosil türevlerinin ¹H-NMR'larına göre daha yüksek alanda 3.09 ppm'de gözlenmiştir. 3.42 ppm'de CH₂ (H_{4,5}) protonlarına ait pikler gözlenmiştir. Piklerin sayıları ve sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamıştır.



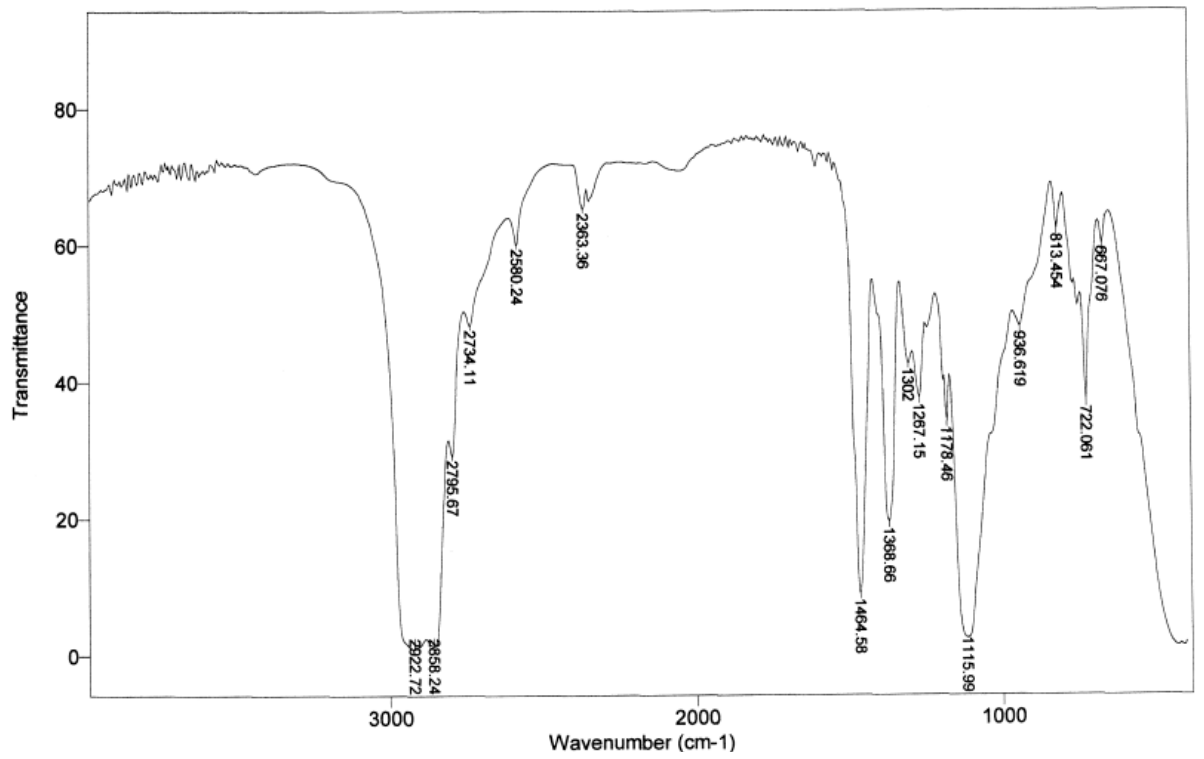
Spektrum 6.28. 9 Numaralı Bileşiğine Ait ¹³C - NMR Spektrumu

¹³C-NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹³C- NMR spektrumu (Spektrum 6.28.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [42,43] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.08 ppm'de CH₃ (C₁), 19.52 ppm'de CH₂ (C₂) karbonuna ait pik, 31.89 ppm'de CH₂ (C₃) karbonuna ait pik ve 39.73 ppm'de CH (C₆) karbonuna ait pik gözlenmiştir. Oksijene komşu CH₂ karbonları (C_{4,5}) da beklenildiği gibi diğer CH₂ karbonlarına göre daha düşük alanda sırasıyla 71.15 ve 72.50 ppm'de gözlenmiştir (Spektrum 6.28.).

6.8. 9-Tiyol-7,11-Dioksa Hekzil (10)

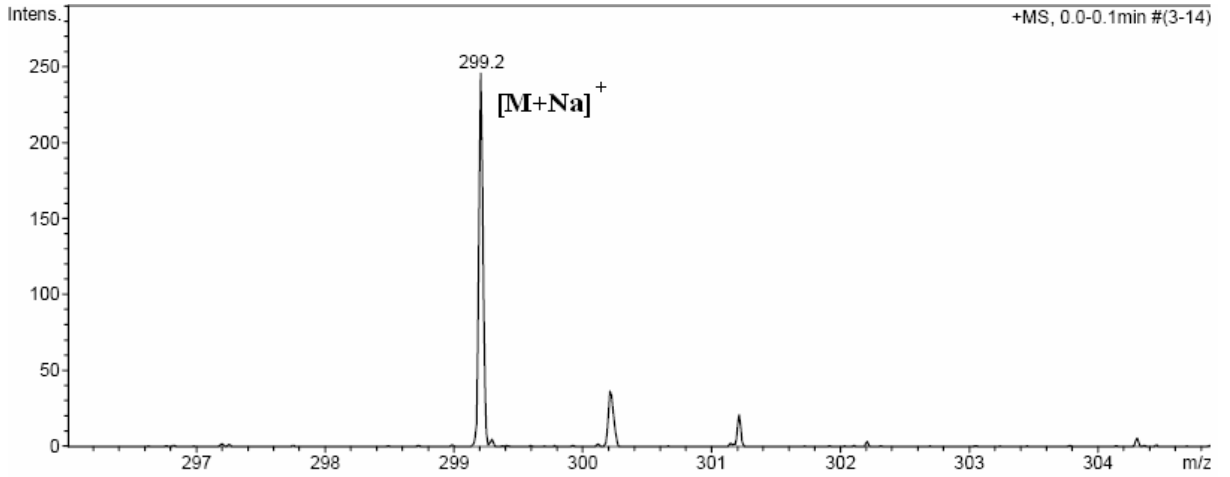


10 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



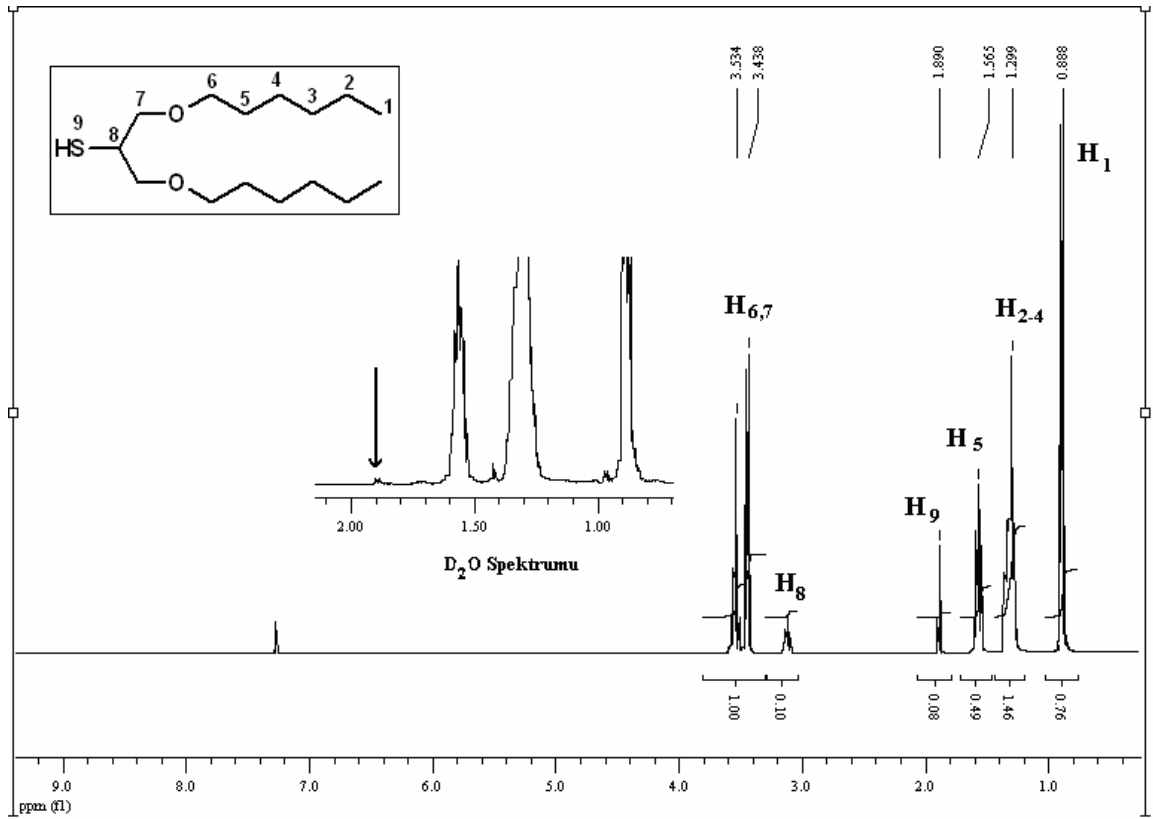
Spektrum 6.29. 10 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 2922-2858 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 2580 (S-H gerilmesi); 1368 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1116 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.29.).



Spektrum 6.30. 10 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

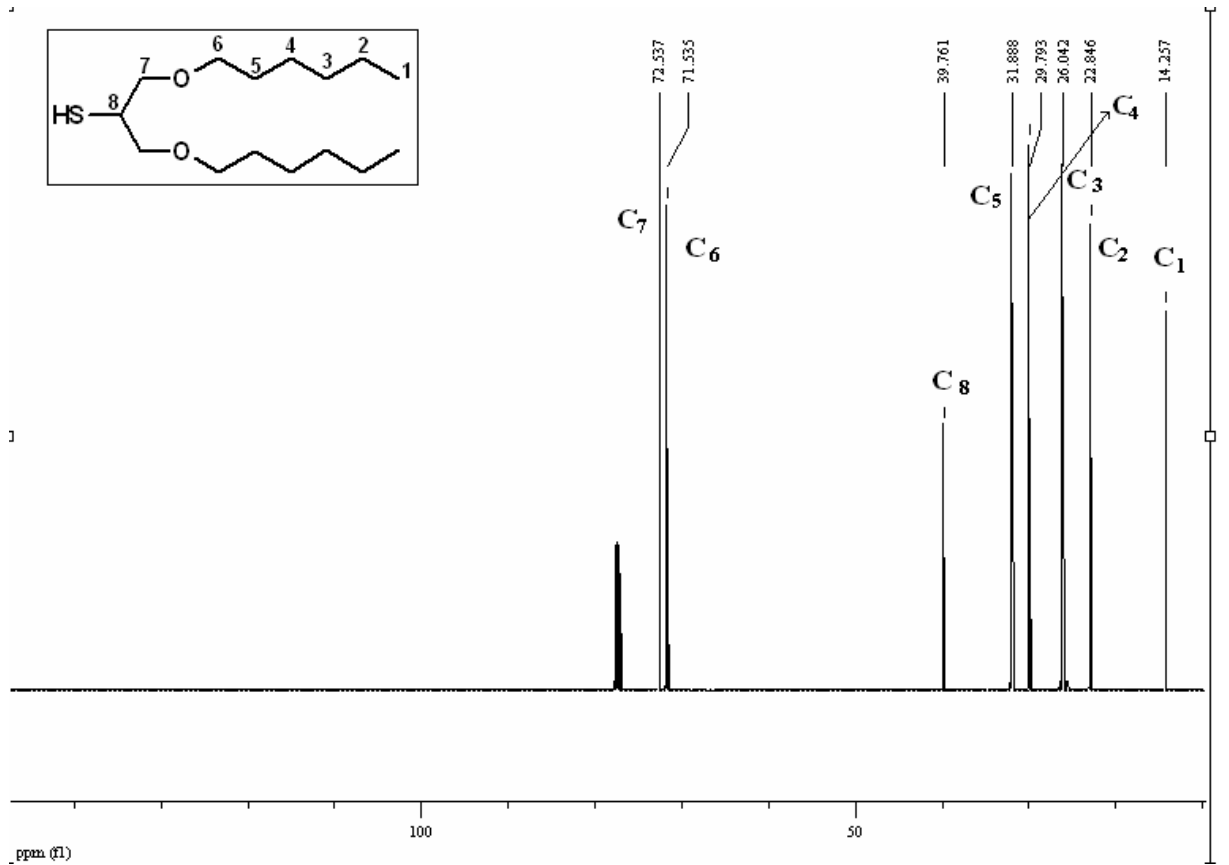
Kütle spektrumu (ESI) m/z : 299.20'de $[M+Na]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum 6.30.).



Spektrum 6.31. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.31.) [42,43]. 0.88

ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü pik gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH_2 protonlarına (H_2 - H_4) ait pikler kimyasal çevreleri birbirine yakın olduğu için aynı yerde 1.30 ppm'de çoklu pik olarak, CH_2 protonuna (H_5) ait pik 1.56 ppm'de ve SH protonuna (H_9) ait ikili pik 1.89 ppm'de gözlenmiştir. SH protonuna (H_9) ait piki tespit edebilmek için **10** numaralı bileşiğin bulunduğu NMR tüpüne bir iki damla D_2O damlatılıp iyice çalkalandıktan sonra tekrar ^1H -NMR spektrumu alındığında 1.89 ppm'deki pikin kaybolduğu gözlemlendi. Bu denemede 1.89 ppm'deki pikin SH protonuna ait olduğunu doğrulamaktadır. CH (H_8) protonu elektropozitif olan SH grubuna komşu olduğu için bu bileşiğinin alkol ve tosil türevlerine göre daha yüksek alanda 3.40 ppm'de beşli pik olarak gözlenmiştir. 3.43 ve 3.53 ppm'lerde sırasıyla H_6 ve H_7 protonlarına ait pikler gözlenmiştir. Spektrumdaki pik sayıları, kimyasal kaymalar ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamıştır.

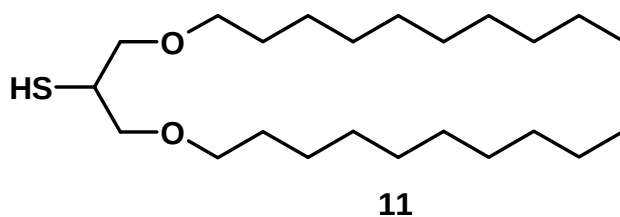


Spektrum 6.32. 10 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C - NMR Spektrumu

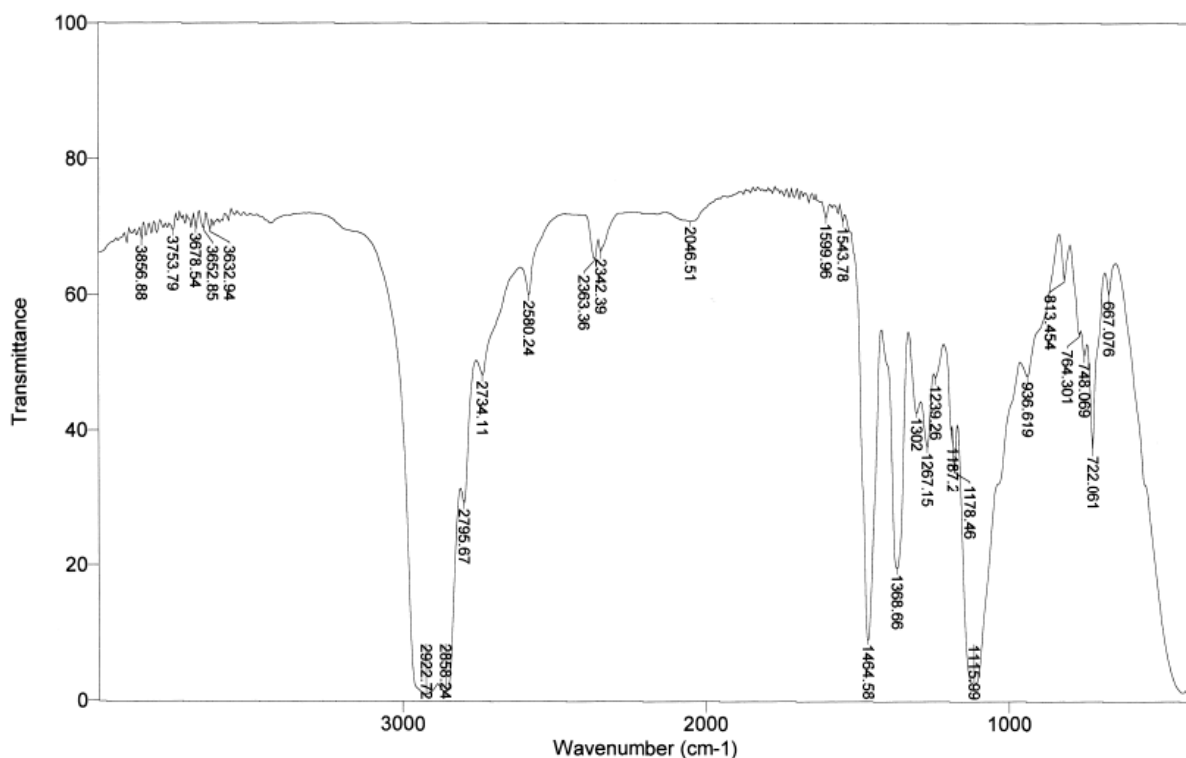
^{13}C -NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.32.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [42,43] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.25 ppm'de CH_3 (C_1), 19.52 ppm'de,

CH₂ (C₂, C₃, C₄, C₅) karbonlarına ait pikler sırasıyla 22.84, 26.04, 29.79 ve 31.89 ppm'de ve 39.76 ppm'de CH (C₈) karbonuna ait pikler gözlenmiştir. Oksijene komşu CH₂ karbonları (C₆, C₇) da beklenildiği gibi diğer CH₂ karbonlarına göre daha düşük alanda sırasıyla 71.53 ve 72.53 ppm'de gözlenmiştir (Spektrum 6.32.).

6.9. 13-Tiyol-11,15-Dioksa Desil (11)

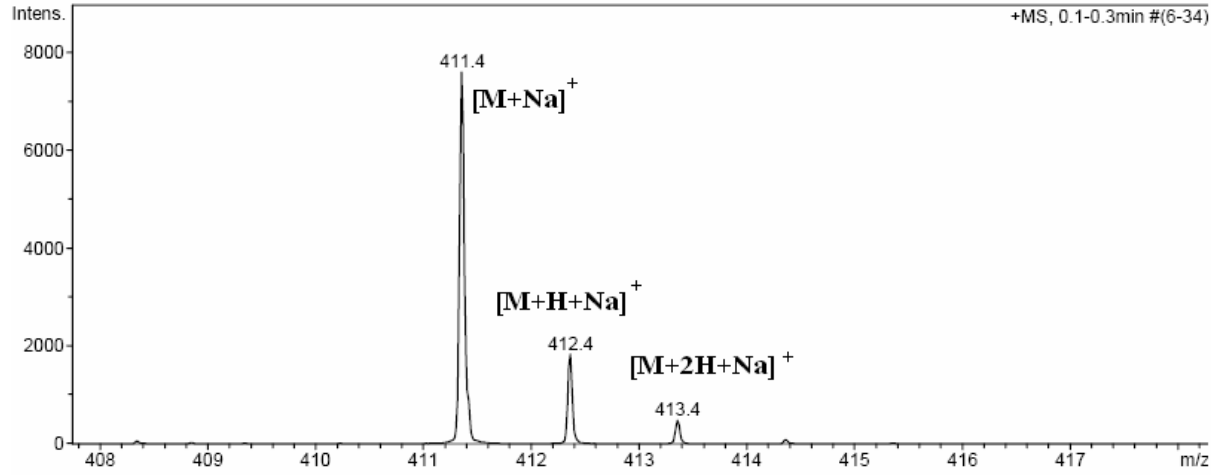


11 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ¹H ve ¹³C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



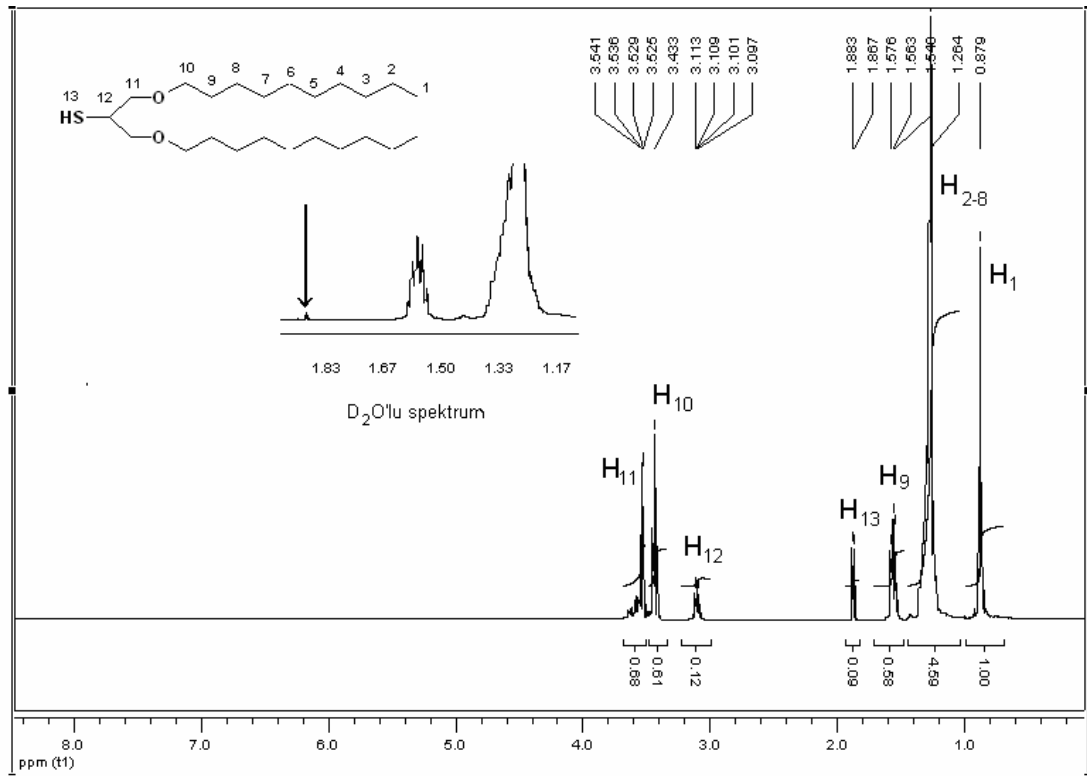
Spektrum 6.33. 11 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 2922-2858 (CH₂, CH₃ gerilmesi); 2580 (S-H gerilmesi); 1369 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1115 cm⁻¹ (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.33).



Spektrum 6.34. 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

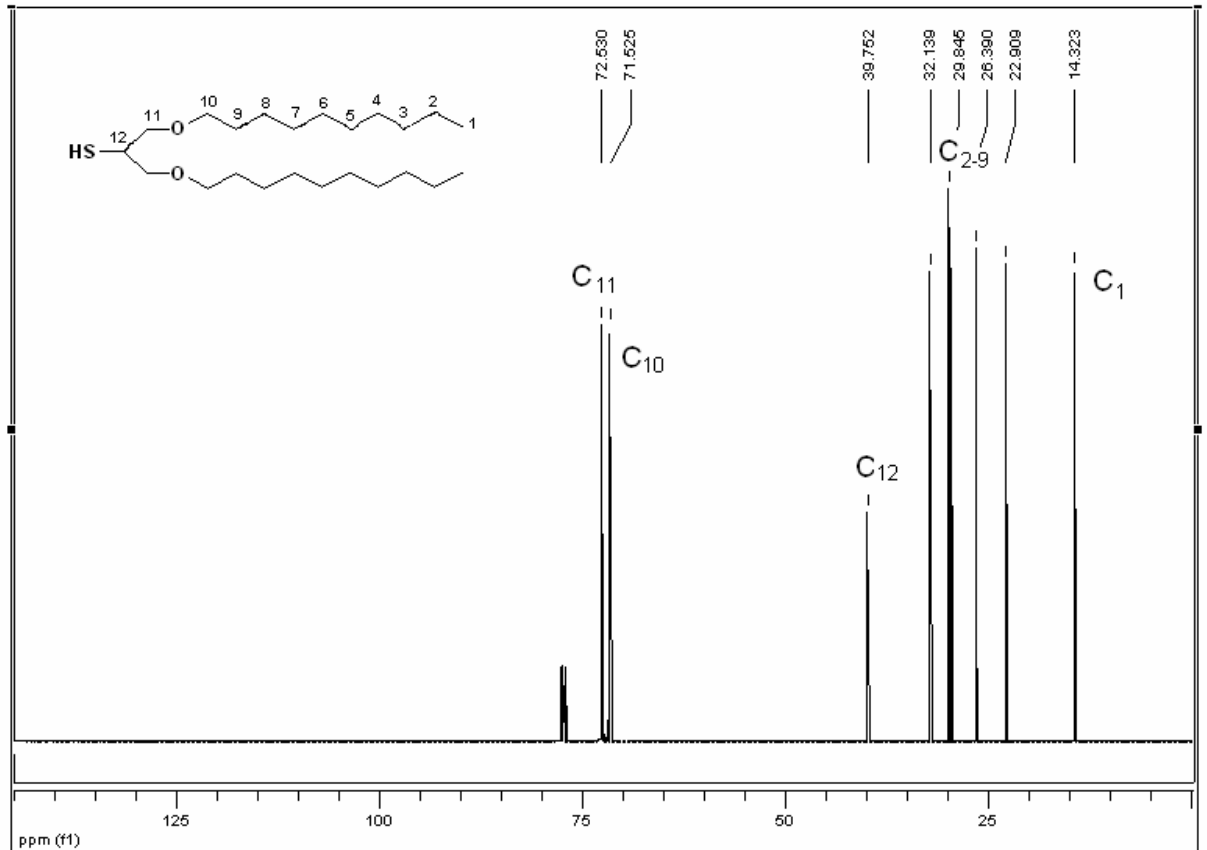
Kütle spektrumu (ESI) m/z : 413.40'de $[M+2H+Na]^+$, 412.40'de $[M+H+Na]^+$ ve 411.40'de $[M+Na]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum 6.34.).



Spektrum 6.35. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki

değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.35.) [42,43]. 0.88 ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü pik gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH_2 protonlarına ($\text{H}_2\text{-H}_8$) ait pikler kimyasal çevreleri birbirine yakın olduğu için aynı yerde 1.26 ppm'de çoklu pik olarak, CH_2 protonuna (H_9) ait pik 1.67 ppm'de ve SH protonuna (H_{13}) ait ikili pik 1.88 ppm'de gözlenmiştir. SH protonuna (H_{13}) ait piki tespit edebilmek için **11** numaralı bileşiğin bulunduğu NMR tüpüne bir iki damla D_2O damlatılıp iyice çalkalandıktan sonra tekrar ^1H -NMR spektrumu alındığında 1.88 ppm'deki pikin kaybolduğu gözlemlendi. Bu denemede 1.88 ppm'deki pikin SH protonuna ait olduğunu doğrulamaktadır. CH (H_{12}) protonu elektropozitif olan SH grubuna komşu olduğu için bu bileşiğin alkol ve tosil türevlerine göre daha yüksek alanda beşli pik olarak 3.11 ppm'de gözlenmiştir. 3.43 ve 3.53 ppm'lerde sırasıyla H_{10} ve H_{11} protonlarına ait pikler gözlenmiştir. Spektrumdaki pik sayıları, kimyasal kaymalar ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamıştır.

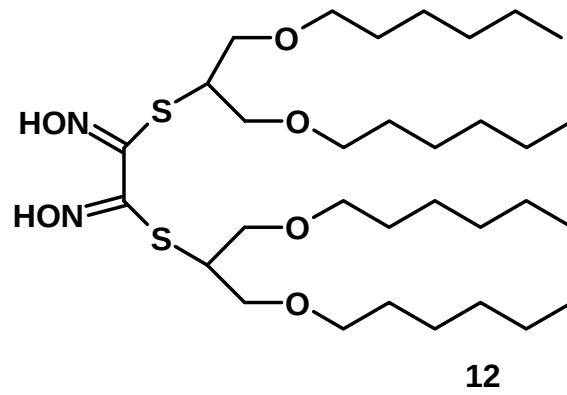


Spektrum 6.36. **11** Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C -NMR Spektrumu

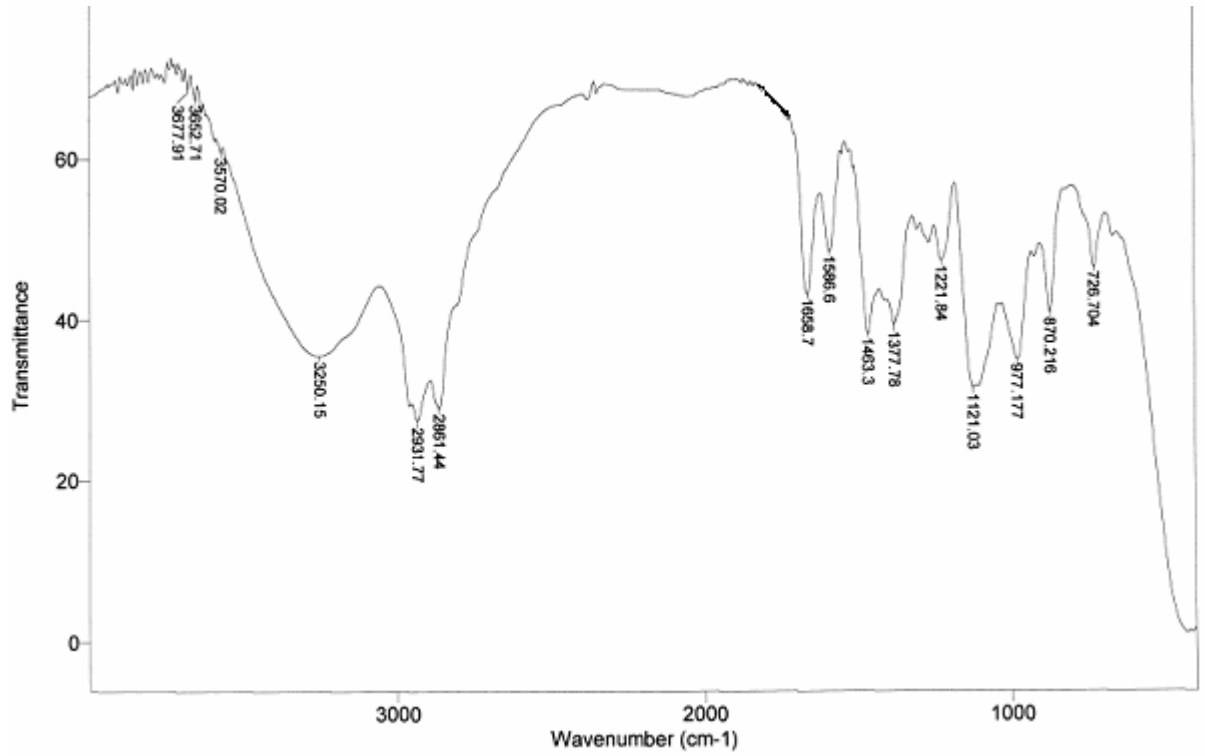
^{13}C -NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 6.36.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler

[42,43] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.32 ppm'de CH₃ (C₁), 19.52 ppm'de, CH₂ (C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉) karbonlarına ait pikler 22.90- 32.13 ppm aralığında gözlenirken 39.75 ppm'de CH (C₈) karbonuna ait pik gözlenmiştir. Oksijene komşu CH₂ karbonları (C₁₀, C₁₁) da beklenildiği gibi diğer CH₂ karbonlarına göre daha düşük alanda sırasıyla 71.52 ve 72.63 ppm'de gözlenmiştir (Spektrum 6.36.).

6.10. N,N'-Bis(7,11-Dioksa Hekzil-13-Sülfonil)Glioksim (12)



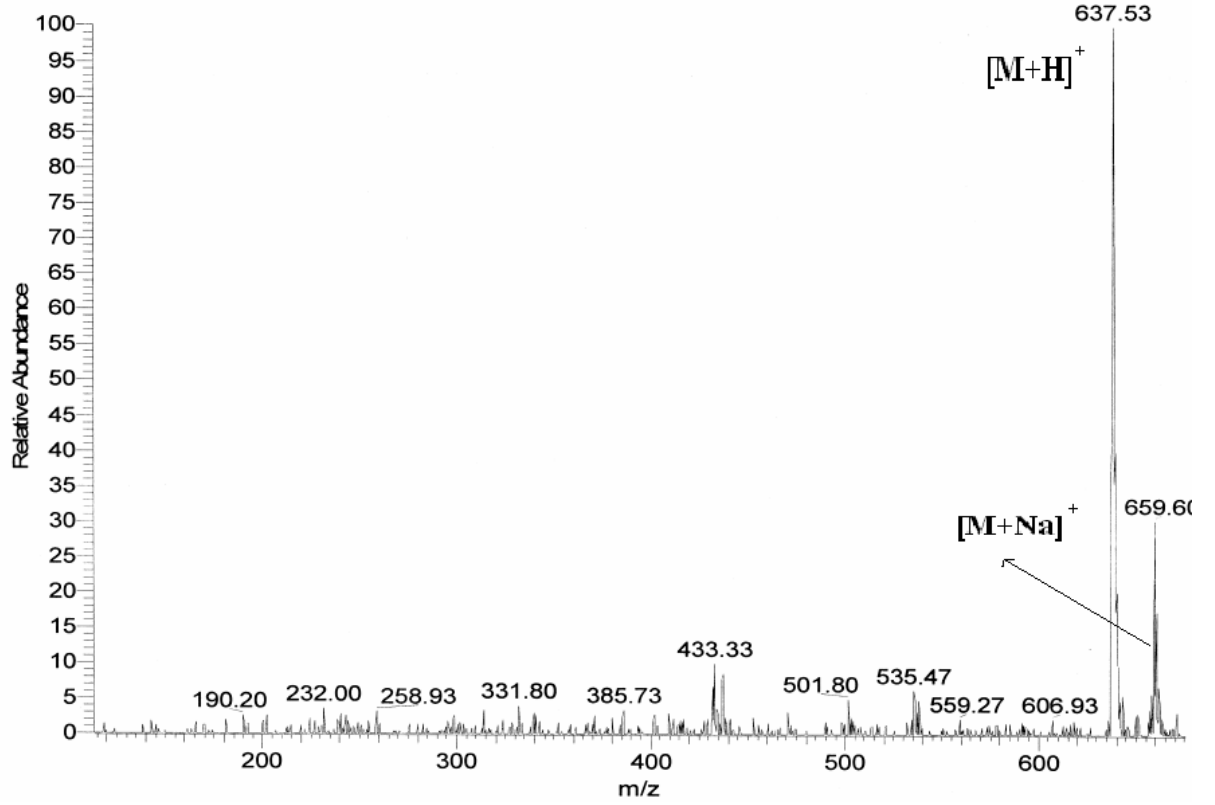
12 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ¹H ve ¹³C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 6.37. 12 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

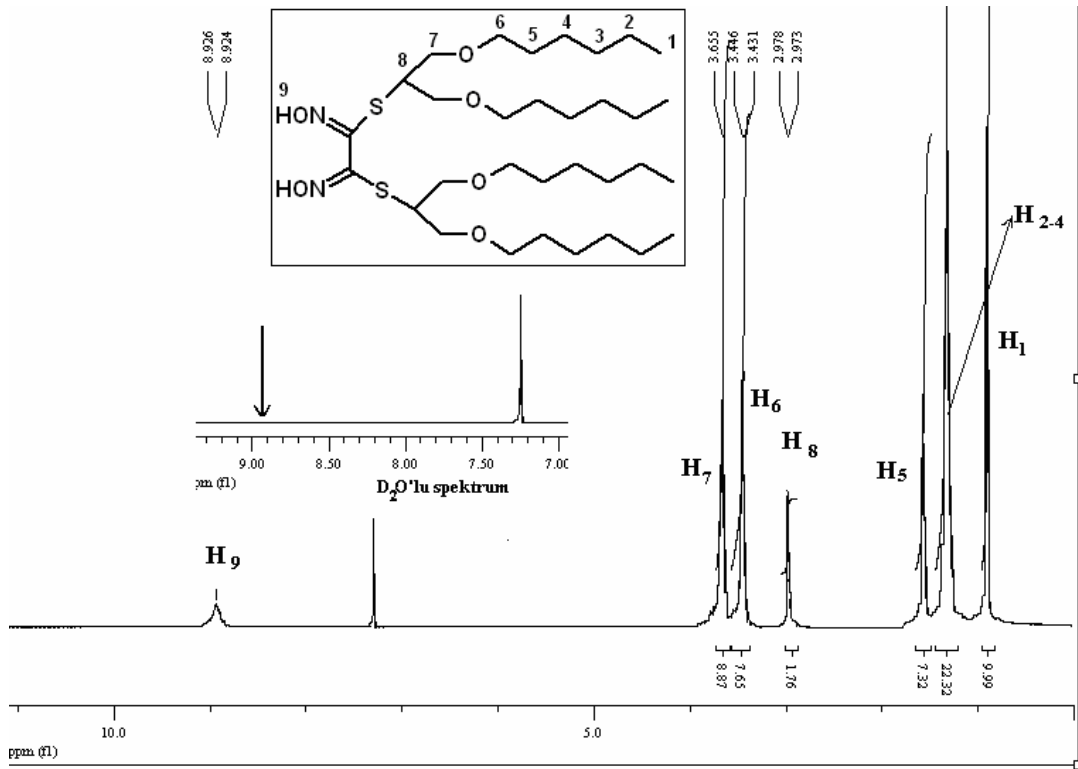
FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 3250 (O-H gerilmesi); 2922-2858 (CH₂, CH₃ gerilmesi); 1659 (C=N gerilmesi); 1377 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1121 (C-O-C gerilmesi); 977 cm⁻¹ (N-O) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.37).

404-253 #1 RT: 0.00 AV: 1 NL: 2.58E6
T: + p ESI Full ms [110.00-2000.00]



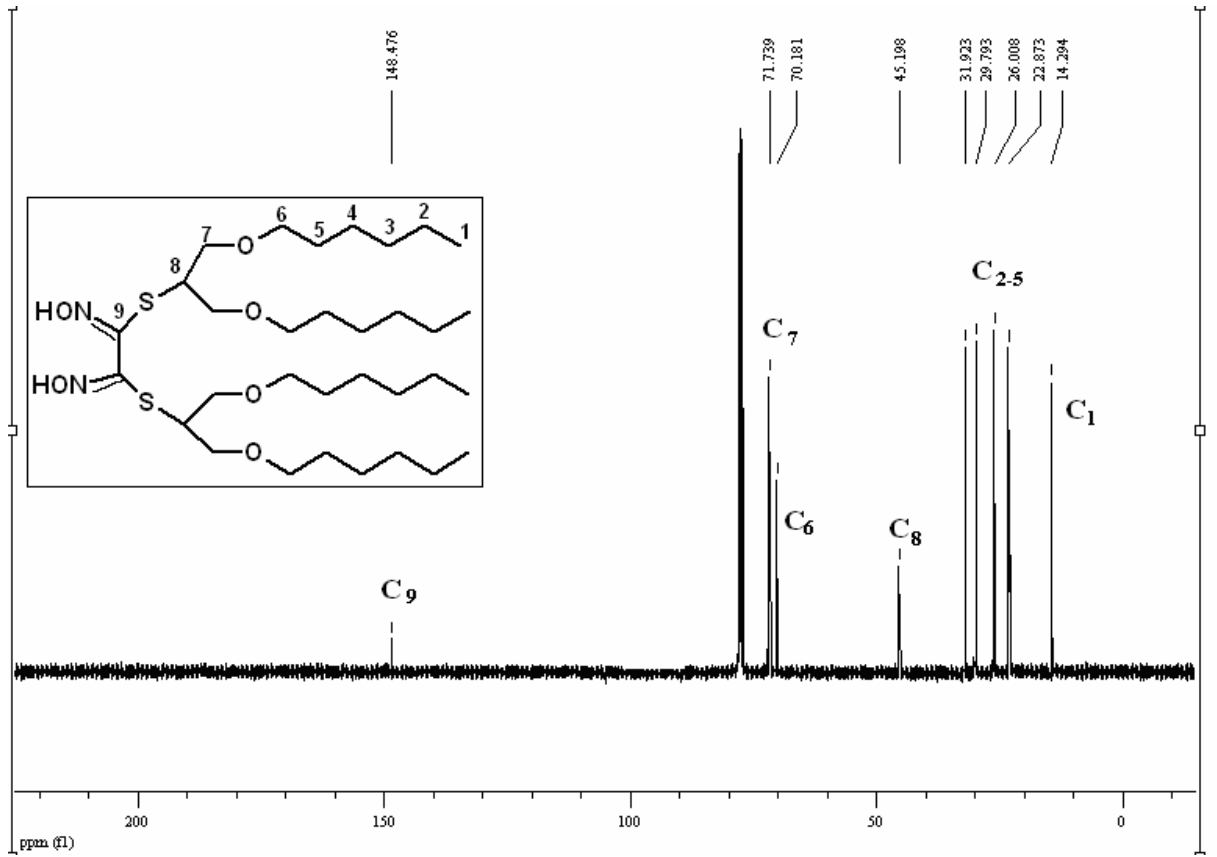
Spektrum 6.38. 12 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle spektrumu (ESI) m/z: 637.53'de $[M + Na]^+$ ve 659.60'de de $[M + Na]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum 6.38.).



Spektrum 6.39. 12 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

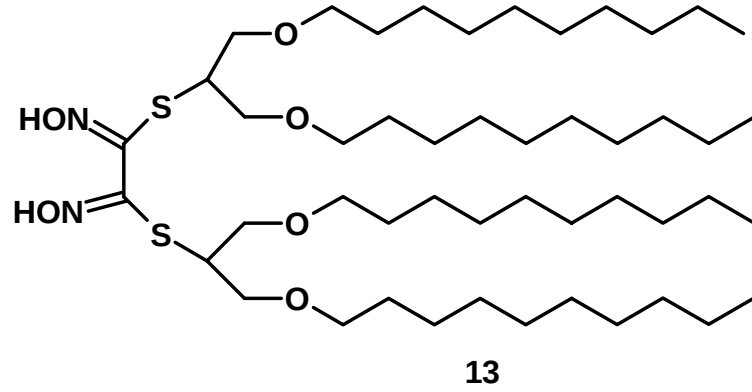
^1H -NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.39.) [11,12,15]. 0.89 ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü pik gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH_2 protonlarına (H_2 - H_4) ait pikler kimyasal çevreleri birbirine yakın olduğu için aynı yerde 1.33 ppm'de çoklu pik olarak ve H_5 protonuna ait beşli pik 1.57 ppm'de gözlenmiştir. CH protonu (H_8), 2.97 ppm'de 5'li bir pik olarak gözlenmektedir. 3.44 ve 3.65 ppm'lerde sırasıyla H_6 ve H_7 protonlarına ait pikler gözlenmiştir. OH protonu (H_9) 8.92 ppm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. OH protonuna ait piki tespit edebilmek için 12 numaralı bileşiğin bulunduğu NMR tüpüne bir iki damla D_2O damlatılıp iyice çalkalandıktan sonra tekrar ^1H -NMR spektrumu alındığında 8.92 ppm'deki pikin kaybolduğu gözlemlendi. Bu denemede 8.92 ppm'deki pikin OH protonuna ait olduğunu doğrulamaktadır. Spektrumdaki pik sayıları, kimyasal kaymalar ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamıştır.



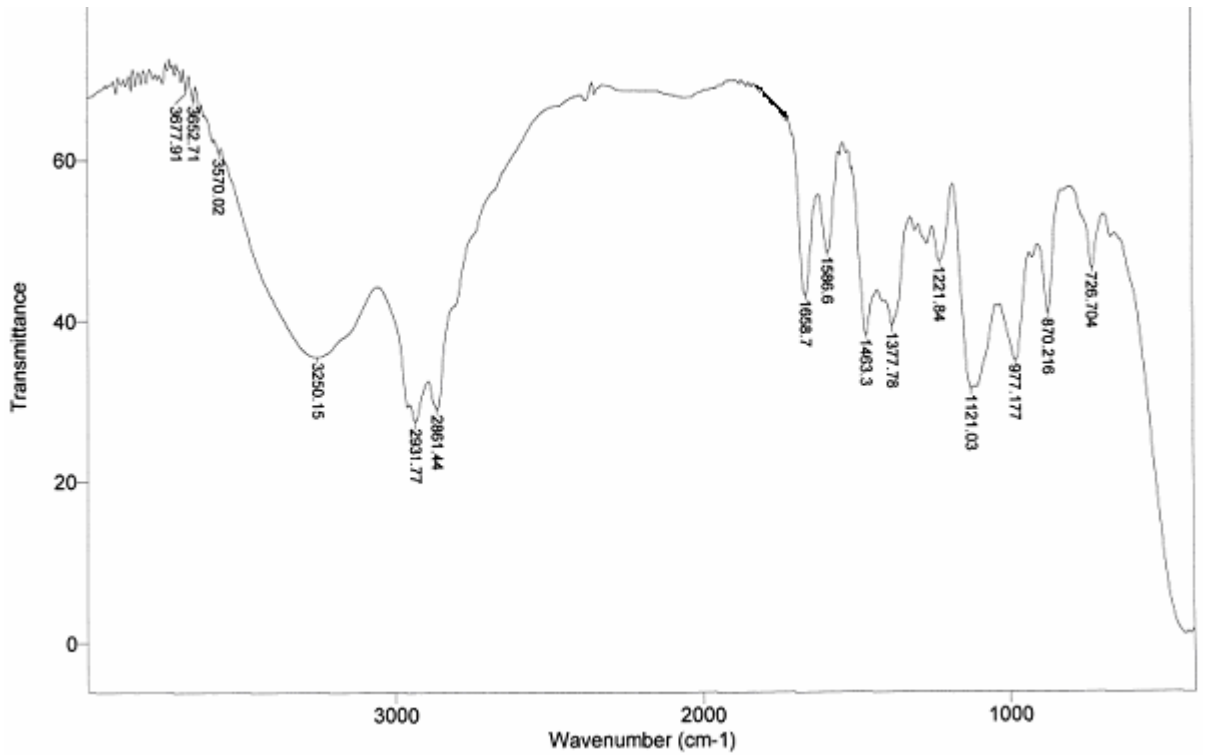
Spektrum 6.40. 12 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 6.40.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmelerb dikkate alınarak yorumlanmıştır [11,12,15]. 14.29 ppm'de CH_3 (C₁), CH_2 (C₂, C₃, C₄, C₅) karbonlarına ait pikler 22.87- 31.92 ppm aralığında gözlenirken 45.20 ppm'de CH (C₈) karbonuna ait pik gözlenmiştir. Oksijene komşu CH_2 karbonları (C₆, C₇) da beklenildiği gibi diğer CH_2 karbonlarına göre daha düşük alanda sırasıyla 70.18 ve 71.74 ppm'de ve $\text{C}=\text{NOH}$ karbonuna (C₉) ait pik ise 148.47 ppm'de gözlenmiştir. (Spektrum 6.40.).

6.11. N,N'-Bis(11, 13-Dioksa Desil-15-Sülfonil) glioksim (13)

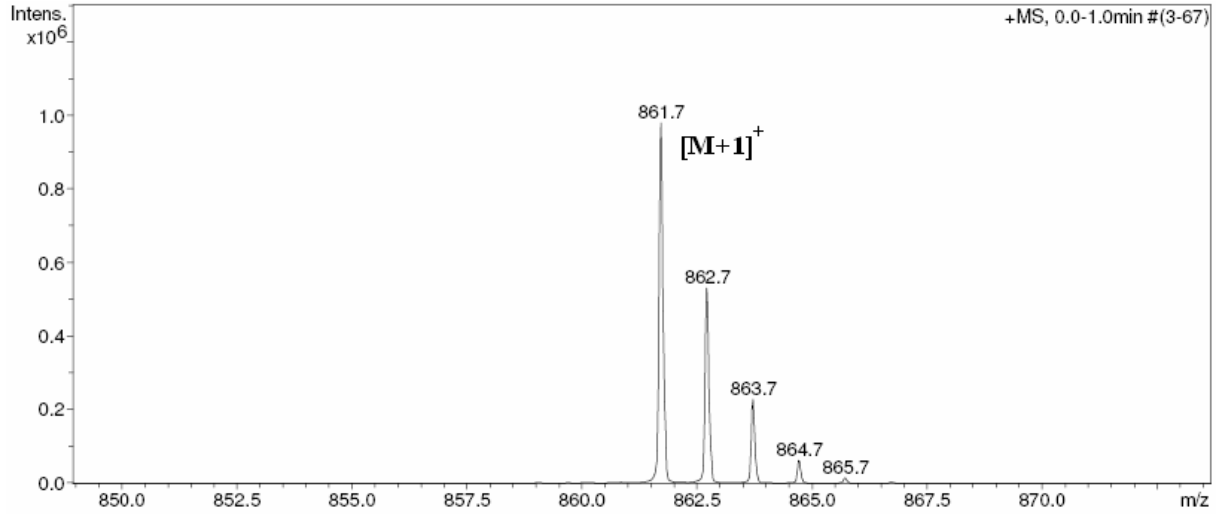


13 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



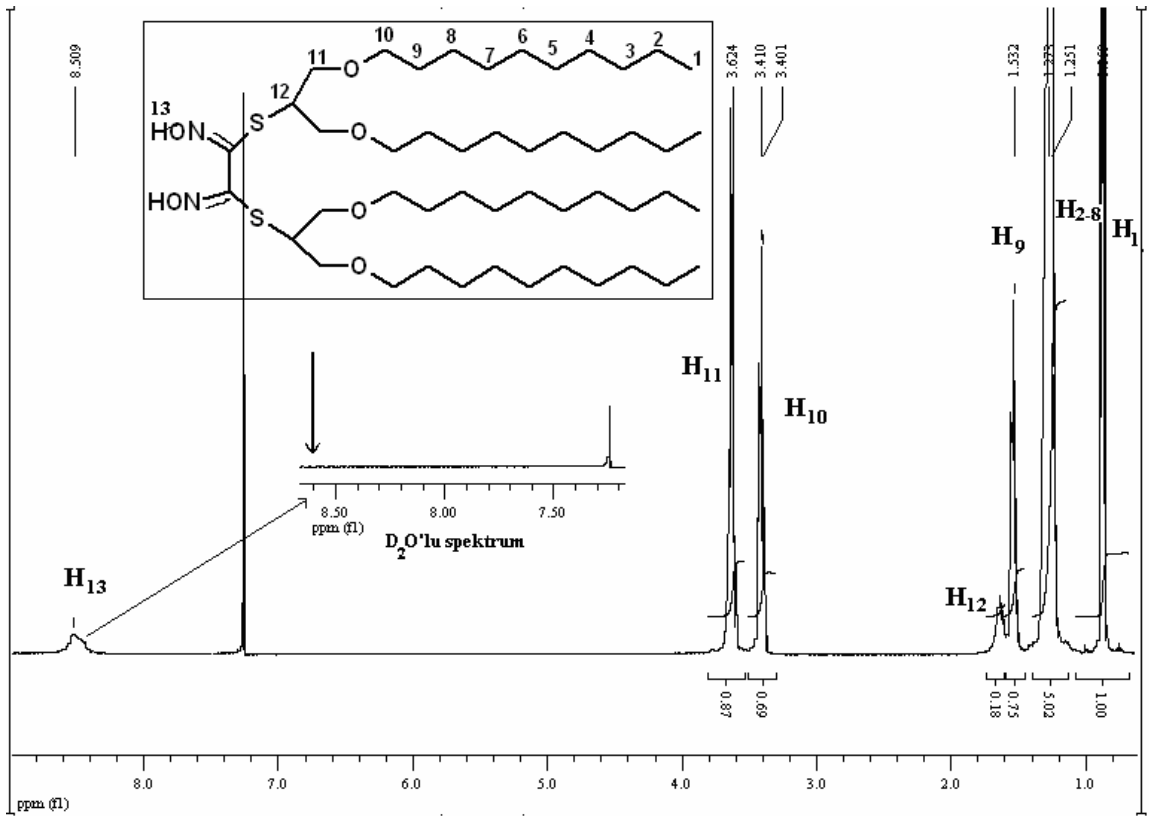
Spektrum 6.41. 13 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet): 3250(O-H gerilmesi); 2932-2861 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1658 ($\text{C}=\text{N}$ gerilmesi); 1378 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1121 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi); 970 cm^{-1} ($\text{N}-\text{O}$) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.37).



Spektrum 6.42. 13 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

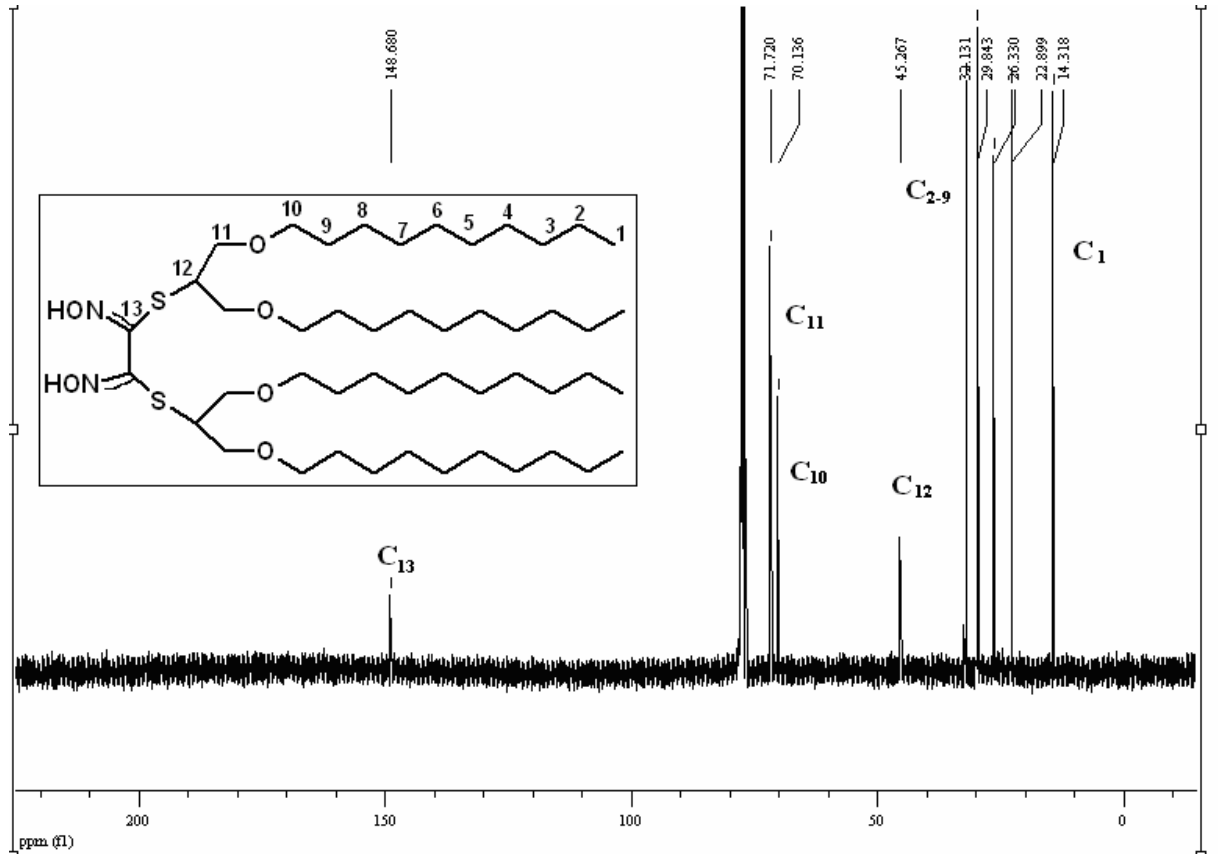
Kütle spektrumu (ESI) m/z : 861.7'de $[M+H]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum 6.42.).



Spektrum 6.43. 13 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların

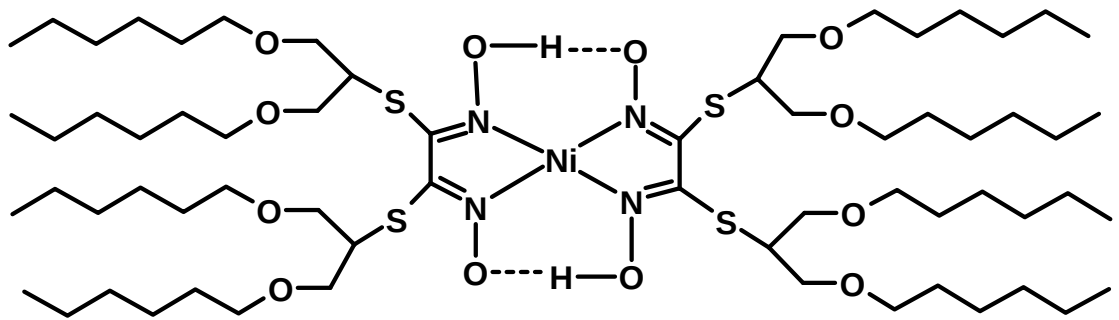
numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.43.) [11,12,15]. 0.87ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü pik gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH_2 protonlarına ($\text{H}_2\text{-H}_8$) ait pikler kimyasal çevreleri birbirine yakın olduğu için aynı yerde 1.27 ppm'de çoklu pik olarak ve H_9 protonuna ait beşli pik 1.53 ppm'de gözlenmiştir. Alkil zincirindeki CH protonu (H_{12}), yayvan bir pik olarak H_9 protonunun bitişiğinde 1.63 pp'de, 3.41 ve 3.62 ppm'lerde ise sırasıyla H_6 ve H_7 protonlarına ait pikler gözlenmiştir. OH protonu (H_{13}) 8.51 ppm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. OH protonuna ait piki tespit edebilmek için **13** numaralı bileşiğin bulunduğu NMR tüpüne bir iki damla D_2O damlatılıp iyice çalkalandıktan sonra tekrar $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındığında 8.51 ppm'deki pikin kaybolduğu gözlemlendi. Bu deneme, 8.51 ppm'deki pikin OH protonuna ait olduğunu doğrulamaktadır. Spektrumdaki pik sayıları, kimyasal kaymalar ve piklerin sahip oldukları integral değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamaktadır.



Spektrum 6.44. 13 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C -NMR Spektrumu

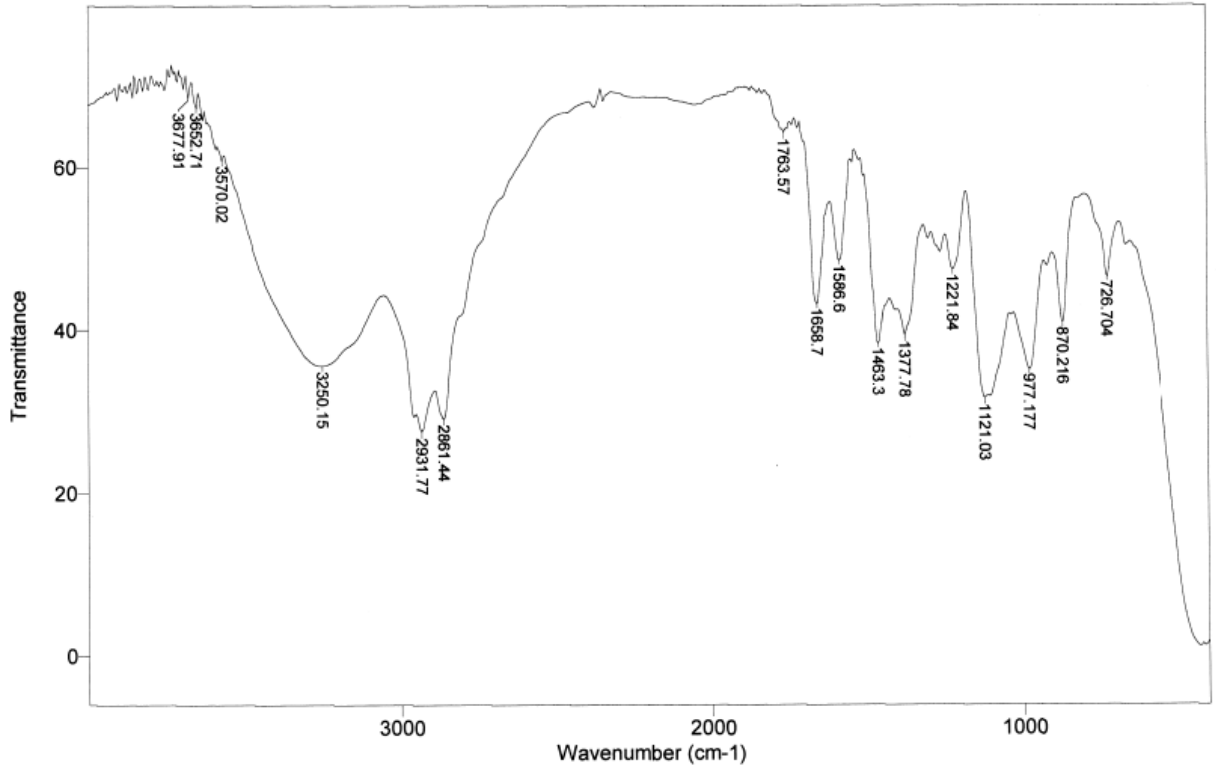
¹³C-NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹³C- NMR spektrumu (Spektrum 6.44.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmelerdikkate alınarak yorumlanmıştır [11,12,15]. 14.32 ppm'de CH₃ (C₁), CH₂ (C₂- C₉) karbonlarına ait pikler 22.89- 32.13 ppm aralığında gözlenirken 45.27 ppm'de CH (C₁₂) karbonuna ait pik gözlenmiştir. Oksijene komşu CH₂ karbonları (C₁₀, C₁₁) da beklenildiği gibi diğer CH₂ karbonlarına göre daha düşük alanda sırasıyla 70.14 ve 71.72 ppm'de ve C=NOH karbonuna (C₁₃) ait pik ise 148.68 ppm'de gözlenmiştir. (Spektrum 6.44.).

6.12. Bis(N,N'-Bis(7,11-Dioksa Hekzil-13-Sülfolil) Glioksimato]Nikel (II) (14)



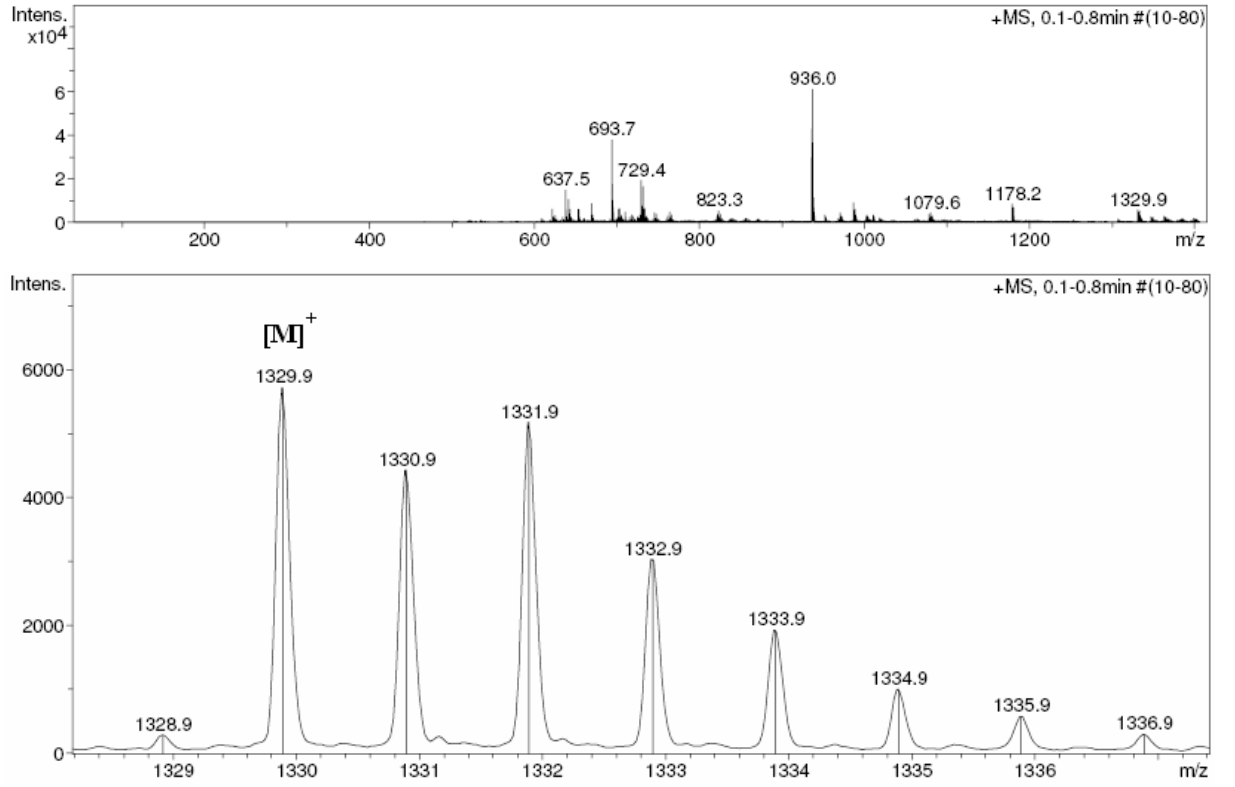
14

14 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ¹H ve ¹³C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



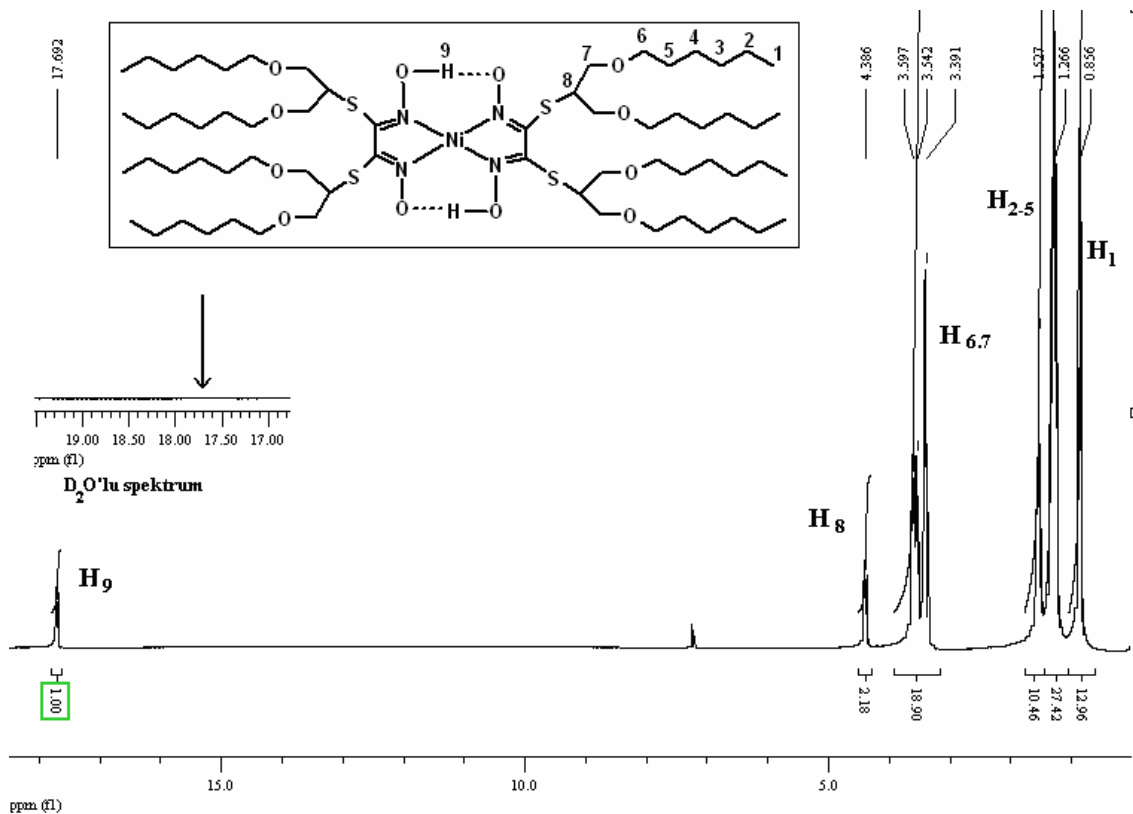
Spektrum 6.45. 14 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu :(KBr tablet): 3250 (O-H gerilmesi); 2932-2861 (CH₂, CH₃ gerilmesi); 1763 (O-H-O); 1658 (C=N gerilmesi); 1377 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1121 cm⁻¹ (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.45).



Spektrum 6.46. 14 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

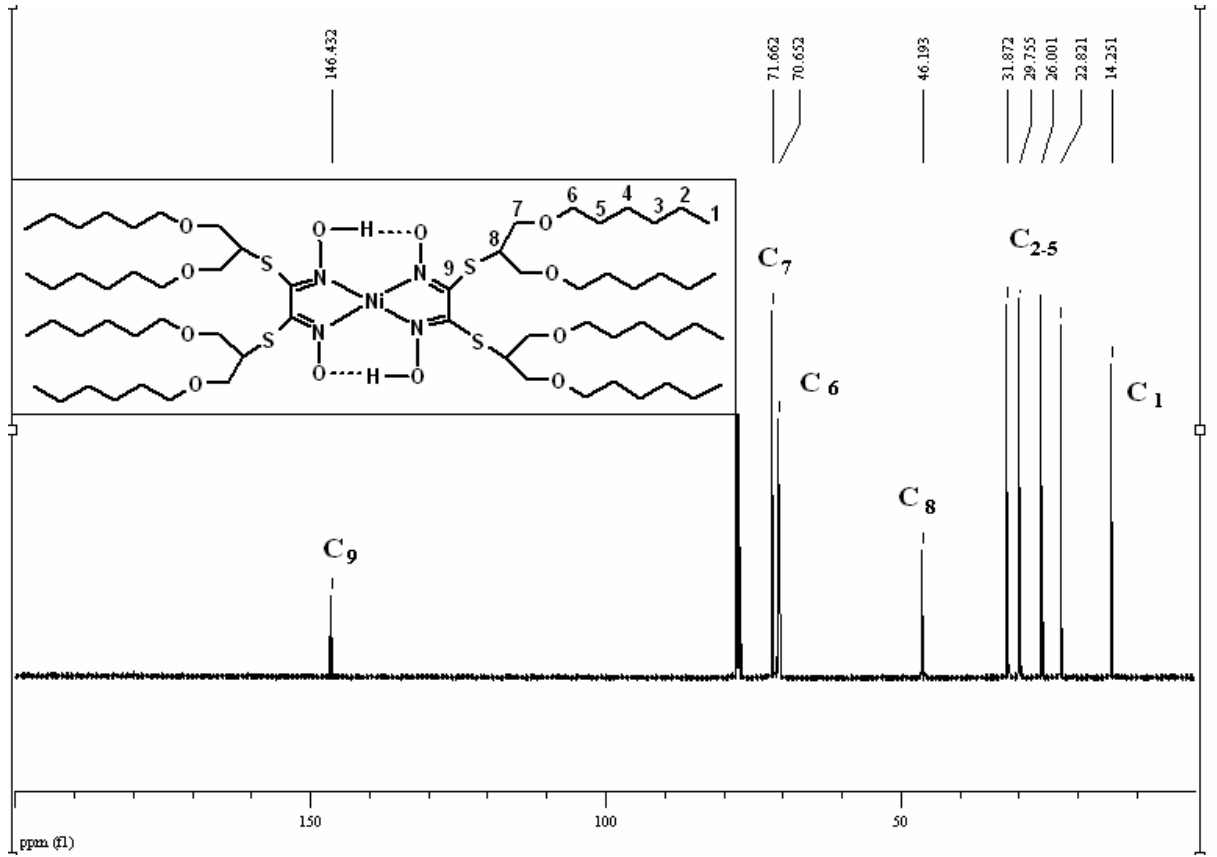
Kütle spektrumu (ESI) m/z : 1329.9’da $[M]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum 6.46.).



Spektrum 6.47. 14 Numaralı Bileşiğe Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.47.) [11,12,15]. 0.85 ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü pik gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH_2 protonlarına (H_2 - H_5) ait pikler kimyasal çevreleri birbirine yakın olduğu için aynı yerde 1.26-1.53 ppm aralığında çoklu pik olarak ve 3.39 ve 3.59 ppm'lerde ise sırasıyla H_6 ve H_7 protonlarına ait pikler gözlenmiştir. Kompleksteki alkil zincirindeki CH protonu (H_8) oksim türevindeki (12) CH protonu ile karşılaştırıldığında (Bkz Spektrum 6.39) yaklaşık 1.5 ppm düşük alan kayarak 4.38 ppm'de 5'li pik olarak gözlenmiştir. 17.69 ppm'de, köprü OH protonu (H_9) gözlenmiştir. OH protonuna ait piki tespit edebilmek için 14 numaralı bileşiğin bulunduğu NMR tüpüne bir iki damla D_2O damlatılıp iyice çalkalandıktan sonra tekrar $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındığında 17.69 ppm'deki pikin kaybolduğu gözlemlendi. Bu denemede 17.69 ppm'deki pikin OH protonuna ait olduğunu doğrulamaktadır. Spektrumdaki pik sayıları, kimyasal kaymalar ve piklerin sahip oldukları integral

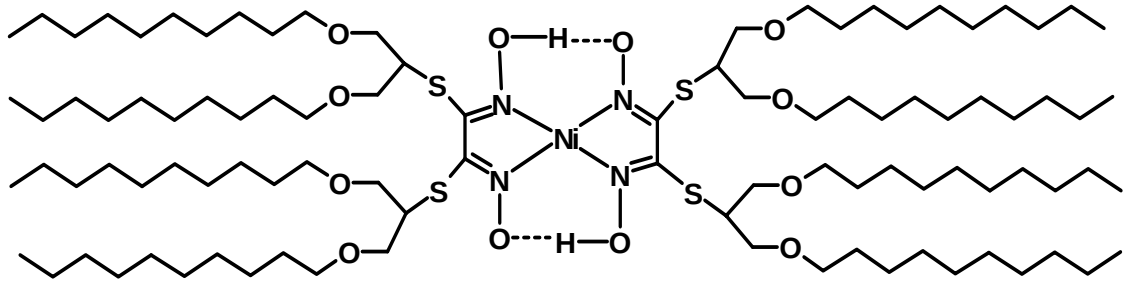
değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamıştır.



Spektrum 6.48. 14 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C -NMR Spektrumu

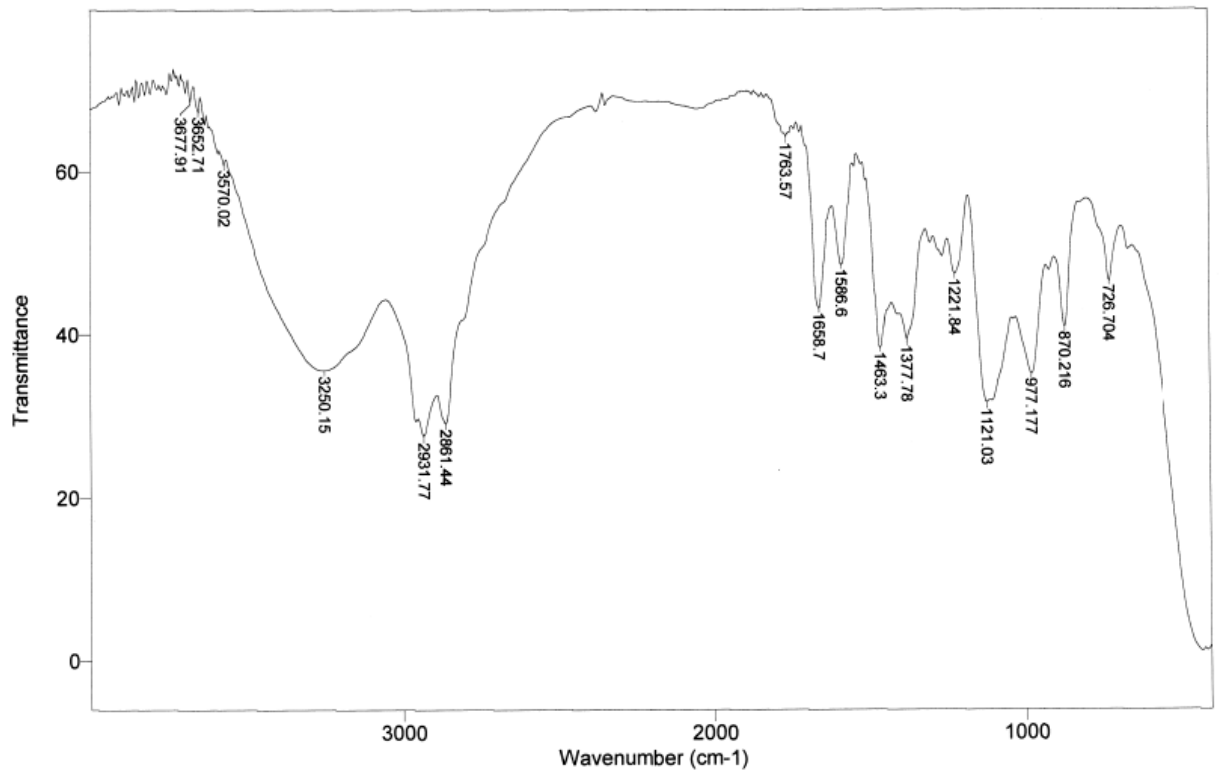
^{13}C -NMR Spektrumu Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.48.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmelerdikkate alınarak yorumlanmıştır [11,12,15]. 14.25 ppm'de CH_3 (C_1), CH_2 (C_2 - C_4) karbonlarına ait pikler 22.82-31.87 ppm aralığında gözlenirken 46.19 ppm'de CH (C_8) karbonuna ait pik gözlenmiştir. Oksijene komşu CH_2 karbonları (C_6 , C_7) da beklenildiği gibi diğer CH_2 karbonlarına göre daha düşük alanda sırasıyla 70.65 ve 71.66 ppm'de ve $\text{C}=\text{N}$ karbonuna (C_9) ait pik ise 146.43 ppm'de gözlenmiştir. (Spektrum 6.48.).

**6.13. Bis(N,N'-Bis(11,13-Dioksa Desil-15-Sülfonil)
glioksimato]Nikel (II) (15)**



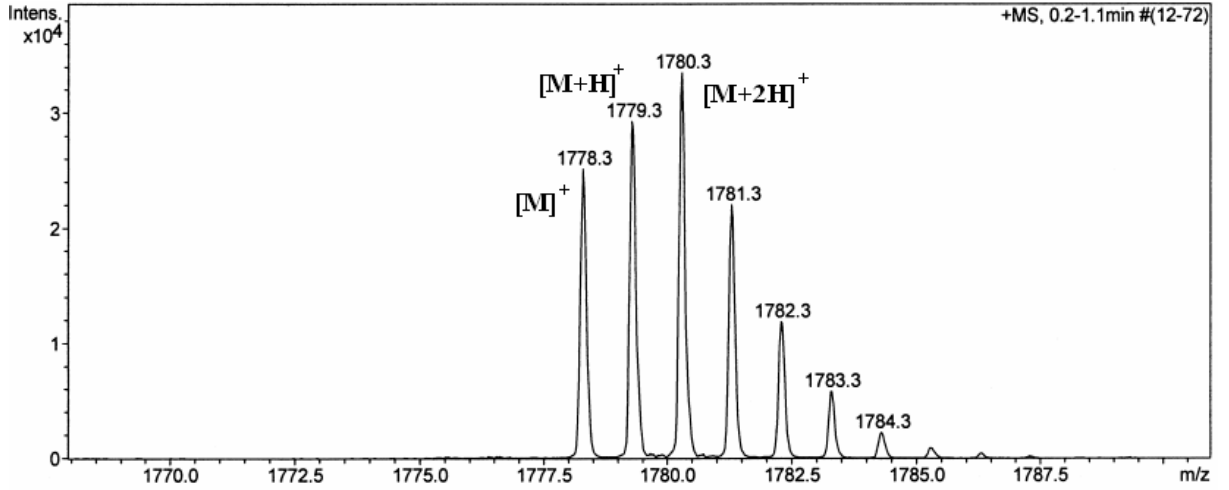
15

15 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



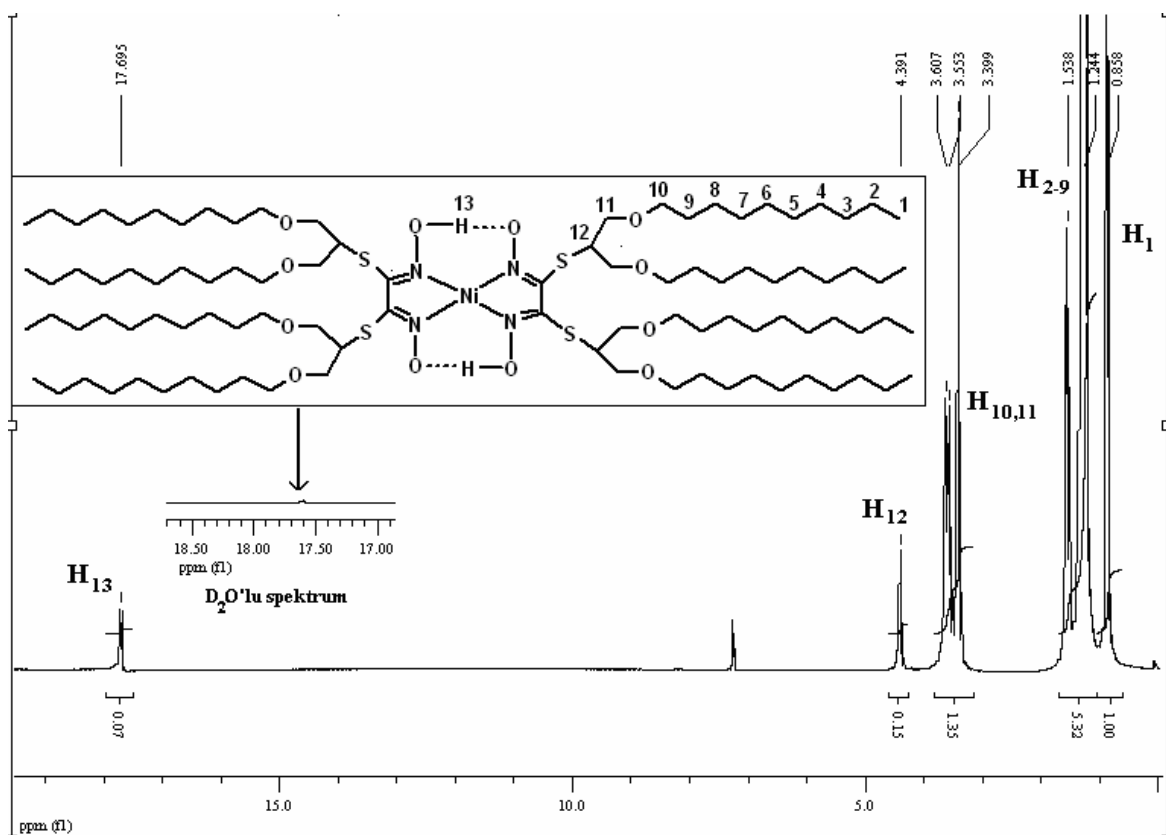
Spektrum 6.49. 15 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : (KBr tablet) : 3250 (O-H gerilmesi); 2932-2861 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1763 (O-H-O); 1658 ($\text{C}=\text{N}$ gerilmesi); 1377 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1121 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.48).



Spektrum 6.50. 15 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

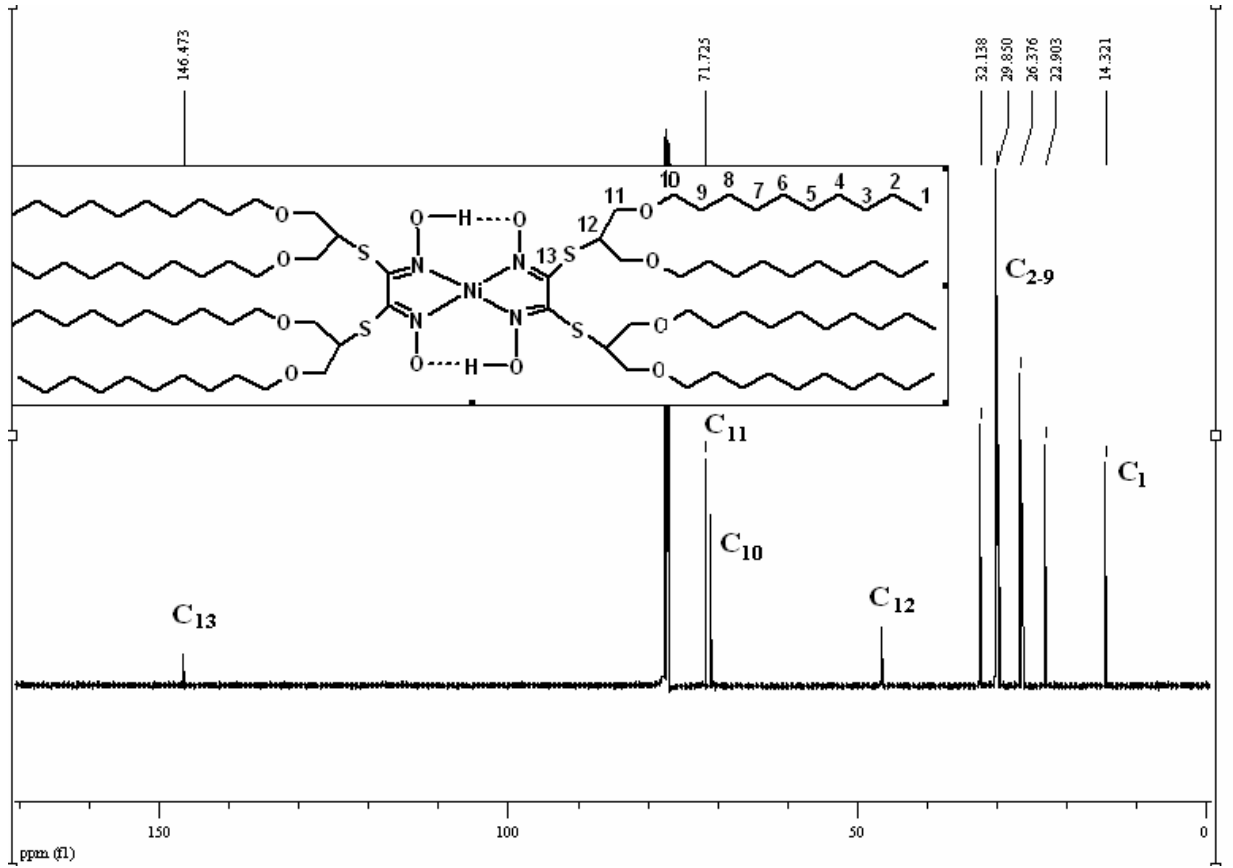
Kütle spektrumu (ESI) m/z : 1778.3'da $[\text{M}]^+$, 1779.3'da $[\text{M}+\text{H}]^+$ ve 1780.3'da $[\text{M}+2\text{H}]^+$ pikleri gözlenmektedir (Spektrum 6.49.).



Spektrum 6.51. 15 Numaralı Bileşiğe Ait ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR Spektrumu: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.50.) [11,12,15]. 0.86 ppm'de CH₃ (H₁) protonlarına ait üçlü pik gözlenmiştir. Yapıdan beklenildiği gibi CH₂ protonlarına (H₂-H₉) ait pikler kimyasal çevreleri birbirine yakın olduğu için aynı yerde 1.24-1.54 ppm aralığında çoklu pik olarak ve 3.340-3.60 ppm aralığında ise H₁₀ ve H₁₁ protonlarına ait pikler gözlenmiştir. Kompleksteki alkil zincirindeki CH protonu (H₁₂) oksim türevindeki (13) CH protonu ile karşılaştırıldığında (Bkz Spektrum 6.43) yaklaşık 2.5 ppm düşük alan kayarak 4.39 ppm'de 5'li pik olarak gözlenmiştir. 17.69 ppm'de, köprü OH protonu (H₁₃) gözlenmiştir. OH protununa ait piki tespit edebilmek için 15 numaralı bileşiğin bulunduğu NMR tüpüne bir iki damla D₂O damlatılıp iyice çalkalandıktan sonra tekrar ¹H-NMR spektrumu alındığında 17.69 ppm'deki pikin kaybolduğu gözlendi. Bu denemede 17.69 ppm'deki pikin OH protonuna ait olduğunu doğrulamaktadır. Spektrumdaki pik sayıları, kimyasal kaymalar ve piklerin sahip oldukları integral

değerlerinin proton sayılarına uygun olması yapıyı doğrulamıştır.



Spektrum 6.52. 15 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu : Bu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.51.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmelerdikkate alınarak yorumlanmıştır [11,12,15]. 14.32 ppm’de CH_3 (C_1), CH_2 (C_2 - C_9) karbonlarına ait pikler 22.90-32.14 ppm aralığında gözlenirken 46.32 ppm’de CH (C_{12}) karbonuna ait pik gözlenmiştir. Oksijene komşu CH_2 karbonları (C_{10} , C_{11}) da beklenildiği gibi diğer CH_2 karbonlarına göre daha düşük alanda sırasıyla 70.69 ve 71.72 ppm’de ve $\text{C}=\text{N}$ karbonuna (C_{13}) ait pik ise 146.47 ppm’de gözlenmiştir. (Spektrum 6.51.).

6.14. SONUÇ

Bu çalışmada yeni alkil tiya süstitüe *vic*-dioksimler ve bunların Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Bilindiği gibi oksimlere değişik fonksiyonel grupların takılması ile tıp, tarım, deterjan sanayinde, boya ve pigment olarak, kimyasal sensör olarak, katalizör olarak pek çok alanda kullanılabilecek yeni oksim bileşiklerinin ve komplekslerinin sentezlenmesi mümkün olabilmektedir. Bizim de bundan sonraki çalışmamız sentezlenen bu oksim komplekslerinin gaz sensör özelliklerinin incelenmesi yönünde olacaktır. Ayrıca literatürde olmayan bu bileşiklerle ilgili olarak bunların farklı zincir uzunluklarındaki türevleri de (C₄,C₁₂) sentezlenerek uluslararası hakemli bir dergide yayınlanmak üzere yayın çalışması yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- 1- Bambenek M.A., Pflaum R.T., *Anorg. Chem.*, 1962, 2, 289-292
- 2- Chakravorty A., *Coord. Chem. Rev.*, 1974, 13, 1-46
- 3- Karakurt A., Dalkara S., *Fabad, J. Of Pharm. Chem.*, 1999, 24, 157-169
- 4- Pedersen S.B., Jarsen E., *Acta Chemica Scandinavica*, 1973, 27, 2391-3301
- 5- Hata S., Fukuhara T., Hamano M., *J. Of Mol. Struc.*, 2006, 788, 72 -79
- 6- Nsikabaka S., Harb W., Ruiz-Lopez M.F., *J. Of Mol. Struc.*, 2006, 764, 161 – 166
- 7- Milios C.J., Stamatatos T.C., Perlepes S.P., *Polyhedron*, 2006, 25, 134-194
- 8- Ungnade H.E., Fritz G., Kissinger L.W., *Tetrahedron*, 1963, 19, 235-248
- 9- Kukushkin Y., Pombeiro A., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 181, 147-175
- 10- Durmus M., Ahsen V., Luneau D., Pecaut J., *Inorg. Chim. Acta*, 2004, 357, 588-594
- 11- Kurtoğlu M., Serin S., *Synth. React., Inorg. Met.- Org. Chem.*, 2001, 31(7), 1229-1237
- 12- Kandaz M., Yılmaz I., Keskin S., Koca A., *Polyhedron*, 2002, 21(8), 825-834
- 13- Guo S., Du Z., Zhang S., Li D., Deng Y., *Green Chem.*, 2006, 8, 296-300
- 14- Öztürk Z.Z., Zhou R., Ahsen V., Bekaroğlu Ö., Göpel W., *Sensors And Actuators B.*, 1996, 35-36, 404-408
- 15- Gümüş G., Ahsen V., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, 348, 167-178
- 16- Zhang X., Wang Y., Xin F., *Appl. Catal. A : General*, 2006, 307, 222-230
- 17- Toyoda T., Nohara I., Miyasaka M., Dezuki H., C.A., Jpn. Tokkyo. Koho., 1993, 118, 05, 09, 493
- 18- Li H., Rao P.N., Habeeb A.G., Knaus E.E., *Drug Development Research*, 2002, 57, 6-17
- 19- Koraiem A.I.M., Abd El-Aal R.M., Deen N.M.S., *Dyes and Pigments*, 2006, 68, 235-242
- 20- Saha B.G., *Fund. Of Nucl. Pharm.*, Fourth Edition
- 21- Johnson L.L., Seldin W.D., *Am. J. Of Card.*, 1990, 66(13), 63-67
- 22- Nomkoko E.T., Jackson G.E., Nakani B.S. *Inorg. Chem. Comm.*, 6, 2003, 335-338

- 23- Mokhir A., Kramer R., Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., *Bioorg.- Med. Chem. Let.* 2004, 14, 2927-2930371-383
- 24- Hall İ.H., Basyow K.F., Warren A.E., *Appl.Organometal. Chem.*, 1999, 13, 819-828
- 25- Aurbek N., Thierman H., Szinicz L., Eyer P., Worek F., *Toxicology*, 2006, 224, 74-78
- 26- Karakurt A., Dalkara S., Özalp M., Özbey S., Kendi E., Stables J.P. *Eur. J. Of Med. Chem.*, 2001, 5, 421 - 433
- 27- Yu H., Cheng ., Cui Y., Shang H., Ding Z., Jin H., *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2004, 57 (3), 426-430
- 28- Bruce M., Peter T., Wes S., *J. Of Parasitology*, 2001, 3/87, 692-696
- 29- Kuca K., Cabal J., Jun D., Hrabnova M. *Drug And Chemical Toxicology*, 2006, 4/29, 443-449
- 30- Yarsan E., Tanyuksel M., Celik S., Aydin A., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1999, 63, 575-581
- 31- Park N.J., Jung S.Y., Musilek K., Jun D., Kuca K. *Korean Chem. Soc.*, 2006, 9/27, 1401-1404
- 32- Wakita T., Kinoshita K., Kodaka K., Yasui N., Naoi A., Banba S., *J. Pest. Sci.*, 2004, 4/29, 356-363
- 33- Ohshima T., Komyoji T., Mitani S., Matsuo N., Nakajima T., *J. Pest. Sci.*, 2004, 29, 136-138
- 34- Reinhardt G., Seebach M., Simandi L., Basenyei G., *Unt. Stat. Pat.t Appl. Publ.*, 2002, 0165110
- 35- Michaud P., Camberliny. *J. Of Sci. Part A : Polymer Chem.*, 2003, 7, 25, 1717-1728
- 36- L. M. Gan, C. H. Chew *J. Of Appl. Polymer Sci.*, 2003, 24 / 2,
- 37- Gürol İ., Ahsen V., Bekaroğlu Ö., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 2283-2286
- 38- Ahsen V., Gökçeli F., *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 1827-1831
- 39- Ahsen V., Gürek A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 5-7
- 40- Gök Y., Bekaroğlu Ö. *Synth. React. İnorg. Met.-Org. Chem.* 1981, 11(7), 621-631
- 41- Ertaş M., Ahsen V., Gül A., Bekaroğlu Ö., *J. Of Organometal. Chem.*, 1987, 335, 105-108

42- Piechocki C., Simon J., *Nou. J. De Chi.*, 1985, 9, 159

43- Gürek A.G., Ahsen V., Heinemann F., Zugenmaier P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, 401, 75-91

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Erzurum’da doğan Savaş ASMA, ilk öğrenimini Erzurum’da, orta ve lise öğrenimini Bursa’da tamamlamıştır. 1998 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2002 yılından itibaren Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi, Nükleer Tıp Anabilim Dalında laborant olarak görev yapmaktadır.