

Bis{3-(2-amino-benzilimino)-pentan-2-on oksimato}kobalt(III) sakkarinat monohidrat kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özellikleri

Hasene MUTLU GENÇKAL*

¹Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 16059, Bursa, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 29.07.2017
Kabul Tarihi (Accepted Date): 10.11.2017

Özet

Bu çalışmada, Na(sac) (sac: sakkarinat) varlığında kobalt(II) klorür ile 1-(2-etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksimin (HL) tepkimesinden $[Co(HL)_2](sac).H_2O$ kompleksi elde edildi. Bu yeni kompleksin yapısal aydınlatması elementel analiz, spektroskopik yöntemler (UV-Vis., FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS) ve termal analiz yöntemleri (TG-DTA) ile gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar kompleks oluşumu sırasında ligandın halka açılma tepkimesine uğradığını ve zincir tautomerinin bir N,N,N-verici olarak davrandığını göstermektedir. Co(III) iyonu ile iki HL' ligandının koordinasyonundan oluşan bu katyonik komplekste, sac anyonu tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresinin dışında yer almaktadır.

Anahtar kelimeler: 1-(2-Etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksim, kobalt(III) kompleksi, sakkarinat.

Synthesis, characterisation and thermal properties of bis{3-(2-amino-benzylimino)-pentan-2-one oximato}cobalt(III) saccharinate monohydrate complex

Abstract

In this work, $[Co(HL)_2](sac).H_2O$ was obtained from the reaction of cobalt(II) chloride with 1-(2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-quinazolin-2-yl)-ethanone oxime (HL) within the presence of Na(sac) (sac: saccharinate). The new complex was characterized by elemental analysis, spectral methods (UV-Vis., FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS)

* Hasene MUTLU GENÇKAL, hasenem@uludag.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0026-7755>

and thermal analysis (TG-DTA). The obtained results show that the ligand undergoes a ring-opening reaction upon formation of the complex and the chain tautomer acts as N,N,N-donor. The sac anion remains outside the coordination sphere as complementary ion in the cationic complex of the coordination of Co(III) ion and two HL' ligands.

Keywords: 1-(2-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-quinazolin-2-yl)-ethanone oxime, cobalt(III) complex, saccharinate.

1. Giriş

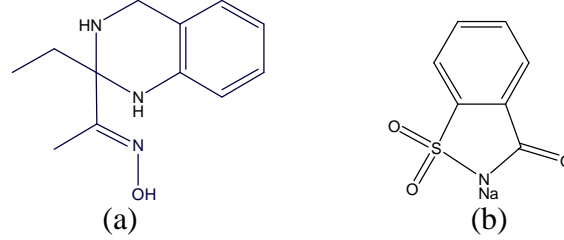
Koordinasyon kimyasında, oksim olarak adlandırılan ve yapılarında $>C=N-OH$ fonksiyonel grubunu bulunduran ligantlar [1], biyolojik ve yapısal önemleri nedeniyle araştırmacılar tarafından oldukça fazla çalışılmıştır. Oksimler metal iyonları ile başlıca spesifik ve seçici tepkimeler verirler [2, 3]. $>C=N-OH$ grubunun yanı sıra yapılarında $>C=N-R$ fonksiyonel grubunu bulunduran α -imino oksimler, Schiff bazları sınıfına girer. Aynı yapıda imin ve oksim $>C=N-$ gruplarını bulunduran bu bileşikler kararlı beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilirler.

Kinazolinler bitki ve mikrobiyal kaynaklardan elde edilebilen doğal ürünlerdir. Kinazolin türevlerinin pek çok ve çeşitli biyolojik özellikleri, bu bileşiklerin sentezi ve kullanım alanlarının araştırılmasını yıllardır ilgi odağı haline getirmiştir. Bu gruba içeren bileşikler diüretik, antihipertansif, antibiyotik, antiinflamatuvar, antikonvülsan, antibakteriyel ve antitümör gibi pek çok farmakolojik aktivite gösterirler [4-12].

Kinazolin türevi olan hidrokinaolinlerin en bilinenlerinden biri ise 1,2,3,4-tetrahidrokinaolinlerdir. 1,2,3,4-Tetrahidrokinaolinler, benzen halkasına bitişik heksahidropirimidin halkası içeren yapılardır. Farklı polaritedeki çözücülerde aldehit ve ketonların amin ile kondenzasyon tepkimesinden elde edilirler [13]. Burada Schiff bazı ile heterosiklik halka, tautomerik dengededir [9] ve bu tautomerik dengede halka formu genellikle baskın olan türdür [14]. 1,2,3,4-Tetrahidrokinaolinlerle ilgili olarak halka zincir tautomerizmi, yapılan çalışmalarda ayrıntılı olarak araştırılmıştır [15-17]. Bu bileşiklerin koordinasyon kimyası üzerine olan çalışmaları ise az sayıdadır. Sanmartín-Matalobos ve çalışma arkadaşlarının metal koordinasyonunu kullanarak Schiff bazları ve tetrahidrokinaolinler arasındaki tautomerik dengenin kontrolü üzerine yaptığı araştırmalar bu konu ile ilgili çalışmalardan bazılarıdır [18-20]. Ayrıca literatürde, oksim grubu içeren 1,2,3,4-tetrahidrokinaolin türevlerinin ve onların metal iyon komplekslerinin sentezine ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar yer almaktadır [21-27].

En fazla bilinen yapay tatlandırıcılardan biri sakkarin (o-sülfobenzoimid ya da 1,1-diokso-1,2-benzotiazol-3-on)'dir. Sakkarin ve deprotonasyonu sonucu oluşan sakkarinat anyonu metal iyonlarına değişik uçlardan (bir imin azotu, bir karbonil oksijeni, iki sülfonil oksijeni) bağlanabilmektedir [28, 29]. Sakkarinin biyolojik önemi nedeniyle sakkarinat içeren metal komplekslerine ilgi çok fazladır. Sakkarinat iyonu koordinasyon bileşiklerinde tamamlayıcı iyon [30-35] veya koordine ligand [28, 29, 31-33, 36] olabildiği gibi bazı bileşiklerde hem ligand hem de tamamlayıcı iyon olarak bulunabilmektedir [34, 37-39]. Son yıllarda özellikle N-verici ligandlar ve sakkarinat içeren metal komplekslerinin çalışmalarına rastlanmaktadır [30-39].

Bu çalışmada, Şekil 1’de gösterilen sodyum sakkarinat varlığında 1-(2-etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksim (HL) ve kobalt(II) klorürün tepkimesinden $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi elde edildi. Bu yeni kompleksin yapısal aydınlatması spektroskopik yöntemler (UV-Vis., FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve LC-MS) kullanılarak, ayrıca elementel analiz ve teermal analiz yöntemleri (TG-DTA) ile gerçekleştirildi.



Şekil 1. (a) 1-(2-Etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksim, HL; (b) sodyum sakkarinat.

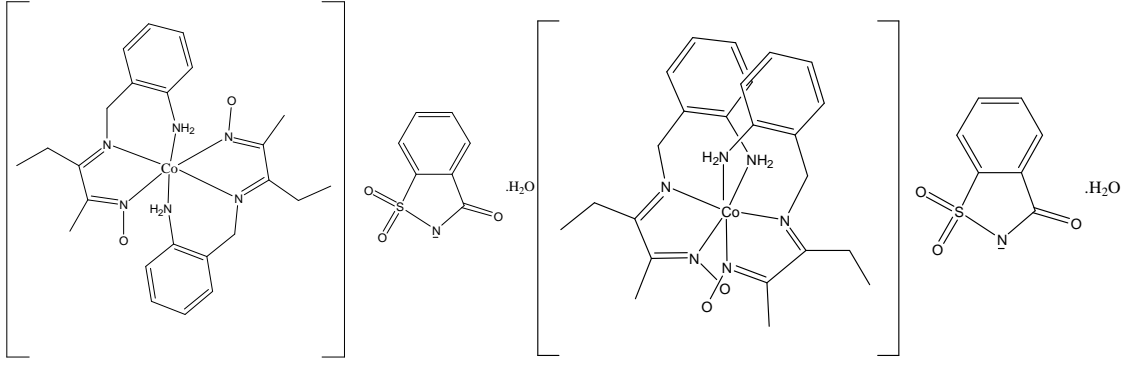
2. Materyal ve metot

Bütün kimyasallar Merck, Carlo-Erba, Aldrich ve Sigma Chemical Co. firmalarından temin edilmiştir. 1-(2-etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksim, (HL) literatürde daha önce belirtildiği gibi sentezlenmiştir [27].

Bileşiğin elementel analizi (C, H ve N) ve kütle spektrumu TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı (BUTAL)’nda gerçekleştirilmiştir. UV-Vis. spektrumu, bileşiğin 1×10^{-4} M’lık metanol çözeltisi kullanılarak Shimadzu marka UV-1700PharmaSpec model spektrofotometre ile 800–200 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları DMSO- d_6 içerisinde 25°C ’de Varian Mercury Plus 400 MHz spektrometer ile alınmıştır. FT-IR spektrumu KBr pellet hazırlanarak $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde Thermo-Nicolet 6700 Fourier-Transform Infrared Spektrometresi ile kayıt edilmiştir. Teermal analiz eğrileri Seiko Exstar TG/DTA 6200 teermal analiz cihazı kullanılarak kuru hava atmosferinde, Pt kroze içerisinde, $25\text{--}900^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır. Kompleksin manyetik duyarlılığı oda sıcaklığında Sherwood Scientific marka MK1 model cihaz ile ölçülmüştür.

2.1. $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi

5 mL etanol içerisinde hazırlanan $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine (1.00 mmol, 0238 g) 20 mL etanoldeki HL çözeltisi (1.00 mmol, 0.219 g) damla damla ilave edilir ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra $\text{Na}(\text{sac})\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 0.205 g) bu karışıma ilave edilir ve ~ 30 dak. daha karıştırılır. Çözelti ürün oluşumu için oda koşullarında birkaç gün bekletildiğinde tuğla rengi ürün elde edilir (Şekil 2). e.n.: 245°C (DTA_{max} , bozunma). Hesaplanan, %: C 53.52; H 5.51; N 14.09. $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{N}_7\text{O}_6\text{SCo}$ (695.7 g/mol). Bulunan, %: C 53.68; H, 5.53; N 14.25. LC-MS (metanol) m/z: 696.4 $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}^+$; 676.9 $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})^+$; 494.7 $[\text{Co}(\text{HL}')_2]^+$. μ_{eff} : Diamagnetic. UV-Vis (methanol), λ_{max} , nm ($\epsilon \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$): 402 (0.27); 275 (2.99); 215 (3.41).



Şekil 2. $[Co(HL')_2](sac).H_2O$ kompleksi için önerilen yapılar.

3. Bulgular

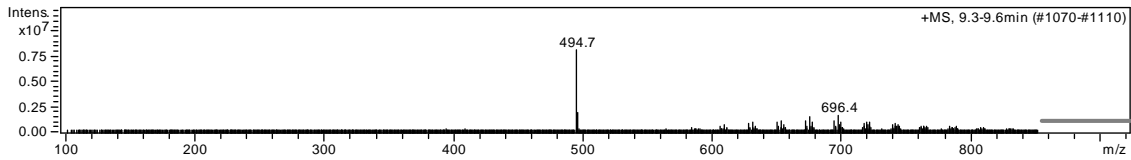
3.1. Elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümü ve UV-Vis spektrumu

HL ve onun imin tautomerinin Co(III) kompleksine ait bazı veriler materyal ve metod kısmında yer almaktadır. Bu veriler incelendiğinde C, H ve N % değerlerinin önerilen $[Co(HL')_2](sac).H_2O$ formülü ile oldukça uyumlu olduğu görülür. Manyetik duyarlılık ölçümü kompleks oluşumu sırasında havanın oksijeniyle kobalt (II) iyonlarının kobalt(III)'e yükseltlendiğini ve oktahedral geometride düşük spin d^6 yapısının oluştuğunu gösterir [22-26].

Tek başına ligand 208 nm, 245 nm ve 300 nm'de [27] olmak üzere üç karakteristik absorpsiyon band maksimumu gösterirken serbest sakkarinat 266 nm ve 221 nm'de [34] band maksimumlarına sahiptir. Bu bandlar intraligand geçişlerine aittir. Kompleksin elektronik spektrumu incelendiğinde ise 215 nm, 275 nm ve 402 nm'de üç band maksimumu görülür. Bunlardan 215 nm ve 275 nm'deki intraligand geçişleri ile ilgiliyen 402 nm'deki liganttan metale yük transfer geçişleriyle alakalıdır.

3.2. Kütle spektrumu

Komplekse ait kütle spektrumu, $m/z = 696.4$ 'te $[Co(HL')_2](sac).H_2O^+$, $m/z = 676.9$ 'da $[Co(HL')_2](sac)^+$ ve $m/z = 494.7$ $[Co(HL')_2]^+$ iyonlarına ait pikleri vermektedir (Şekil 3). Bu sonuçlar önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 3. $[Co(HL')_2](sac).H_2O$ kompleksine ait kütle spektrumu.

3.3. FT-IR spektrumu

$[Co(HL')_2](sac).H_2O$ kompleksine ait KBr pellet hazırlanarak alınan FT-IR spektrumu değerleri ve literatürden alınan HL [27] ve $Na(sac).H_2O$ [40] spektrum değerleri Tablo 1'de yer almaktadır. $[Co(HL')_2](sac).H_2O$ kompleksinin spektrumunda band maksimumu 3430 cm^{-1} olan yayvan band yapıdaki kristal suyunun varlığını doğrulamaktadır [41]. Ligandın spektrumunda 1606 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(C=N_{oxime})$ band maksimumu kompleks spektrumunda 1578 cm^{-1} gibi oldukça düşük dalga sayısına

kaymıştır. Bu kayma oksim grubunun N atomundan koordinasyonun gerçekleşmesi sonucu C=N bağ elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir [41-43]. Ligandın 885 cm⁻¹'de gözlenen N-O gerilme titreşimi ise komplekste ~168 cm⁻¹ daha yüksek dalga sayısında saptanmıştır. Bu da -OH hidrojeninin kopması ve oksim N atomu üzerinden koordinasyonun gerçekleşmesi sonucu N ile O atomları arasında çift bağ karakterinin artması şeklinde yorumlanabilir [44]. Serbest ligandın spektrumu ile karşılaştırıldığında kompleksin FT-IR spektrumunda 1590 cm⁻¹'de gözlenen (C=N_{imine}) gerilme titreşimine ait yeni band maksimumu, kompleks oluşumuyla heterosiklik halkanın açıldığını ve kompleksin zincir formu ile oluştuğunu kanıtlar [22-27]. Ayrıca ligandın FT-IR spektrumunda 1304 cm⁻¹'de gözlenen heterosiklik halka (-C-N-) bandının, kompleksin spektrumunda gözlenmemesi ve 3249 cm⁻¹ ve 3205 cm⁻¹'de gözlenen (-NH₂) titreşim gerilmeleri de halka açılmasına kanıt sağlamaktadır [22-27]. Kompleks spektrumunda 1626 cm⁻¹'deki keskin band sakkarinat anyonunun karakteristik (C=O) grubuna aittir. SO₂ grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1246 cm⁻¹ ve 1146 cm⁻¹'de çıkmıştır. 1330 cm⁻¹ ve 948 cm⁻¹'deki pikler ise sakkarinat iyonundaki (CNS) yarımının simetric ve asimetric gerilme değerleridir. Bu değerler literatürdeki diğer sakkarinat tuzları ile benzerdir [30, 32-35]. Kompleksteki sakkarinat anyonunun, IR spektrum verilerinin sodyum sakkarinat için elde edilen verilere göre fazla değişmemesi sakkarinat anyonunun tamamlayıcı iyon olarak kompleks yapısında yer aldığını doğrulamaktadır.

Tablo 1. Bileşiklerin karakteristik IR spektrumu verileri (KBr disk, cm⁻¹).

Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN}_{\text{im}})$	$\nu(\text{CN}_{\text{ox}})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CNS})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CNS})$
Na(sac).xH ₂ O♦	3333ş, y 3264ş	-	1642ş 1629k	-	-	-	1336o	1258ş	1150ş	950o
HL•	2877y*	3393k 3280k	-	-	1606ş,k	885o	-	-	-	-
[Co(HL') ₂](sac).H ₂ O	3430y	3249k 3205k	1626k	1590o	1578k	1053o	1330o	1246k	1146ş	948o

♦: [40] nolu kaynak, •: [27] nolu kaynak, o: orta şiddette, ş: şiddetli, k: keskin, y: yayvan, *: (O-H...N)

3.4. NMR spektra

Komplekse ait NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde alınmış olup Tablo 2'de ¹H-NMR ve Tablo 3'te ¹³C-NMR verileri görülmektedir. ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, ligand için 10.59 ppm'de singlet olarak gözlenen -OH proton rezonansının, kompleksin ¹H-NMR spektrumunda görülmemesi oksim grubunun deprotonasyonunu kanıtlar [22-26]. İntegrasyonu yapılmış kompleks spektrumunda iki protona karşılık gelen 5.68 ppm ve 5.35 ppm'deki rezonanslar kompleks oluşumunda ligandın halka açılmasına uğradığını ve zincir formunun oluştuğunu gösterir. Aynı zamanda kompleksteki her iki metilen grubuna ait protonların kimyasal kayma değerlerinin önemli derecede zayıf alana kayması, halka açılmasının gerçekleştiğini ve halka açılması sonucu oluşan imin grubunun N atomunda metal iyonuna koordinasyonun gerçekleştiğini doğrular [22-26]. Ligand ve sakkarinat iyonuna ait aromatik halka protonları ise 7.65-6.54 ppm arasında gözlenmiştir.

¹³C-NMR spektrum verileri incelendiğinde, ligantta 72.11 ppm'de çıkan kuarterner karbon atomu rezonansı kompleks spektrumunda gözlenmemiş buna karşılık kompleks oluşumu sonucu 139.18'de yeni bir kimyasal kayma değeri saptanmıştır. Gözlenen bu yeni rezonans değeri, kompleks oluşumu sırasında liganttaki heterosiklik halkanın açıldığını ve ligandın komplekse zincir formunda bağlandığını doğrulamaktadır [22-26]. İmin grubunun karbon atomunun kimyasal kayma değerinin beklenenden daha yüksek

alandaki çıkması ve aynı zamanda oksim grubu C atomu değerinin liganda göre daha yüksek alanda rezonansa gelmesi bu gruptaki N atomlarından koordinasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Ligantta kuaterner karbon atomuna bağlı metilen grubunun C atomu değerinin kompleks oluşumu sonucu yüksek alana kayması da imin N atomundan koordinasyonun gerçekleştiğini desteklemektedir [22-26].

Tablo 2. Ligand ve kompleksin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri (δ , ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (DMSO-d_6).

	HL•	$[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$
–OH	10.59* s, (1H)	–
H_{Ar}	6.82 d.t (1H, J = 8.0, 1.6); 6.70 d (1H, J = 7.2) 6.56 d.d (1H, J = 6.8, 1.2); 6.39 d.t (1H, J = 8.0, 1.2)	7.65 m (1H); 7.58 m (3H); 7.46 d (2H, J = 7.6) 7.16 t.d (2H, J = 7.2, 0.8); 7.06 t.d (2H, J = 7.6, 1.2); 6.54 d (2H, J = 8)
–NH	5.65 s (1H, N^1H); 2.57 s (1H, N^3H)	–
–NH ₂	–	5.68** d (2H, J = 12); 5.35** d (2H, J = 11,6)
–CH ₂ –N	3.62 d (1H, J = 16.4); 3.49 d (1H, J = 16.4)	5.00 d (2H, J = 14.8); 4.80 d (2H, J = 14.4)
–CH ₂ –	1.66–1.54 m (2H)	3.09 q (2H, J = 7.6); 2.78 q (2H, J = 7.6)
–CH ₃	1.75 s (3H); 0.82 t (3H, J = 7.6)	1.83 s (6H); 1.19 t (6H, J = 7.6)

•: [27] nolu kaynak, *: D_2O ilavesi sonrası gözlenmez., **: D_2O ilavesiyle pik yoğunluğu azalır., s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet

Kompleks spektrumunda 178.75 ppm'de gözlenen kimyasal kayma değeri sakkarinat iyonunun C=O grubuna aittir. Ligandın aromatik halka karbonlarının kimyasal kayma değerlerinin yanı sıra bu bölgede gözlenen diğer değerler sakkarinat iyonundan kaynaklanmaktadır. Bu değerler literatürde tamamlayıcı iyon olarak sakkarinat içeren kompleks tuzlarının değerleri ile oldukça uyumludur [30].

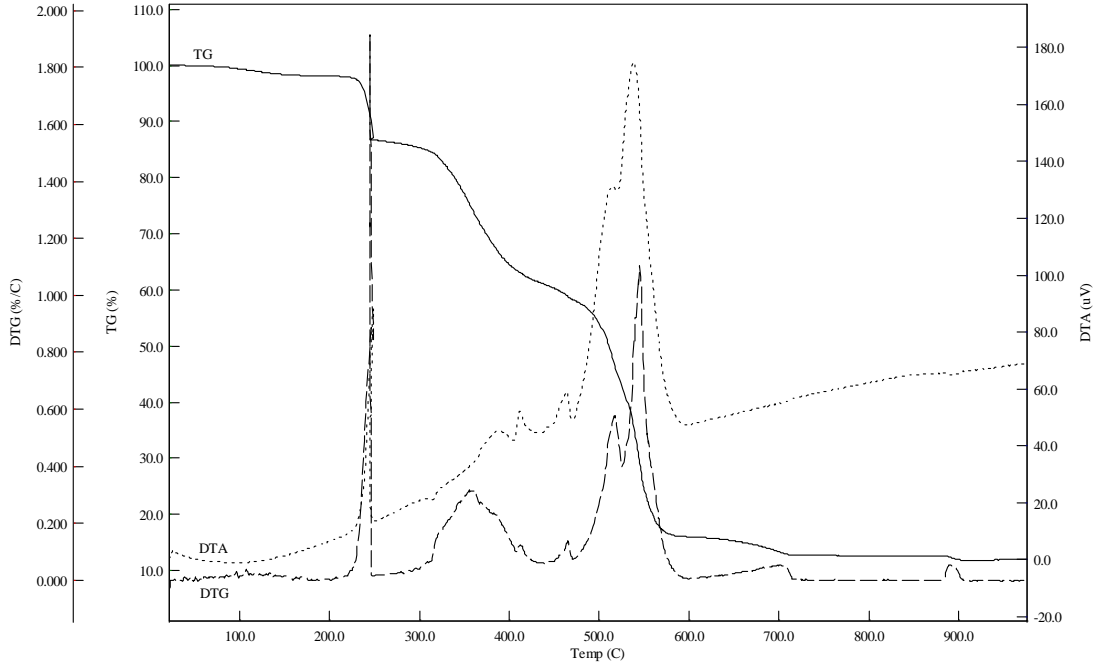
Tablo 3. Ligand ve kompleksin karakteristik $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verileri (δ , ppm; DMSO-d_6).

	HL•	$[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$
C=O	–	178.75
C=N _(oxime)	157.22	147.24
C=N _(imine)		139.18
C_{Ar}	144.66, 126.78, 125.65, 120.66, 115.68, 114.69	132.07; 131.80; 131.51; 129.70; 127.95; 125.88; 123.56; 122.99; 119.61
$\text{Alkyl} > \text{C} <$	72.11	–
–CH ₂ –N	42.72	51.55
–CH ₂ –	31.90	22.81
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}$	9.89	12.98
–CH ₃	7.83	11.46

•: [27] nolu kaynak

3.5. Termal analiz

Komplekse ait TG-DTG-DTA eğrileri Şekil 4'te verilmektedir. Bu eğriler incelendiğinde 30 ve 180 °C arasındaki ilk endoteermal basamak 1 adet su molekülünün dehidratasyona karşılık gelmektedir (Bulunan 2.0; Hesaplanan 2.6 %). Susuz bileşik 180-210 °C arasında kararlıdır. 210°C'den sonra üç ekzoteermal ve bir endoteermal basamakta kompleksin bozunması gerçekleşmiştir. Sakkarinat anyonunun bozunması HL ligandının bozunması tamamlanmadan başladığı için termal analiz eğrilerinden bozunma basamaklarını ayırmak mümkün değildir. 724-880°C arasında kararlı olan bozunma ürünü Co₂O₃ (Bulunan: 12.7; Hesaplanan: 11.9 %) daha yüksek sıcaklıkta CoO'ye dönüşür (Bulunan: 11.9; Hesaplanan: 10.8).



Şekil 4. [Co(HL')₂](sac).H₂O kompleksine ait termal analiz eğrileri.

4. Tartışma

Yapılan çalışmada [Co(HL')₂](sac).H₂O kompleksi sentezlenmiş ve yapısı çeşitli spektroskopik yöntemler, elementel analiz, termal analiz ve manyetik duyarlılık ölçümü ile aydınlatılmıştır. Çalışmada kullanılan ligand, literatürdekine benzer şekilde kompleks oluşumu sırasında halka açılmasına uğramış ve oktahedral geometride Co(III) metal iyonuna amin, imin ve oksim N atomları ile koordine olmuştur. Bu tip ligandların kompleksleri için literatürde yapılan çalışmalarda anilin tipi zincir formu saptanmıştır [22-26]. Bu çalışmada da, elde edilen sonuçlara ve literatüre dayanarak ligand için anilin tipi halka açılması önerilmiştir. Yeni bir kompleks olan [Co(HL')₂](sac).H₂O yapısında iki amin-imin-oksım ligandı içerir. Ayrıca (+1) yüklü kompleks iyonunun yük dengliği literatürdeki benzerlerinden farklı olarak yapıda tamamlayıcı iyon olarak yer alan sakkarinat tarafından sağlanır. Ortamda klorür iyonlarının varlığına rağmen katyonik kompleksin sakkarinat iyonuna ilgisi daha fazladır. Bu nedenle [Co(HL')₂]⁺ iyonu biyolojik olarak önemli bir anyon olan sakkarinat için olası potansiyel anyon reseptörü olarak önerilebilir.

Teşekkür

Bu çalışmayı UAP(F)-2011/72 nolu proje ile destekleyen Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Kaynaklar

- [1] Chakravorty, A., Structural chemistry of transition oximes, **Coordination Chemistry Reviews**, 13, 1-46, (1974).
- [2] Dalman, Ö., Tüfekçi, M., Nohut, S., Güner, S. ve Karaböcek, S., Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-ethylamino]-ethyl-imino}butan-2-one oxime, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 27, 183-189, (2002).
- [3] Cupertino, D., Mc Partlin, M. ve Zissimos, A.M., Synthesis of cobalt(II) complexes of derivatised salicylaldoxime ligands; X-ray crystal structures of DMSO adducts of bis(3-nitro-5-methylsalicylaldoximato)cobalt(II) and bis(3-nitro-5-phenylsalicyl aldoximato)cobalt(II), **Polyhedron**, 20, 26-27, 3239-3247, (2001).
- [4] Michael, J.P., Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids, **Natural Product Reports**, 16, 6, 697-709, (1999).
- [5] Bathini, Y., Sidhu, I., Singh, R., Micetich, R.G. ve Toogood, P.L., Synthesis of substituted quinazolines, **Tetrahedron Letters**, 43, 3295-3296, (2002).
- [6] Pereira, M.F., Thiery, V. ve Besson, T., Synthesis of novel 2,3-substituted quinazolin-4-ones by condensation of alkyl or aromatic diamines with 5-(*N*-arylimino)-4-chloro-5*H*-1,2,3-dithiazoles, **Tetrahedron**, 63, 4, 847-854, (2007).
- [7] Bedi, P.M.S., Kumar, V. ve Mahajan, M.P., Synthesis and biological activity of novel antibacterial quinazolines, **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 14, 5211-5213, (2004).
- [8] Pandey, V.K., Mukesh, A.K. ve Trivedi, N., An investigation leading to preparation of tetrahydro-quinazoline derivatives involving ureidoalkylation and α -amidoalkylation reactions, **Indian Journal of Chemistry**, 47B, 1910-1914, (2008).
- [9] Correa, W.H., Papadopoulos, S., Radnidge, P., Roberts, B.A. ve Scott, J.L., Direct, efficient, solvent-free synthesis of 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines, **Green Chemistry**, 4, 3, 245-251, (2002).
- [10] Katritzky, A.R., Singh, S.K. S.K. ve He, H., Novel synthesis of hexahydropyrimidines and tetrahydroquinazolines, **The Journal of Organic Chemistry**, 67, 9, 3115-3117, (2002).
- [11] Church, R.F.R., Maleike, R.R. ve Weiss, M.J., Diazirines. 3.¹ Synthesis of a series of diazirine-containing molecules and their pharmacological evaluation, **Journal of Medicinal Chemistry**, 15, 5, 514-518, (1972).
- [12] Okumura, K., Yamada, Y., Oine, T., Tani, J., Ochiai, T. ve Inoue, I., 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. 3.¹ Synthesis and choleric activity of quinazoline derivatives, **Journal of Medicinal Chemistry**, 15, 5, 518-523, (1972).
- [13] Zelenin, K.N., Potapov, A.A., Lagoda, I.V., Alekseev, V.V., Sinkkonen, J. ve Pihlaja, K., First case of ring-chain tautomerism of *N*-unsubstituted 1,2,3,4-

- tetrahydroquinazolines, **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, 38, 9, 1148-1149, (2002).
- [14] Zelenin, K.N., Potapov, A.A., Alekseev, V.V. ve Lagoda, I.V., Ring-chain tautomerism of 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. The products of reaction of 1,3-dicarbonyl compounds with 2-aminomethylaniline, **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, 40, 7, 903-910, (2004).
- [15] Göblyös, A., Lázár, L. ve Fülöp, F., Ring-chain tautomerism of 2-arylsubstituted-hexahydropyrimidines and tetrahydroquinazolines, **Tetrahedron**, 58, 1011-1016 (2002).
- [16] Sinkkonen, J., Zelenin, K.N., Potapov, A.A., Lagoda, I.V., Alekseyev, V.V. ve Pihlaja, K., Ring-chain tautomerism in 2-substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. A ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR study, **Tetrahedron**, 59, 1939-1950, (2003).
- [17] Gawinecki, R., Kolehmainen, E., Kuczek, A., Pihlaja, K. ve Osmialowski, B., Complex tauto- and rotamerism of 2-(R-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines, **Journal of Physical Organic Chemistry**, 18, 737-742, (2005).
- [18] García-Deibe, A.M., Sanmartín-Matalobos, J., González-Bello, C., Lence, E., Portela-García, C., Martínez, L. ve Fondo, M., Metal-assisted ring-closing/opening process of a chiral tetrahydroquinazoline, **Inorganic Chemistry**, 51, 3, 1278-1293, (2012).
- [19] Sanmartín-Matalobos, J., Portela-García, C., Martínez, L., González-Bello, C., Lence, E., García-Deibe, A.M. ve Fondo, M., Structural variety of zinc and copper complexes based on a 2,3-disubstituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline ligand, **Dalton Transactions**, 41, 23, 6998-7004, (2012).
- [20] Sanmartín-Matalobos, J., Portela-García, C., García-Deibe, A.M., Fondo, M. ve Briones-Miguéns, L., Tuning the ring-chain tautomerism of a tetrahydroquinazoline/Schiff base system with unexpected methanol oxidation, **Polyhedron**, 65, 181-186, (2013).
- [21] Çolak, A.T., Taş, M., İrez, G., Yeşilel, O.Z. ve Büyükgüngör, O., Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of 2-phenyl-2-(1-hydroxyiminoethyl)-1, 2,3,4-tetrahydroquinazoline and its novel nickel (II) complex, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 633, 3, 504-508, (2007).
- [22] Mutlu, H. ve İrez, G., Synthesis and characterization of new tridentate iminoxime ligands and their Co(III) complexes, **Turkish Journal of Chemistry**, 32, 731-741, (2008).
- [23] Mutlu, H., İrez, G., Çolak, A.T. ve Yılmaz, F., Syntheses and characterizations of a novel 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline and a Co(III) complex, **Journal of Coordination Chemistry**, 65, 2192-2200, (2012).
- [24] Şirikci, G., İrez, G. ve Mutlu Gençkal, H., 2-(Naphthalen-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline-2-carbaldehyde oxime and Co(III) and Ni(II) complexes of tridentate ligand containing oxime, imine and amine donor groups: syntheses, characterisation and thermal properties, **Acta Chimica Slovenica**, 59, 904-911, (2012).
- [25] Şirikci, G., Mutlu Gençkal, H. ve İrez, G., A new cyclic ligand and complexes of its open-chain tautomer with Co(III) and Ni(II) ions: Synthesis, characterization and thermal properties, **Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, 43, 9, 1139-1145, (2013).
- [26] Mutlu Gençkal, H., Pazarli, N. ve İrez, G., Syntheses, structural characterization, and thermal properties of new 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline ligands and their

- Co(III) complexes, **Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, 44, 5, 627-633, (2014).
- [27] Mutlu Gençkal, H., İnci, D., Aydın, R. ve İrez, G., Synthesis, characterisation, and equilibrium studies of 1-(2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-quinazolin-2-yl)-ethanone oxime and the copper(II) complex of its open-chain tautomer, **Russian Journal of General Chemistry**, 84, 11, 2240–2247, (2014).
- [28] İçbudak, H., Naumov, P., Ristova, M. ve Jovanovski, G., Structural Studies of bis(o-sulfobenzimidato)praseodymium(III) chloride hexahydrate, **Journal of Coordination Chemistry**, 606, 77-86, (2002).
- [29] Monira, S., Afrin, S., Azam, K.A., Hossain, M.K., Tocher, D.A., Ghosh, S., Rajbangshi, S., Kabir, S.E. ve Hogarth, G., Oxidative-addition of the N-H bond of saccharin (sacH) to a triosmium centre: Synthesis, structure and reactivity of Os₃(CO)₁₀(μ-H)(μ-sac), **Journal of Organometallic Chemistry**, 799-800, 281-290, (2015).
- [30] Singh, A., Sharma, R.P., Brandão, P., Felix, V. ve Venugopalan, P., Cationic cobalt(III) complex as anion receptor for biologically important anion: Synthesis, characterization and X-ray structure of [Co(phen)₃](C₇H₄NSO₃)₃·8.5H₂O where C₇H₄NSO₃ = saccharinate ion, **Journal of Molecular Structure**, 891, 1-3, 396–403, (2008).
- [31] Topçu, Y., Andaç, Ö., Yılmaz V. ve Harrison, W., Synthesis, characterization and spectral studies of triethanolamine complexes of metal saccharinates. Crystal structures of [Co(TEA)₂](SAC)₂ and [Cu₂(μ-TEA)₂(SAC)₂]·2(CH₃OH), **Journal of Coordination Chemistry**, 55, 7, 805–815, (2002).
- [32] Karadağ, A., Keskin Gözüaçık, A., Yılmaz, V.T., Yerli, Y. ve Şahin, E., Coordination versatility of 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) in new mono- and polynuclear metal(II) complexes of saccharinate: Synthesis, characterization and crystal structures, **Polyhedron**, 78, 24–30, (2014).
- [33] Mendiguchia, B.S., Pucci, D., Mastropietro, T.F., Ghedinia, M. ve Crispini, A., Non-classical anticancer agents: on the way to water soluble zinc(II) heteroleptic complexes, **Dalton Transactions**, 42, 6768-6774, (2013).
- [34] Güney, E., Yılmaz, V.T., Şengül, A. ve Büyükgüngör, O., Platinum(II) and palladium(II) saccharinato complexes with 2,2':6',2''-terpyridine: Synthesis, characterization, crystal structures, photoluminescence and thermal studies, **Inorganica Chimica Acta**, 363, 2, 438–448, (2010).
- [35] Yılmaz, V.T., Ertem, A., Güney, E. ve Büyükgüngör, O., Palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes with 2-aminomethylpyridine and 2-aminoethylpyridine: Synthesis, characterization, crystal structures, and thermal properties, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 636, 610–615, (2010).
- [36] Güney, E., Yılmaz, V.T., Şengül, A. ve Büyükgüngör, O., Syntheses, spectroscopic, structural, fluorescent and thermal properties of bis(saccharinato)copper(II) complexes with two bis(pyridylamine) ligands, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 637, 246–250, (2011).
- [37] Raad, A.T., Boghaei D.M. ve Khavasi, H.R., Saccharin complexes of zinc(II) with phenanthroline and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline: synthesis and characterization, **Journal of Coordination Chemistry**, 63, 2, 273–283, (2010).
- [38] Naumova, P., Jovanovski, G., Ristova, M., Razak, I.A., Çalır S., Chantrapromma, S., Fun, H. ve Weng Ng, S., Coordination of deprotonated saccharin in copper(II) complexes. Structural role of the saccharinate directed by

- the ancillary N-heterocyclic ligands, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 628, 2930–2939, (2002).
- [39] Herena, Z., Paşaoğlu, H., Kaştaş, G. ve Akdağ, K., Synthesis, spectrothermal and structural characterization of saccharinatobis(tris-hydroxymethyl aminomethane)zinc(II) saccharinate complex, $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 634, 1933-1936, (2008).
- [40] Jovanovski, G. ve Kamenar, B., 2 ionic saccharinates. 1A. Sodium saccharinate 2/3 hydrate, $C_7H_4NO_3SNa.2/3H_2O$. 1B. magnesium disaccharinate heptahydrate, $(C_7H_4NO_3S)_2Mg.7H_2O$, **Crystal Structure Communications**, 11, 1, 247-255, (1982).
- [41] Demir, İ. ve Pekacar, A.İ., Synthesis and characterization of some nickel(II), cobalt(II) and zinc(II) complexes with Schiff bases derived from the reaction of isontroso-p-chlorophenone and 1,2-diaminoethane with 1,4-diaminobutane, **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, 35, 825-828, (2005).
- [42] Deveci, M.A. ve İrez, G., The synthesis of some imino-oxime derivatives and investigation of their Ni(II), Co(II), Co(III) and Cu(II) complexes, **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, 26, 5, 871-881, (1996).
- [43] Kitiphaisalnont, P., Thohinung, S., Hanmungtum, P., Chaichit, N., Patarakorn, S. ve Siripaisarnpipat, S., Effect of metal ions and length of alkylenebridge on the strength of hydrogen bonds in diiminedioxime cobalt(III) and nickel(II) complexes, **Polyhedron**, 25, 2710-2716, (2006).
- [44] Ramadan, E.A.M., El-Mehasseb, I.M. ve Issa, R.M., Synthesis, characterization and superoxide dismutase mimetic activity of ruthenium(III) oxime complexes, **Transition Metal Chemistry**, 22, 529-534, (1997).