

57747

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ (E,E)-DİOKSİMLERİN, MONO VE HETERO-TRİNÜKLEER
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Halit KANTEKİN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Doktor”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05.01.1996
Tezin Savunma Tarihi : 01.03.1996

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yaşar GÖK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selahattin SERİN

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Oktay TORUL

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Fazlı ASLAN

OCAK - 1996
TRABZON

57747

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Çalışmada, literatürde bulunmayan L_1H_2 ve L_2H_2 formülleri ile gösterilen iki yeni (E,E)-vic-dioksim ve bunların farklı bileşim ve özellikte olan kompleks formları sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bütün bileşiklerin yapıları, çeşitli spektroskopik ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve teşviklerini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam, Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Tez yazımı sırasında sağladığı yardımlardan dolayı Sayın Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK'e, tez çalışmalarına sağladıkları maddi destekten dolayı K.T.Ü. Araştırma Fonu yöneticileri ve ilgililerine, kütle, elementel analiz ve NMR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Prof. Dr. Daryle H. BUSCH'a, yine bazı bileşiklerin elementel analizlerinin alınmasına yaptıkları yardımlardan dolayı Prof. Dr. Hamide Ertepinar'a, yazım ve çizimde yardımcı olan Arş. Gör. Miraç Nedim MISIR'a, Arş. Gör. Olcay BEKİRCAN'a, Arş. Gör. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na ve bütün Anorganik Kimya Lisansüstü çalışanlarına teşekkür ederim.

Ocak -1996

Halit KANTEKİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
TABLO LİSTESİ	XI
SEMBOL LİSTESİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Oksimler	3
1.2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi	3
1.2.2. Oksimlerin Özellikleri	4
1.2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu	5
1.2.4. Oksimlerin Eldesi	7
1.2.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilaminhidroklorür İle Reaksiyonundan	7
1.2.4.2. Ketiminlerin Hidroksiamin İle Reaksiyonundan	7
1.2.4.3. Nitrosolama Yöntemiyle	8
1.2.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden	8
1.2.4.5. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla	9
1.2.5. Oksimlerin Reaksiyonları	9
1.2.5.1. Isı Etkisi	9
1.2.5.2. Asitlerle Reaksiyon	10
1.2.5.3. Nükleofillerle Reaksiyonları	10
1.2.5.4. Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu	10
1.2.5.5. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu	11
1.2.5.6. Beckman Çevrilmesi	11
1.2.5.7. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu	12

1.2.5.8.	İndirgenme Reaksiyonları	12
1.3.	Crown Eterler	13
1.4.	Oksim Kompleksleri	16
1.5.	Oksimler Konusunda Son Gelişmeler	23
2.	DENEYSEL KISIM	30
2.1.	Kullanılan Aletler	30
2.2.	Kullanılan Maddeler	30
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	30
2.3.1.	1,11-Dikloro-3,6,9-Trioksoundekan Sentezi	30
2.3.2.	Benzo[15-Crown-5] Sentezi	31
2.3.3.	4'-Nitrobenzo[15-Crown-5] Sentezi	31
2.3.4.	Aminobenzo[15-Crown-5] Sentezi	31
2.3.5.	Asetilaminobenzo[15-Crown-5] Sentezi	32
2.3.6.	Asetilaminonitrobenzo[15-Crown-5] Sentezi	32
2.3.7.	Aminonitrobenzo[15-Crown-5] Sentezi	32
2.3.8.	4',5'-Diaminobenzo[15-Crown-5] Sentezi	32
2.3.9.	(E,E)-Diklorglioksim Sentezi	33
2.3.10.	Ru(NO)Cl ₃ ·5H ₂ O Kompleksinin Sentezi	33
2.3.11.	Tetrakis(Asetonitril) Cu(I)Hekzaflorofosfat Sentezi	33
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	34
2.4.1.	1,2-Bis(o-Nitrofenilaldimino)Benzo-[15-Crown-5], (1) Sentezi	34
2.4.2.	2,3;10,11-Dibenzo-6,7-Benzo-[15-Crown-5]-1,5,8,12-Tetraazadodekan, (2) Sentezi	35
2.4.3.	5,6;13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3-Bis(hidroksimino)-1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan (L ₁ H ₂), (3) Sentezi	36
2.4.4.	1,2-Bis(o-Nitrofenilaldimino)Benzen, (4) Sentezi	37
2.4.5.	2,3;6,7;10,11-Tribenzo-1,5,8,12-Tetraazadodekan, (5) Sentezi	38
2.4.6.	5,6;9,10;13,14-Tribenzo-1,4,8,11-Tetraaza-2,3-Bis(Hidroksimino) Siklotetradekan (6), (H ₂ L ₂) Sentezi	39
2.4.7.	[Co(L ₁ H) ₂ PyCl] (7) Mononükleer Co(III) Kompleksinin Sentezi	41
2.4.8.	[Co(L ₁ BF ₂) ₂ PyCl] (8) BF ₂ ⁺ Köprülü Co(III) Mononükleer Kompleksinin Sentezi	42
2.4.9.	[Cu ₂ Co(L ₁ BF ₂) ₂ PyCl] (PF ₆) ₂ (9) Hetero-trinükleer Kompleksinin Sentezi	43
2.4.10.	[Ru(L ₁ H) ₂ NOCl] (10) Mononükleer Ru(II) Kompleksinin Sentezi	44
2.4.11.	[Co(L ₂ H) ₂ PyCl] (11) Mononükleer Co(III) Kompleksinin Sentezi	45
2.4.12.	[Co(L ₂ BF ₂) ₂ PyCl] (12) BF ₂ ⁺ Köprülü Co(III) Mononükleer Kompleksinin Sentezi	46

2.4.13.	[Cd ₂ Co(L ₂ BF ₂) ₂ PyCl]Cl ₄ (13) Hetero-trinükleer Cd(II) Kompleksinin Sentezi	47
3.	BULGULAR	48
4.	İRDELEME	55
5.	SONUÇLAR	59
6.	KAYNAKLAR	60
7.	ÖZGEÇMİŞ	66



ÖZET

Bu çalışmada, iki yeni (E,E)-dioksim, 5,6:13,14-dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (H_2L_1) ve 5,6:9,10:13,14-tribenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (H_2L_2), sırasıyla 2,3:10,11-dibenzo-6,7-benzo(15-crown-5)-1,5,8,12-tetraazadodekan (2) ve 2,3:6,7:10,11-tribenzo-1,5,8,12-tetraazadodekan (5)'in (E,E)-dikloroglyöxim ile reaksiyonundan sentezlenmişlerdir. Burada (2) ve (5) bileşikleri sırasıyla 1,2-bis(o-nitrobenzilidenimino)benzo(15-crown-5) (1) ve 1,2-bis(o-nitrobenzilidenimino)benzen (4)'nin indirgenmeleri ile elde edilmiştir. Önce metal: ligant oranı 1:2 olan mononükleer kobalt (III) ve Ru (II) kompleksleri izole edilmiş; daha sonra da hidrojen köprülü mononükleer kobalt (III) kompleksi ile bortriflorür eterat'ın reaksiyonundan oluşan BF_2^+ köprülü kobalt (III) kompleksleri elde edilmiştir. BF_2^+ köprülü mononükleer kobalt (III) kompleksinin $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ veya $CdCl_2 \cdot H_2O$ ile reaksiyonundan heterotrinükleer kompleksler elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen dioksimler ve geçiş metal komplekslerinin yapıları, elemental analiz, 1H ve ^{13}C -NMR, IR, UV-VIS ve kütle spektral değerleri ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: vic-Dioksim, Makrosiklik Kompleks, Ligant, Crown Eter, Template Etki, Inclusion Bileşik, Konak-konuk Bileşikler.

SUMMARY

The Synthesis and Characterization of Novel (E,E)-Dioximes and Their Mono and Hetero-trinuclear Complexes

Two novel (E,E)-dioximes 5,6:13,14-dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (H_2L_1) and 5,6:9,10:13,14-tribenzo-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (H_2L_2), have been synthesized by the reaction of (E,E)-dichloroglyoxime with 2,3:10,11-dibenzo-6,7-benzo(15-crown-5)-1,5,8,12-tetraazadodecane (2) or 2,3:6,7:10,11-tribenzo-1,5,8,12-tetraazadodecane (5) which have been synthesized from the reduction of 1,2-bis(o-nitrobenzylidenimino)benzo(15-crown-5) (1) or 1,2-bis(o-nitrobenzylidenimino)benzene (4), respectively. Only mononuclear cobalt (III) and Ru (II) complexes with a metal/ligand ratio of 1:2 have been isolated then cobalt (III) complexes bridged with a BF_2^+ were obtained with hydrogen-bridged cobalt (III) complexes and boron-trifluoride etherat. The reaction of BF_2^+ -capped mononuclear cobalt (III) complex with $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ or $CdCl_2 \cdot H_2O$ give heterotri-nuclear complexes. The structure of the dioximes and their transition metal complexes are proposed according to elemental analyses, 1H and ^{13}C -NMR, IR, UV-VIS and mass spectra.

Key Words: vic-Dioxime, Macrocycles Complex, Ligand, Crown Ether, Template Effect, Inclusion Compound, Host-Guest Compounds.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No:</u>	
Şekil 1.	2-Hidroksimino Propiyonik Asit	3
Şekil 2.	syn-Benzaldoksim	4
Şekil 3.	anti-Benzaldoksim	4
Şekil 4.	syn-p-Tolilfenil Ketoksim veya anti-Fenil-p-Tolil Ketoksim	4
Şekil 5.	syn-Benzildioksim	4
Şekil 6.	Amphi- (veya syn-, anti- Benzildioksim)	4
Şekil 7.	anti-Benzildioksim	4
Şekil 8.	Dimetilglioksim Hidroklorür Tuzu	5
Şekil 9.	Oksim Grupları Arasındaki Denge	5
Şekil 10.	α - veya anti-Benzildioksim	6
Şekil 11.	β - veya syn-Benzildioksim	6
Şekil 12.	γ -amphi- veya syn-anti-Benzildioksim	6
Şekil 13.	Oksimlerin HCl İle Formasyon Değişimi	7
Şekil 14.	Aldehit ve Ketonların Hidroksilaminhidroklorür İle Reaksiyonları	7
Şekil 15.	Ketiminlerin Hidroksilamin İle Reaksiyonları	7
Şekil 16.	Nitrosolama Reaksiyonu	8
Şekil 17.	Alifatik Nitro Bileşiklerin İndirgenmesi	8
Şekil 18.	Siyanojen-di-N-oksit Katılması	9
Şekil 19.	Oksimlerin Isı Etkisi İle Ayrışması	9
Şekil 20.	Aldoksimlerin HCl İle Reaksiyonu	10
Şekil 21.	Oksimlerle Fenil Hidrazin Reaksiyonu	10
Şekil 22.	Oksimlerin Grignard Reaktifleri İle Reaksiyonu	11
Şekil 23.	Oksimlerin Karbonil Bileşikleri İle Reaksiyonu	11
Şekil 24.	Beckman Çevrilmesi Reaksiyonu	11
Şekil 25.	Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu	12
Şekil 26.	İndirgenme Reaksiyonu	12
Şekil 27.	Dibenzo-[18-Crown-6]	13
Şekil 28.	Benzo-[15-Crown-5]	13
Şekil 29.	Oksim Grupları İle Metaller Arasındaki Bağlanma Şekilleri	16
Şekil 30.	Oktahedral DMG Co(II) Kompleksi	17
Şekil 31.	Kare Düzlem DAG Co(II) Kompleksi	17
Şekil 32.	Trans Alkil Piridino Bis(Dimetilglioksimato) Co(III) Kompleksi	17

Şekil 33.	Trans Dimetilglioksimato Piridino Bis(Dimetilglioksimato) Co(III) Kompleksi	18
Şekil 34.	İç Kompleks	18
Şekil 35.	Crown Eter Grubu İçeren Makrosiklik vic-Dioksim Kompleksi	19
Şekil 36.	Costo Tipi Bir Kobaloksim	20
Şekil 37.	Co(III)'ün Şif Bazı Kompleksi	20
Şekil 38.	Kafes Yapılı Trimerik Ni(II) Kompleksi	21
Şekil 39.	Trans-Bis(α -Dioksimato) Ru(II) Kompleksi	21
Şekil 40.	Ru(II) İle Kompleks Oluşturabilecek Çeşitli vic-Dioksim Ligantları	22
Şekil 41.	(1) ve (3) Kompleks Yapıları	22
Şekil 42.	Ni(II), BF_2^+ Köprülü Kompleksi	23
Şekil 43.	Yeni Bir vic-Dioksim Ligandının BF_2^+ Köprülü Co(III) Kompleksi	23
Şekil 44.	$\text{H}_2\text{L}\cdot 2\text{NaX}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$ veya ClO_4^-)	24
Şekil 45.	1,3-Bis[Benzo-15-Crown-5]-2-Tiyookso-4,5-Bis(hidroksimino) İmidazol'ün Çeşitli Metal Kompleksleri	25
Şekil 46.	LH_2 Ligandının Co(III) İle Oluşturduğu Mono- ve Trinükleer Kompleksler	25
Şekil 47.	Bis(Antrasendioksimato) Co(II) BF_2^+ Köprülü Kompleksi	26
Şekil 48.	Ru(II) Klatroşelat Kompleksi	27
Şekil 49.	LH_2 Ligandının Oktahedral Ru(II) Kompleksi	27
Şekil 50.	LH_4 'ün Pentanükleer Cu(II) Kompleksi	28
Şekil 51.	(1) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	35
Şekil 52.	(2) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	36
Şekil 53.	5,6;13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3-Bis(Hidroksimino)-1,4,8,11-Tetrazasiklotetradekan (3), L_1H_2 'nin Elde Ediliş Reaksiyonu	37
Şekil 54.	(4) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	38
Şekil 55.	(5) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	39
Şekil 56.	5,6;9,10;13,14-Tribenzo-1,4,8,11-Tetraaza-2,3-Bis(Hidroksimino) siklotetradekan (6), L_2H_2 'nin Elde Ediliş Reaksiyonu	40
Şekil 57.	$[\text{Co}(\text{L}_1\text{H})_2\text{pyCl}]$ (7) Mononükleer Co(III) Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu	41
Şekil 58.	$[\text{Co}(\text{L}_1\text{BF}_2)_2\text{pyCl}]$ (8) BF_2^+ Köprülü Co(III) Mononükleer Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu	42
Şekil 59.	$[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{L}_1\text{BF}_2)_2\text{pyCl}](\text{PF}_6)_2$ (9) Hetero-trinükleer Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu	43
Şekil 60.	$[\text{Ru}(\text{L}_1\text{H})_2\text{NOCl}]$ (1) Mononükleer Ru(II) Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu	44
Şekil 61.	$[\text{Co}(\text{L}_2\text{H})_2\text{pyCl}]$ (11) Mononükleer Co(III) Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu	45

- Şekil 62. $[\text{Co}(\text{L}_2\text{BF}_2)_2\text{pyCl}]$ (12) BF_2^+ Köprülü Co(III) Mononükleer Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu 46
- Şekil 63. $[\text{Cd}_2\text{Co}(\text{L}_2\text{BF}_2)_2\text{pyCl}]\text{Cl}_4$ (13) Hetero-trinükleer Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu 47



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No:</u>
Tablo 1. Sentezlenen Bileşiklerin UV-VIS Değerleri	48
Tablo 2. Sentezlenen Bileşiklerin Analitiksel ve Fiziksel Değerleri	49
Tablo 3. Sentezlenen Bileşiklerin KBr Tabletlerde Karakteristik IR Bantları	50
Tablo 4. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Değerleri	51
Tablo 5. (1) ve (2) Bileşiklerine Ait ¹³ C-NMR Değerleri	52
Tablo 6. L ₁ H ₂ Ligandının ¹³ C-NMR Değerleri	53
Tablo 7. (5) ve (6) Bileşiklerine Ait ¹³ C-NMR Değerleri	54

SEMBOL LİSTESİ

DMGH ₂	: Dimetilgliksim
DPGH ₂	: Difenilgliksim
DAG	: Diaminogliksim
AADO	: Asetilaseton Dioksim Anyonu
PPh ₃	: Trifenilfosfin
Ø	: Fenil
L ₁ H ₂	: 5,6;13,14-Dibenzo-9,10-[Benzo-15-Crown-5]-2,3-Bis(Hidroksimino)-1,4,8,11-Tetrazasiklododesin
L ₂ H ₂	: 5,6;9,10;13,14-Tribenzo-2,3-Bis(Hidroksimino)-1,4,8,11-Tetrazasiklododesin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
e.n.	: Erime Noktası
BAW	: Butanol, Asetikasit, Su
IR	: Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
DMF	: Dimetilformamit
BTU	: Benzotiyüüre
DNA	: Deoksiribonükleikasit
Py	: Piridin
DMSO-d ₆	: Dötoro Dimetilsülfoksit
<u>vic-</u>	: Visinal
λ _{max}	: Maksimum Dalga Boyu
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri
(EI)	: Elektron İmpakt
(FAB)	: Hızlı Atomik Bombardıman
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon kimyasının temeli, 1895 yılında A. Werner tarafından atılmıştır. Bu alandaki çalışmalar, bu yüzyılın ilk on yıldan itibaren büyük bir ilerleme göstermiştir [1]. Koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan oluşur ve bu bileşikler iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırır [2]. Bu bilim alanı, metal iyon veya metal atomunun elektron alıcı (akseptör), elektron verici (donör) ile etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikler ve bunların yapılarının aydınlatılmasını içerir. Geçiş metal iyonlarının çeşitli ligantlarla oluşturdukları kompleks mekanizmaların incelenmesi, koordinasyon kimyası, biyo kimya, nükleer, boyar madde ve ilaç kimyası gibi bir çok alanlarda önem kazanmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici (elektron donör) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla donör özelliğe sahip gruplar varsa bu durumda reaksiyon sonunda bir veya daha fazla halka meydana gelir. Meydana gelen molekül, şelat bileşiği veya metal şelat olarak adlandırılır [1]. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye de şelat teşkil edici denir.

Ligantların donör özelliklerinin bağ teşkilinde önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı metal ve ligantların özelliklerine bağlı olarak değişik kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu sebeple kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bu sebepten dolayı koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkarlar. Klasik kimyasal teoriler bu bağ karakterlerini açıklamada güçlük çeker. Bu bileşiklere uygulanabilen ilk bağ teorisi Valens Bağ Teorisi'dir. Bu teori; merkez atomunun valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak, sözkonusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu sebeple oluşan sigma (σ) bağlarını esas alır. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarını aydınlatmak için kullanılan daha gerçekçi bir teori Kristal Alan Teorisi'dir. Bu teori, metal-ligant arasındaki bağı iyonik karakter taşıdığını kabul ederek, 1950'li yıllara kadar Valens Bağ Teorisi ile açıklanamayan bazı özellikleri açıklayabilmiştir. Koordinasyon bileşikleri teknikte bir çok yerde kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca sentezlerin yapılması yönünde yeni çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin

sentezi için çok çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak seçilecek yöntem ve teknik büyük ölçüde elde edilmesi istenen bileşiğe bağlıdır [3].

Büyük bir hızla gelişen koordinasyon kimyasının, günlük yaşantımıza kadar, her alanda kazandığı önem dikkate alındığında, bu çalışmanın amacı kendiliğinden ortaya çıkar.

Koordinasyon bileşiklerindeki canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hem'in prostetik grubu bu tür bileşiklere bir örnektir. Bu yapıda demir, pirrol sistemine bağlanarak kompleksleşmiştir. Yine bitkilerde fotosentez olayını kataliz eden ve hayati öneme sahip yeşil pigment klorofil maddesi de bir magnezyum-pirrol kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirrol sistemiyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. B₁₂ vitamini, canlı sistemlerdeki koordinasyon bileşiklerine verilecek önemli örneklerden birisidir.

Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan vic-dioksimler ve makrosiklik bileşiklerin gösterdikleri çeşitli özellikler, bu grup bileşiklerin bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. Koordinasyon bileşiklerinin bu grubu, boyar maddeler ve lak sanayiinde otooksidasyon katalizörlerinde polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayiinde, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar [4].

Bu grup içerisinde önemli bir yer tutan makrosiklikler ise 1967 yılından beri üzerinde yoğun olarak çalışılan taç-eter (crown eter) bileşikleridir. Taç-eterler, alkali ve toprak alkali metallerle ve hatta organik moleküllerle bile kompleks oluşturmakta bu özelliklerinden dolayı da biyolojik sistemlerde önemli bir model olarak kullanılmaktadır [5]. Kompleksleşmenin seçiciliği uygulamaları arasında; kimyasal sensörler, membran, radyo izotoplarının hareketsizleşmesi, faz transferi katalizörleri gibi önemli uygulama alanları bulunmaktadır [6].

Bu çalışmada, iki yeni (E,E)-dioksim ligandının sentezi amaçlanmıştır. Bu ligantlardan biri L₁H₂ formülü ile gösterilen, 4 donör azot atomu içeren 14 üyeli bir makrosiklik halkaya bağlı crown eter grubu içeren yeni bir vic-dioksim ligandı ve diğeri L₂H₂ formülü ile gösterilen 4 donör azot atomu içeren, 14 üyeli bir makrosiklik halka içeren bir vic-dioksim ligandır.

L₁H₂ ligandının Co(III) iyonları ile aksiyal konumlarda klorür ve piridin içeren oktahedral yapıdaki mononükleer kompleksi, mononükleer kompleksinden BF₃-etiler kompleksini yardımıyla BF₂⁺ köprülü kompleksi, BF₂⁺ köprülü mononükleer Co(III) kompleksinden [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ yardımıyla hetero-trinükleer Cu(I) kompleksi ve aksiyal konumlarda nitrosil ve klorür grubu içeren hidrojen köprülü Ru(II) kompleksinin sentezi amaçlanmıştır.

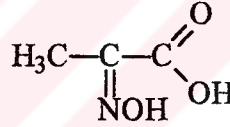
L_2H_2 ligandının Co(III) ile aksiyal konumlarda piridin ve klorür içeren mononükleer Co(III) kompleksi, BF_2^+ köprülü Co(III) kompleksi ve hetero-trinükleer Cd(II) kompleksinin sentezi amaçlanmıştır.

İki yeni (E,E)-dioksim ligandının ve farklı formasyonda, farklı özellikte olan kompleks bileşiklerin yapıları, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS, kütle spektral verileri ve elementel analiz sonuçları ile aydınlatılması amaçlanmıştır.

1.2. Oksimler

1.2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi

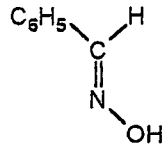
Oksim ismi, oksim ($C=N-OH$) isminin kısaltılmasıyla elde edilir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna "oksım" kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim [$CH_3-CH=NOH$] gibi, bugün ana grup aldehit veya keton olmak kaydıyla hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilebilir. Örneğin Şekil 1'deki yapı 2-hidroksimino-propiyonik asit olarak isimlendirilebilir [3].



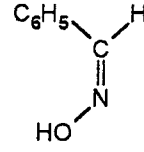
Şekil 1. 2-Hidroksimino Propiyonik Asit.

Oksimler, aldehit veya keto gruplarındaki oksijenin yer değiştirmesiyle aldehit veya ketonlardan oluşurlar. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Buradaki azot atomu, kuvvetli bazik ve hidroksil grubu ise orta derecede asidik karakterdedir.

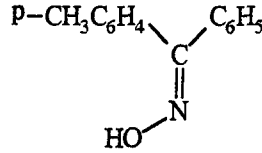
Oksim kimyasında, syn- ve anti- terimleri cis- ve trans- terimlerinin yerine kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde syn- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu konfigurasyon anti- formundadır. Şekil 2'de syn-, Şekil 3'te anti-benzaldoksim gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan substituentlerin yerine göre seçilir. Şekil 4'te syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksimi belirtmektedir.



Şekil 2. syn-benzaldoksim

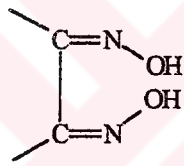


Şekil 3. anti-benzaldoksim

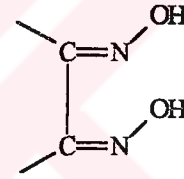
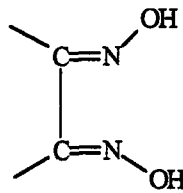


Şekil 4. syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim

α -Dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 5., 6., 7) sırasıyla syn-, amphi- ve anti- formlarını göstermektedir [8].



Şekil 5. syn-

Şekil 6. Amphi-
(veya syn-, anti)

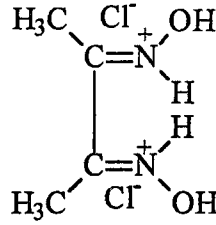
Şekil 7. Anti-

1.2.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, orta derecede eriyen katı maddelerdir. Suda bir dereceye kadar çözünürler. Oksimler içerisinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucudur [7].

Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden sulu NaOH'te çözünürler ve CO₂ ile çökerler. α-Dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. Glioksimde P_{k_a}=10,7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler.

Oksimler, çifte bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterirler. Hidroksil aminden 10 kat daha az baziktirler. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 8'de DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" gösterilmektedir.

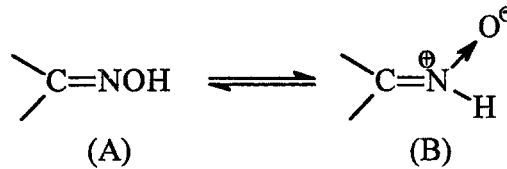


Şekil 8. Dimetilglioksim Hidroklorür Tuzu

Oksimlerin IR spektrumlarında : 3600-3400 cm⁻¹'de O-H gerilim, 1600-1665 cm⁻¹'de C=N gerilme absorpsiyonu, 940-885 cm⁻¹'de N-O gerilme absorpsiyon bantları ortaya çıkmaktadır.

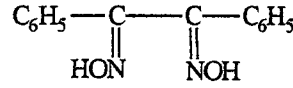
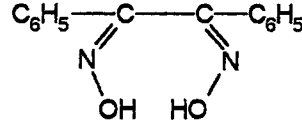
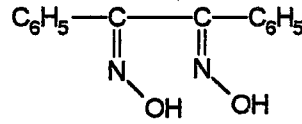
1.2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

Oksimler, Şekil 9'da görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir [7].



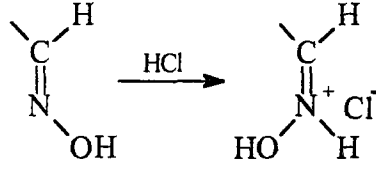
Şekil 9. Oksim Grupları Arasındaki Denge

O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan nötron difraksiyon çalışması Şekil 9/B'nin lehine gerçekleştirilmiştir. Oksimler, katı halde hidrojen bağları ile birarada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri, ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır [7]. Oksimler, çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterirler. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır [9]. Benzil dioksimin stereo izomeri için bu özellik Şekil 10., 11. ve 12'de gösterilmiştir.

Şekil 10. α - veya anti-benzildioksim (e.n. 237°C)Şekil 11. β - veya syn-benzildioksim (e.n. 206°C)Şekil 12. γ -amphi- veya syn-anti-benzildioksim (e.n. 166°C)

İzomerler, kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin ve DMG içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında TLC başarılı bir şekilde kullanılmıştır [7]. Böylece 2,2'-pridiloksimler'in çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır

Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bu izomerlerin çoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0.5-5 kcal/mol arasında değişir [7]. İzomerizasyon ısıları arasındaki fark, yapılarına bağlı olarak değişir. Geometrik izomeriye sahip oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel yöntemlerin gelişmesinden önce ketoksimlerin teşhisi yalnızca Beckman Çevrilmesi ile yapıyordu. Bu teşhisin geçerli olmasının nedeni, reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz oluşundandı. Reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz oluşu uzun süre yanlış kabullere yol açmıştır ve bu da ketoksimlerin konfigürasyonlarını yanlış aydınlatılmasına sebep olmuştur. Reaksiyon mekanizmaları konusunda ilk ciddi çalışma, 1921 yılında Meisenheimer tarafından yapılmıştır. Spektroskopik yöntemlerle daha az şüpheli oksim konfigürasyonları çıkarılmış ve reaksiyon şartlarında birbirine dönüşümü geniş ölçüde incelenmiştir [3]. Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürde rastlanan en önemli husus; farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir. syn- ve amphi-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar [3]. Bu durum Şekil 13' te gösterilmektedir.

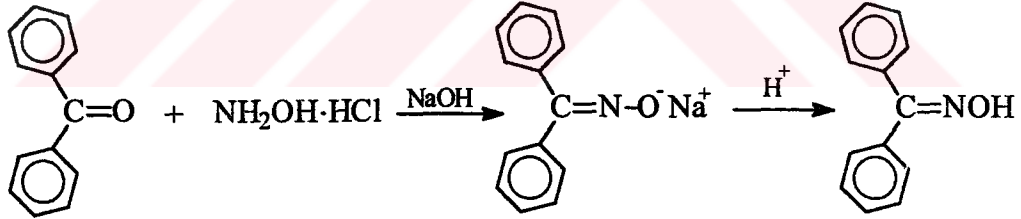
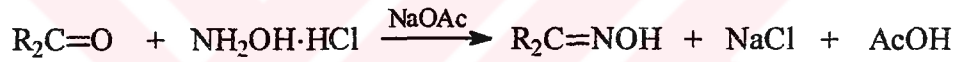


Şekil 13. Oksimlerin HCl İle Formasyon Değişimi

1.2.4. Oksimlerin Eldesi

1.2.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin İle Reaksiyonundan

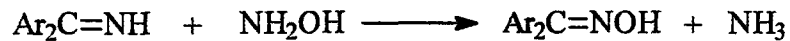
Önceden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir [10]. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 14'te gösterilmektedir.



Şekil 14. Aldehit ve Ketonların Hidroksilaminhidroklorür İle Reaksiyonları

1.2.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin İle Reaksiyonundan

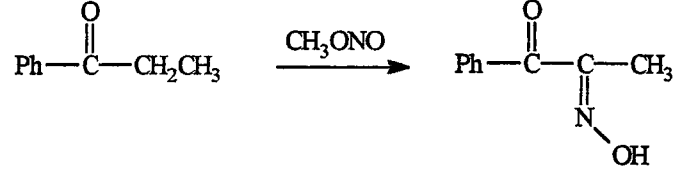
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler. (Şekil 15)



Şekil 15. Ketiminlerin Hidroksilamin İle Reaksiyonu

1.2.4.3. Nitrosolama Yöntemiyle

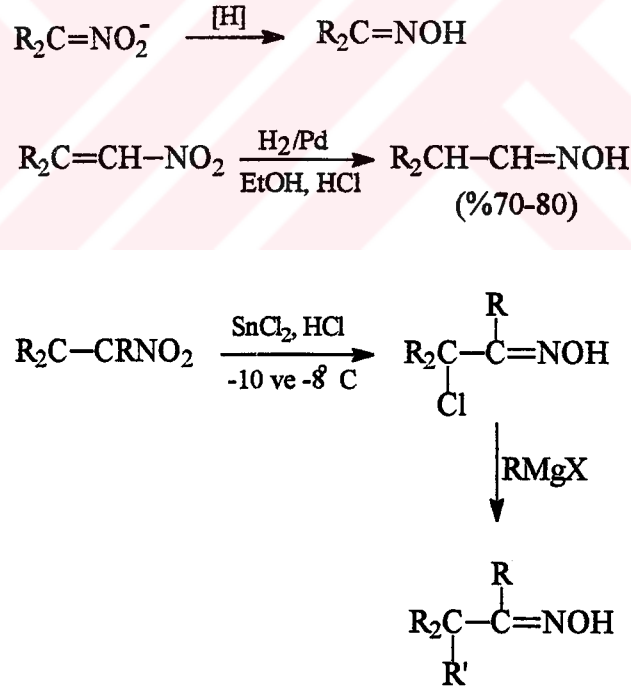
Şekil 16'da gösterilen bu yolla ketonlardan α -ketoksim'lerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur [11].



Şekil 16. Nitrosolama Reaksiyonu

1.2.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

İndirgenme işleminde kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 17'de gösterilmektedir.

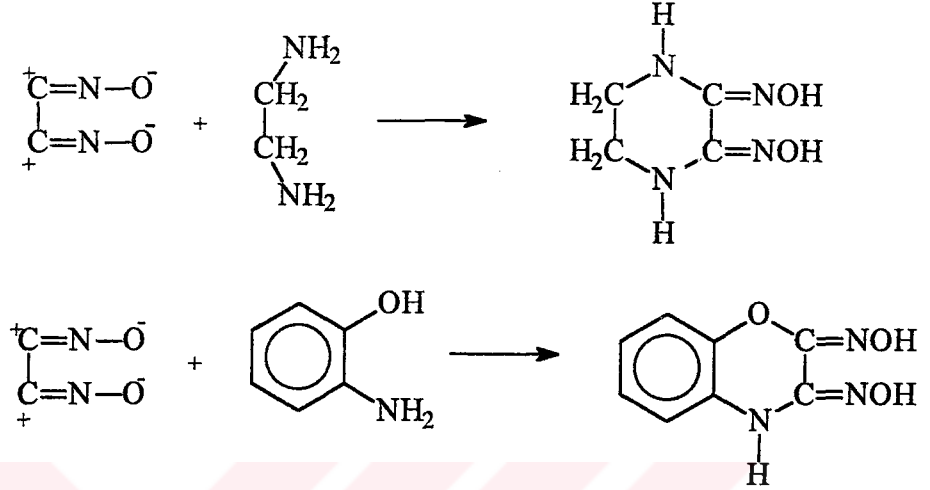


Şekil 17. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

1.2.4.5. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla

Bu yöntem, dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yöntemdir. Her ne kadar siyanogen-di-N-oksit ile ilk olarak 1911 yılında [11] çalışılmış ise de özellikleri

ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Grundmann ve çalışma arkadaşları tarafından [10] aminlere ve 1,2-diaminlere siyanogen-di-N-oksit katılmasından substitue amin oksimler elde edilmiştir. Siyanogen-di-N-oksit'in etilendiamin ve o-aminofenol arasındaki reaksiyon Şekil 18'de gösterilmektedir.



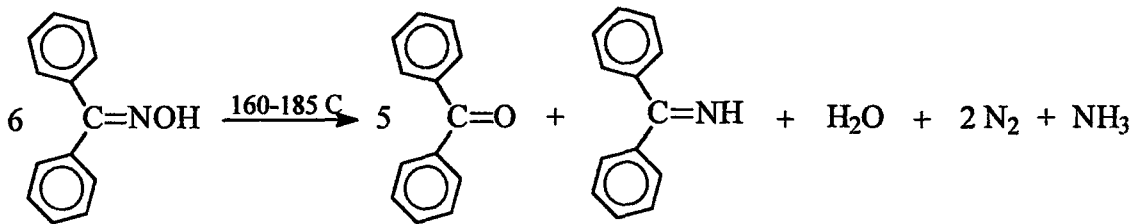
Şekil 18 Siyanogen-di-N-Oksit Katılması

Bu reaksiyonlar diklorgliksimin, metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0°C 'nin altında $1\text{ N Na}_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin -10°C 'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir.

1.2.5. Oksimlerin Reaksiyonları

1.2.5.1. Isı Etkisi

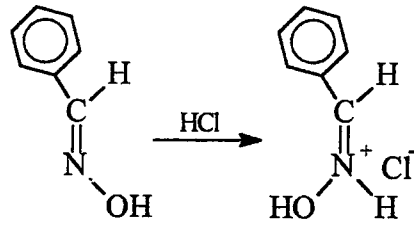
Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıpta bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir. Şiddetli ısıtma sonucu oksimler bozunarak, benzofenon oksim'de olduğu gibi azot, amonyak, benzofenon ve imin'e ayrışmaları Şekil 19'da gösterilmiştir.



Şekil 19. Oksimlerin ısı etkisiyle ayrışması

1.2.5.2. Asitlerle Reaksiyon

Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuzlarını oluştururlar. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Oksimlerin izomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. Aldoksimlerin syn- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerinin hidroklorürleri oluşur [9,12] Şekil 20'de aldoksimlerin HCl ile reaksiyonları görülmektedir.



Şekil 20. Aldoksimlerin HCl İle Reaksiyonu

1.2.5.3. Nükleofillerle Reaksiyonları

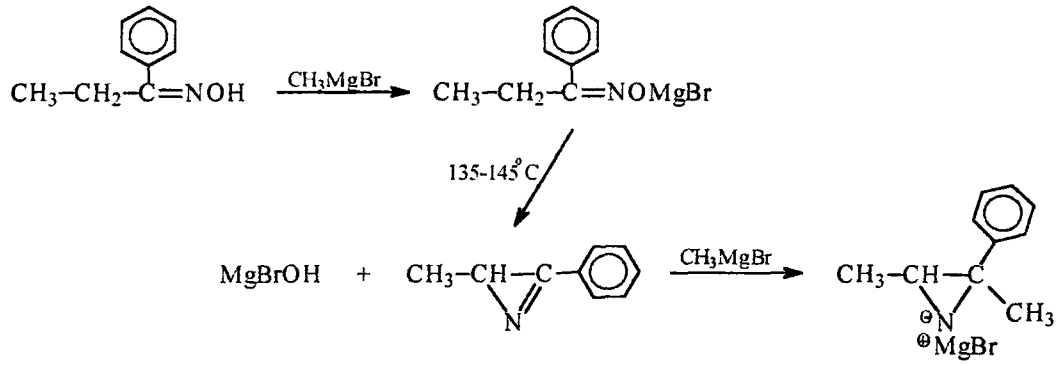
Oksimler, çeşitli tipteki nükleofillerle reaksiyon verirler. Reaksiyonun ilk basamağında oksim grubuna nükleofilik saldırı söz konusudur. Fenil hidrazin gibi reaktiflerle oksimlerin tamamı bir dengeye girerler. Bu reaktiflerin fazlasını kullanmak suretiyle bu denge son bulur. Alifatik monoksimlerin fenilhidrazin ile reaksiyonu Şekil 21'de gösterilmektedir.



Şekil 23. Oksimlerle Fenil Hidrazin Reaksiyonu

1.2.5.4. Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu

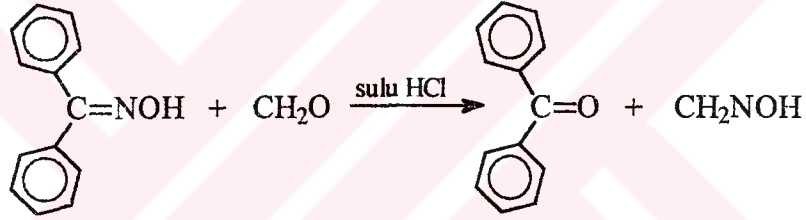
Benzaldoksimler, grignard reaktifleriyle çevrilmeyi en iyi izah edecek şekilde reaksiyona girerler. Bu yöntemle bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevleri elde edilebilmiştir (Şekil 22).



Şekil 22. Oksimlerin Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu

1.2.5.5. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

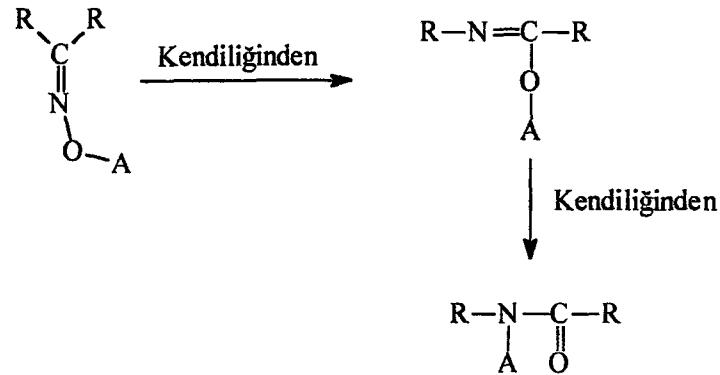
Oksimler, formaldehit ile karıştırıldığında formaldoksim oluşumundan dolayı, sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay şekilde ketona dönüşürler. Difenilmonoksimin formaldehit ile reaksiyonu Şekil 23'te gösterilmektedir [3].



Şekil 23. Oksimlerin Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

1.2.5.6. Beckman Çevrilmesi

o-açil türevlerinin Beckman Çevrilmesi hakkındaki bilgiler, Kuhara'nın o-benzen sulfonil oksimler ve Chapman'ın o-pikril oksimler ile yaptıkları çalışmalardan dolayı oldukça fazladır. Beckman Çevrilme reaksiyonu Şekil 24'te gösterilmektedir.

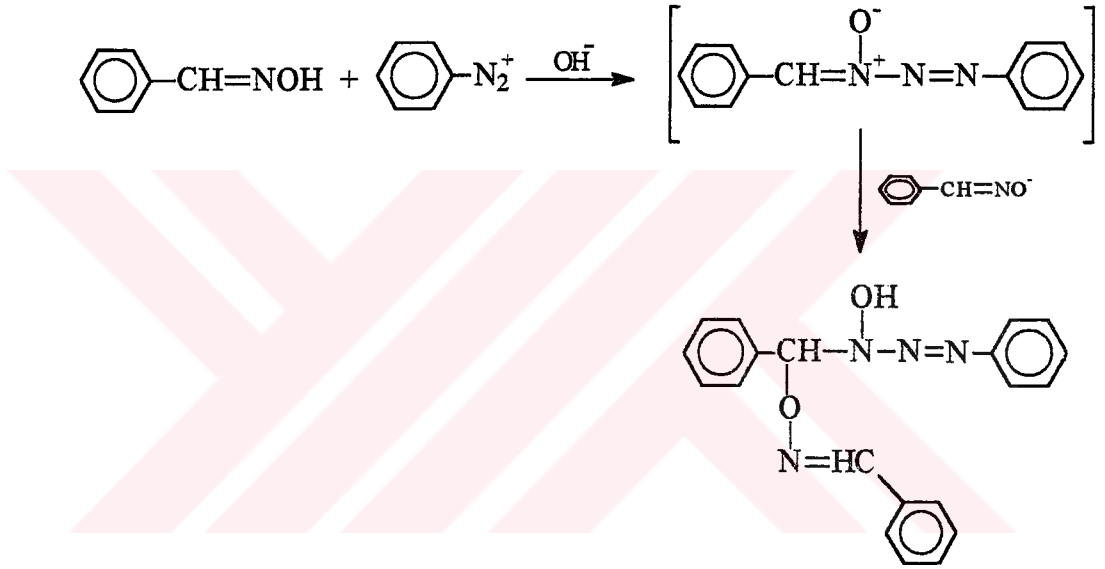


Şekil 24. Beckman Çevrilmesi Reaksiyonu

Bu reaksiyonda en çok polifosforikasit, fosforpentaklorür ve sülfat asidi gibi reaktifler kullanılır.

1.2.5.7. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu

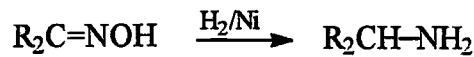
Diazonyum bileşikleri bazik çözeltiler halinde olup; bu bileşikler, oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Bakır bileşikleri taktirinde aldoksim hidrojeni, diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirerek serbest radikal reaksiyonu şeklinde oluşur. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu Şekil 25'te gösterilmektedir.



Şekil 25. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu

1.2.5.8. İndirgenme Reaksiyonları

Oksimler, kalay klorür ve kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H₂, LiAlH₄, gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebilirler. İndirgeme, genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -NOH; =NH; -NH₂ gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür [3]. Dialkilmonoksimin H₂/Ni (Raney Ni) ile indirgenme reaksiyonu Şekil 26'da gösterilmektedir.



Şekil 26. İndirgenme Reaksiyonu

1.3. Crown Eterler

İlk kimya literatürlerinde makrosiklik adı geçmemesine rağmen bir çok örneğe rastlamak mümkündür. Porfirin ve korrin halkası içeren doğal makrosiklik yapıların metal kompleksleri 50 yıl önce bilinmesine rağmen sentetik makrosiklik bileşiklerin incelenmesi son 25 yılda önem kazanmıştır. En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3'ü donör karakterli olan halkalı sistemlere "makrosiklik bileşikler" denir. Pedersen tarafından 1967 [5] alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla kristal kompleksler veren siklik eter veya "Taç Eter" bileşiğinin sentezlenmesinden sonra bu alanda giderek yoğunlaşan bir gelişme olmuştur [13]. Zira isteğe bağlı özelliklerde bileşiklerin dizaynı için çok değişik teori ve deney imkanları ortaya çıkmıştır. Bu sayede organik ve inorganik kimyacılar seçimli kimyasal davranış gösteren yeni bileşikler sentezlemişlerdir. Bu çalışmalar kimyasal kataliz, enzim davranışları, membran sistemlerinde iyon ve moleküllerin selektif taşınmaları ve kimyasal ayırmalar gibi seçiciliğin öncelikle düşünüldüğü alanda büyük ilgi çekmiştir.

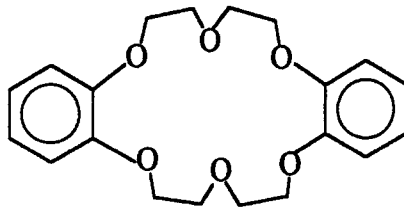
Son yılların popüler araştırma konularından biri de "Konak-Konuk" bileşikler kimyasıdır. Konak-konuk kimyası, organik konak moleküller ile organik veya inorganik konuklar arasındaki etkileşimleri inceleyen "Inclusion" bileşikler olarak da isimlendirilen bu grup bileşiklerde uygun kaviteye sahip konak molekül ve konuk arasında değişik tipte etkileşimler meydana gelir (van der Waals, π -asit, π -baz ve H bağları) [14].

Alkali metallerle verdikleri komplekslerin biyolojik sistemlerde aktif iyon taşınımı ve selektif membranlarda model bileşikler oluşturdukları için taç eterler üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

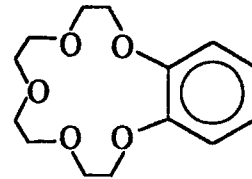
Taç (crown) eterler için pedersen'in önerdiği adlandırma şu esaslara dayanır [5].

- 1) Bağlı hidrokarbon halkası varsa sayısı ve türü,
- 2) Polieter halkasındaki atomların sayısı,
- 3) Crown adı,
- 4) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı,

Bu esaslara uyularak adlandırılmış iki crown eter bileşiği Şekil 27, 28'de gösterilmektedir.



Şekil 27. Dibenzo[-18-Crown-6]



Şekil 28. Benzo[-15-Crown-5]

Makrosiklik polieterler, poliaminler, politiyoeterler ve benzeri moleküller çok enteresan ve alışılmadık iyon bağlama özellikleri göstermektedirler. Bu yeni makrosiklik yapılar elektronegatif ve elektropozitif gruplarla bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofil bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır [15].

Taç eterlerin çok değişik anyon ve katyonlar ile bağ yapmak üzere belirgin bir eğilimleri vardır. Bağ yaparken çok defa önemli konformasyonel değişimlere maruz kalırlar. Hidrofobik dış çerçeveleri sayesinde, pek çok iyonik maddęyi organik çözücülerde ve membran ortamlarda çözünmüş halde tutabilirler [16]. Bu durum bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmasını sağlamıştır [17]. Ayrıca çözücü ekstraksiyon çalışmaları bu yönde yoğunlaştırılmaktadır.

Taç eter bileşikleri, aromatik veya alifatik -diol bileşikleri ile yine aromatik veya alifatik dihalojenlerden Williamson eter sentezine benzer tarzda elde edilmektedir [18]. Dihalojenler yerine ditosilat bileşikleride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [19].

Makrosiklik bileşiklerinin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin ortamda bulunan katyon ile bir kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci adımını teşkil eden halka kapanmasını sağlayan bu olaya "template etki" denilmektedir [20].

Makrosiklik bileşikler olarak değişik sayılarda N ve S ihtiva eden yapılarda sentezlenmektedir [21]. N atomu aynı anda 3 karbon atomuna birden bağlanabileceğinden iki veya daha fazla halkalı bileşiklerin (kriptantlar) elde edilmesini de sağlamaktadır.

Makrosiklik polieterler, esnek konformasyona sahip polidantat ligantlar olduklarından, metal-ligant etkileşimleri de genellikle iyon-dipol etkileşimi tipindedir. Taç eterler çeşitli metal iyonları 1:1 oranında kompleks oluşturmaktadır Makro halkanın ve metal iyonunun çapına bağlı olarak 1:2 ve 2:3 oranlarında da kompleksler mevcuttur [22]. 1:1 Oranındaki metal-taç eter komplekslerinde, metal iyonu polieter halkasındaki oyuğa yerleşmiş durumdadır. Bu yapı X-ışını kristalografi çalışmaları ile de ispatlanmıştır [23]. İyon çapının makro halkadaki oyuk çapından büyük olması durumunda, iki makro halka arasında bir iyon taşıyan sandviç tipi, 1:2 oranında kompleks oluşmaktadır.

Makrosiklik bileşikler, amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedir. Bu iyon makrosiklik komplekslerinin oluşumu ve kararlılıklarını etkileyen faktörler şunlardır [4].

- 1) Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi,
- 2) Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
- 3) Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi,
- 4) İyonun ve makrosiklik bileşikteki oyuğun bağlı büyüklükleri,
- 5) Halkadaki sterik engeller,
- 6) Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi,

7) İyonların elektriksel yükü,

Makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyeti, eterdeki oksijenin yerine S ve N atomlarının girmesiyle büyük ölçüde azalır. Bu komplekslerin kararlılıkları $O > NR > NH > S$ sırasına göre azalır ki bu, donör atomların elektronegativitelerindeki azalma yönündedir. Heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşimde azalır [24].

Heteroatom içeren makrosiklik bileşiklere donör gruplar ihtiva eden substituentlerin takılması suretiyle, hem alkali metal iyonlarıyla hem de geçiş metalleri ile kompleks yapabilen ligandların sentezleri yapılmış ve kompleksleri izole edilmiştir. Bu alandaki çalışmalarda makrosiklik bileşiklerin kendi halkaları veya bağlı oldukları aromatik halka üzerinde donör grup bulunduran bileşikler mevcuttur.

Crown eterler iyonofor bileşikler özelliği gösterirler. Bu iyonoforlar suni ve biyolojik membranlar üzerinde yapılan çalışmalarda, belirli bir iyonun zar geçirgenliğini önemli derecede arttırdığını göstermiştir [25]. Bu iyonoforlar yapı bakımından lineer ve siklik moleküllere ayrılabilir ki siklik iyonoforların tipik bir örneği valinomsindir. Lineer iyonoforlar iskelet içersinde bir tane polieter oksijeni ile birlikte w-hidroksi karboksilik asitlerini oluştururlar. Bunlar polieter antibiyotikleri ya da karboksilik asit iyonoforları olarak isimlendirilirler . Bu çalışmalar NMR spektroskopisi ve X-ray kristalografisi ile belirlenmiştir [25].

Böylece asidik proton lineer iyonoforun bir tuz formunu oluşturabilmesi için bir katyon ile yer değiştirir. Çünkü tuz formundaki kompleks içinde bulunan asidik iyonofor karboksilat grubu sayesinde negatif bir yüke sahip olmakta ve dışarıdan bir anyonu kompleks içersine almaktadır. Bu aktif iyon geçici olarak isimlendirilir [26]. İyon seçiciliğinde önemli bir faktörde hidrojen bağının mevcudiyetidir.

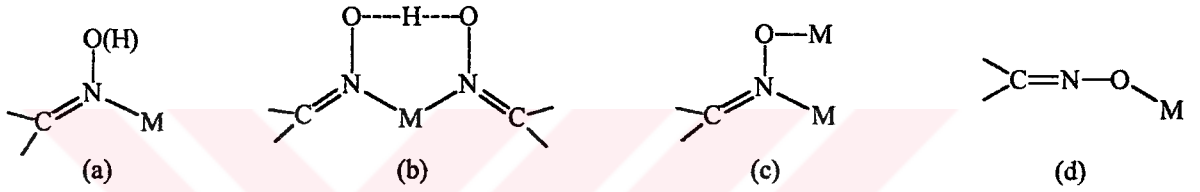
Alkali metal iyonlarının aktif olarak taşınımı 1,2-diklorometan sıvı membran ile 35C de beş günde gerçekleştirilir. Crown eterlerin alkali metal iyonlarına karşı seçicilikleri, $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$ sırasıylaadır.

Biyolojik aktivite ve mekanizmalar yönünde uzun yıllardır, yeni vic-dioksim ve kompleksleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [27]. Bu çalışmalarda en büyük problem sentezi yapılan komplekslerin çoğu zaman bilinen çözücülerde çözünmez oluşlarıdır. Bu problemi çözmek için makrosiklik gruplar veya zincir bileşikler taşıyan ligandlar sentezlenmiş ve kolay çözünen kompleksler elde edilmiştir. Bu bileşikler üzerine yapılan çalışmalar bu tip bileşiklerin çözünürlükten öte daha başka özellikler gösterebileceği gerçeğini ortaya koymuştur. Örneğin: Mesofaz (sıvı kristal), yarı iletkenlik, reversible gaz sensör özellikleri veya ftalosiyanınlerin zengin elektron sistemlerinden dolayı fotodinamik tümör tedavisinde kullanılmaları, bu bileşiklerle ilgili çalışmaları hızlandırmıştır [13].

1.4. Oksim Kompleksleri

α -Dioksimlerin çeşitli metal iyonları ile vermiş oldukları bileşikler hakkında oldukça fazla çalışma yapılmıştır. 1905 yılında L. Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir. Yine 1907 yılında dimetilglioksim'in Co(III) ile vermiş olduğu kompleks L. Tschugaeff tarafından izole edilmiştir [28].

Oksim grubu, azot ve oksijen atomu gibi iki donör atom içerir. Bu atomların biri veya ikisi ile birlikte metal atomuna bağlanır [7]. Bu tür bağlanmalarda sırasıyla tekli veya çift koordinasyonlu yapılar oluşur Şekil 29'da gösterilen yapılara bir oksim grubunun farklı şekillerdeki koordinasyonu ile varılır.



Şekil 29. Oksim Gruplarıyla Metaller Arasındaki Bağlanma Şekilleri.

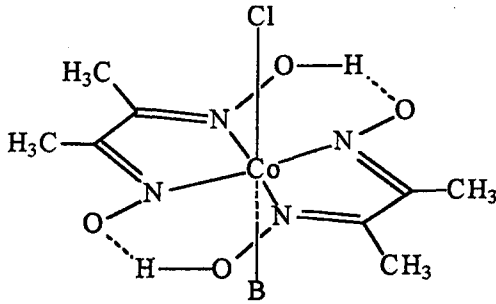
Bu yapısal tipler arasında (a) ve (b) tipleri oldukça yaygın olup, (c) yapısı daha çok polinükleer kompleks yapılarda görülür. Halbuki (d) tipi bağlanma yalnızca bir kaç komplekste görülmektedir. Oksim grubunun koordinasyon şekli büyük ölçüde ligand molekülünün içerdiği diğer gruplara bağlıdır [4].

Co(II) iyonları DMG ve diaminoglioksim (DAG) ile çok değişik şekillerde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikler bakımından bir birinden farklı koordinasyon bileşiklerini oluştururlar. DMG takdirinde karepiramit veya oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde DAG ile kare düzlem bir kompleks meydana getirir. Bu durum Şekil 30'da gösterilmektedir.

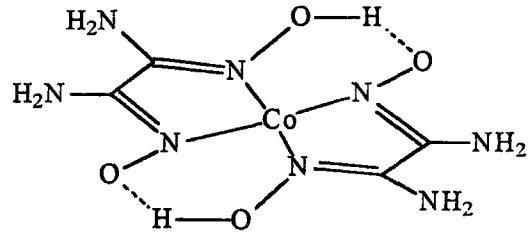
Bu tür kompleksler arasındaki fark yalnızca yapı bakımından değil, fakat daha önemlisi kararlılık bakımından ileri gelmektedir. DMG'nin kobalt kompleksi (kobaloksim) adı altında vitamin-B₁₂ ve koenzimlerin kimyasal bir modeli olacak özellikler göstererek biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında kullanılmıştır [4]. Kare düzlem yapıdaki DAG'nin Co(II) kompleksi Şekil 31'de gösterilmektedir. Bu kompleks (NaBH₄) gibi indirgeyici maddelerle muamele edildiğinde kompleks herhangi bir parçalanmaya uğramadan (vitamin-B₁₂'de olduğu gibi) Co(I)'e indirgenmiştir. Halbuki DAG ile yapılan bileşik böyle bir indirgenme reaksiyonuna tabi tutulduğunda kompleksin tamamen parçalandığı görülmüştür. Bu durum, DMG'deki iki metil grubu yerine, iki amino grubunun girmesi ile oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal atomu arasındaki

bağın gevşemesinden ileri gelir [28]. Aksiyal konumlarda alkil veya aril ve bir baz içeren oktahedral Co(II) kompleksi Şekil 32'de gösterilmektedir.

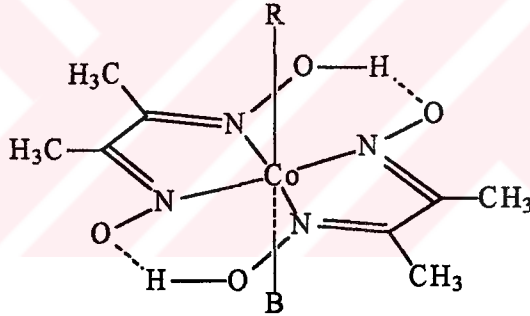
Bunun sonucu olarak, DAG üzerinde yapılan X-ışını ve fotoelektron spektroskopisi çalışmaları, oksim azotu ile amino azotu arasındaki bağ enerjilerinde bir fark olduğunu göstermiştir [4].



Şekil 30. Oktahedral DMG Co(II) Kompleksi



Şekil 31. Kare Düzlem DAG Co(II) Kompleksi

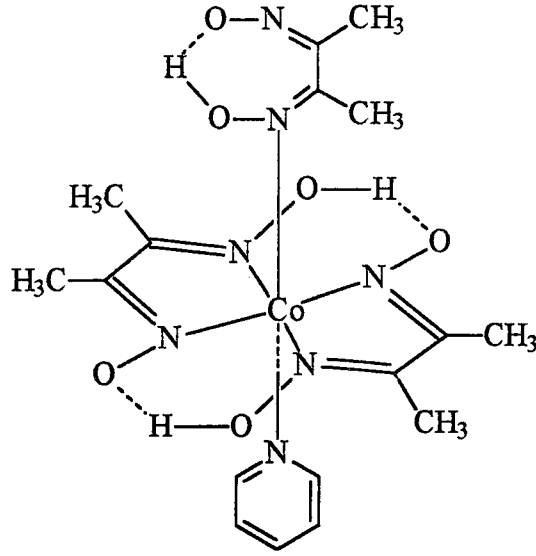


B: Bir Baz, Piridin, Trifenilfosfin v.b.

R: Alkil veya Aril

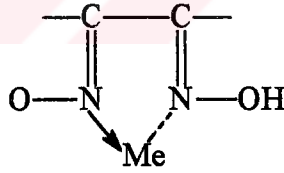
Şekil 32. Trans Alkil Piridino Bis(Dimetilglioksimate) Co(III) Kompleksi

Öte yandan uzun zamandan beri bilinen bis(dimetilglioksimate)-pidino kobalt kompleksi, son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda, 1 mol DMG ile daha reaksiyona girerek yine 6 koordinasyonlu yeni bir kompleks türü oluşturduğu ortaya konmuştur. Oktahedral yapıdaki kompleks bileşik Şekil 33'te verilmektedir.



Şekil 33. Trans Dimetilglioksimato Pridino Bis(Dimetilglioksimato)Co(III) Kompleksi

Kompleks oluşumu sırasında molekülün oksim gruplarından birinin bazik, diğerinin asidik davranışından dolayı oksimlerin iç kompleks oluşturdukları ifade edilmiştir [29]. Oksim grupları ile metal atomu arasında oluşan iç kompleks Şekil 34'te gösterilmektedir.



Şekil 34. İç Kompleks

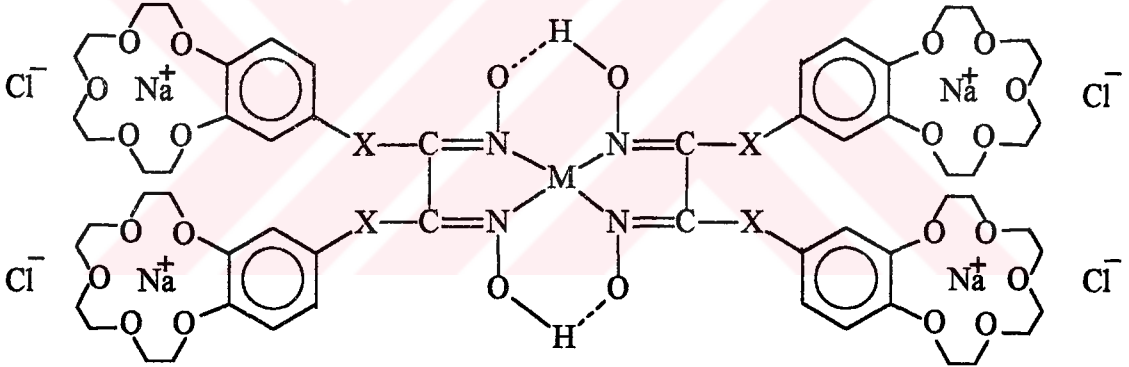
Oksimler iç kompleksler oluşturduklarından, $M(\text{oksim})_2X_2$ tipindeki koordinasyon bileşiklerini oluştururlar. DMG taktirinde oluşacak $M(\text{DH}_2)\text{Cl}_2$ tipindeki komplekslerin kararlılıkları $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ sırasına göre değişir. Bu nedenle Cu komplekslerini elde etmek mümkün değildir.

vic-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin DMG ile kantitatif tayini bu ilginin en önemli nedeni olmuştur. vic-Dioksimler, Ni(II) ile farklı konfigürasyonlarda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler [3]. Genellikle α -dioksimlerin anti- formlarıyla kiremit kırmızısı, amphi- formlarıyla yeşilimsi sarı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler bu iki formun dönüşüm enerjisinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Bu

dönüşüm, büyük oranda enerjisi düşük olan anti- formunun lehinedir. Fakat bunun bazı istisnaları da vardır [30].

vic-Dioksimlerin amphi- geometrik izomerlerinde anti- formlarında olduğu gibi oksim molekülleri arasında hidrojen köprüleri oluşmaktadır. Çünkü bu tip oksimlerde kompleksleşmeye sadece azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar değil, aynı zamanda oksijen üzerindeki elektronlar da katılmaktadır [31].

20 Yıllık kısa bir geçmişi olmakla beraber, makrosiklik eterler son yıllarda üzerinde en fazla çalışma yapılan alan olmuştur. Faz reaksiyonlarına imkan vermeleri, moleküler kaviteye uygun iyon çaplı kation bağlayarak iyonik hale gelmeleri, seçimli iyon bağlayabilmeleri, koordinasyon kimyasının ilgi alanına girmelerini sağlamıştır. Crown eter grubu içeren vic-dioksimler ve onların kompleksleri bu ilginin odaklarından biridir [32]. N,N'-bis(benzo-15-crown-5), DAG grubuyla crown eter gruplarının birleşmesine iyi bir örnek oluştururlar [33]. Oluşan crown eter grubu içeren makrosiklik vic-dioksim kompleksi Şekil 35'te gösterilmiştir.



M = Ni(II), Co(II) ve Pd

X = NH, S

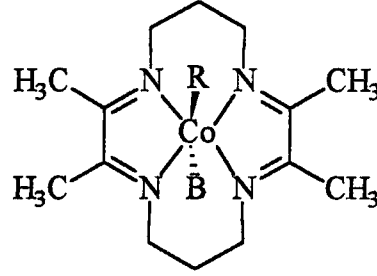
Şekil 35. Crown Eter Grubu İçeren Makrosiklik vic-Dioksim Kompleksi

vic-Dioksimler geçiş metalleri ile her zaman metal : ligant oranı (1:2) olacak şekilde kompleksler oluşturmayabilirler. Bazen iyon çapı büyük olan geçiş metalleri ile (1:1)' lik, bazen de (2:2)'lik kompleksler meydana getirirler. Şekil 35'te verilen crown eter grubu içeren vic-dioksim kompleksinde metal:ligant oranı 1:2'dir.

Sadece B₁₂ vitamini ve metilkobalamin doğada bilinen ilk organometalik bileşiklerdir. Bu bileşikler, uygun enzim sistemleri ile birlikte biyolojik öneme sahip özel bir sınıfın reaksiyonlarının katalizlenmesinde aracı olarak görev almaktadırlar. İlk elektrokimyasal çalışmalar esas olarak, B₁₂ vitamini koenzimi ve diğer alkil kobalaminler, hidroks kobalaminler, sülfito kobalaminler ve B₁₂ vitamininin elektrokimyasının polarografik

teknikle çalışılarak gerçekleştirilmiştir [34]. Bu çalışmalar B₁₂ vitamini türlerinin elektrokimyasal reaksiyonlardaki aksiyal ligantlaşmada, elektron transferi ve değişimleri arasındaki etkileşimden kaynaklanan kompleksleşmeyi açıklığa kavuşturmuştur.

Model sistemler, B₁₂ koenzimi tarafından aracı olunan biyokimyasal reaksiyonların mekanizmasının açıklanmasında ilk amaç olmasına rağmen, bu objektif olarak aşılmış ve koordinasyon kimyasına genel bir katkı olmuştur. Kobaloksim ve Costo-tipi modeller, B₁₂ vitamini kimyası alanına ve genelde anorganik kimyaya zengin katkılar yapmıştır. Şekil 36'da Costo-tipi bir kobaloksim verilmektedir [34].

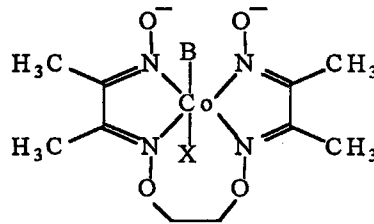


R: Alkil, B: Bir baz

Şekil 36. Costo-Tipi Bir Kobaloksim

1964 Yılında Schrauzer ve Kohnler B₁₂ vitaminine benzer özellik gösteren daha basit yapıda model kobalt kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu tür komplekslerin ilki olan diasetildioksim Co(II) kompleksi 1907'de Tshugaer tarafından hazırlanmıştır. Bu kompleks kimyasal özellik bakımından B₁₂ vitaminine çok benzemektedir. Literatürde birbirini izleyen yıllarda kobaloksimler konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır [35].

B₁₂ vitaminine model bileşikler olarak bilinen kobaloksimler yanında, kobalt'ın şif bazı kompleksleri de model bileşikler olarak kullanılmaktadır. Şif bazı ve imidazol içeren dioksim kompleksleri, kobaloksimler konusundaki çalışmaları desteklemektedirler. Bu tür kompleksler enzimatik reaksiyonlarda korronoid enzimlerinin etkilerini açıklamada model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar. Burada 4 azot atomu, 4 dişli içeren şif bazı dioksim ve imidazolün Co(III) tuzları incelenmiş ve sonuçları belirtilmiştir. Bu reaksiyonunda ligandın oksitlenme reaktifi olarak hareket etmesi ile Co(II) hemen Co(III)'e yükseltgenir [36]. Aksiyal konumlarda benzimidazol ve tiyosiyanat içeren Co(III) şif bazı kompleksi Şekil 37'de gösterilmektedir.

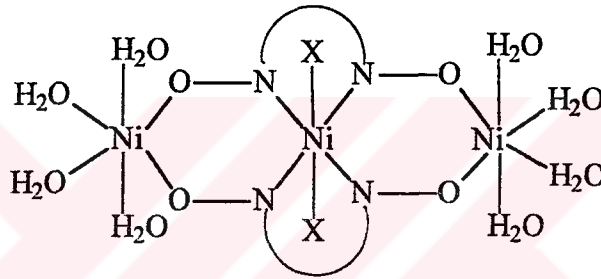


B: İmidazol, X: SCN

Şekil 37. Co(III)'ün Şif Bazı Kompleksi

C.B. Singh ve çalışma arkadaşları, $Ni_3(AADO)_2X_2(H_2O)_8 \cdot 2H_2O$ formülündeki kafes yapısındaki trinükleer Ni(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Burada ($X=Cl^-$, Br^- , I^- veya NO_3^- ; AADO=Asetilasetondioksim Anyonu), Asetilasetondioksim'in Ni(II) asetat veya onun yerine kullanılabilir Ni(II) tuzları ile kompleks oluşumuna izin verir [34].

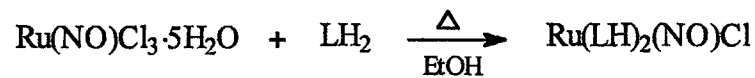
Trimerik kafeslerin oda sıcaklığında ölçülen magnetik momentleri 3.2 BM'dur. Bu değer Ni(II)'nin 6 koordinasyonlu yapısına karşılık gelir. Sıcaklığın düşürülmesi ile magnetik moment yükselir ve 3.5 BM. olarak bulunur. Bu sonuçlar terminal Ni iyonlarında elektronlarında $e_g(dx^2-y^2$ ve $dz^2)$ ve merkez Ni iyonunun $b_{1g}(dx^2-y^2)$ ve $b_{2g}(dxy)$ elektronlarına sahip olduğunu ve ferromagnetik özellik gösterdiğini belirtir [37]. Ferromagnetik özellik gösteren kafes yapıli trinükleer Ni(II) kompleksi Şekil 38'de gösterilmektedir.



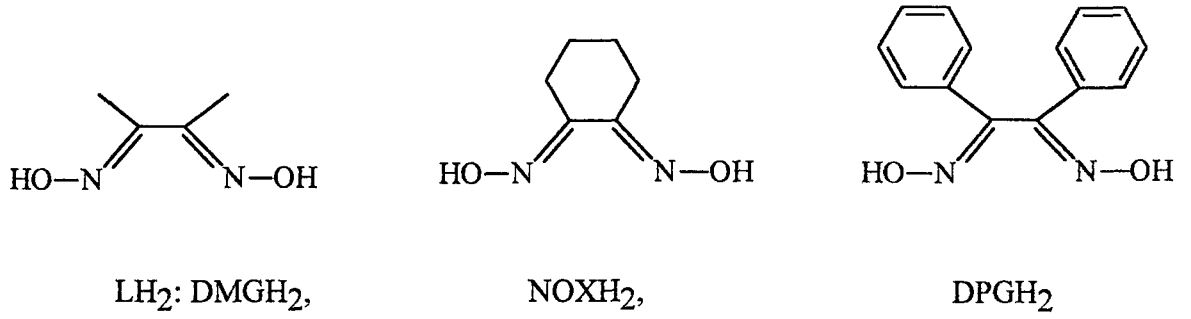
$X=Cl^-, Br^-,$ veya I^-

Şekil 38. Kafes Yapılı Trimerik Ni(II) Kompleksi

trans-Bis(α -dioksimato)rutenyum komplekslerinin ilk örneği Wilkinson ve Fukuchi tarafından sentezlenmiştir. Wilkinson $Ru(II)(PPh_3)Cl_2$ 'nin çeşitli dioksim ligantları arasındaki reaksiyonları incelemiş fakat bu tür komplekslerin çözünürlüklerinin az olması sebebiyle tam olarak karakterize edememiştir. Fukuchi, rutenyum'un DMG ile veya difenilglioksim (DFG) ile sentezlediği Ru komplekslerinin özelliklerini belirli oranlarda açıklamıştır [38]. Ru(II)'nin nitrosil ve klorür içeren α -dioksim kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Karakterizasyonda; 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS, IR spektroskopisi, siklik voltametre ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Rutenyumun bazı komplekslerinin çözünürlük problemleri söz konusudur. Bu, nitrosil ve klorür ligantlarının kullanılmasıyla ortadan kaldırılabilir. Bu durum, Şekil 39'da gösterilmektedir.

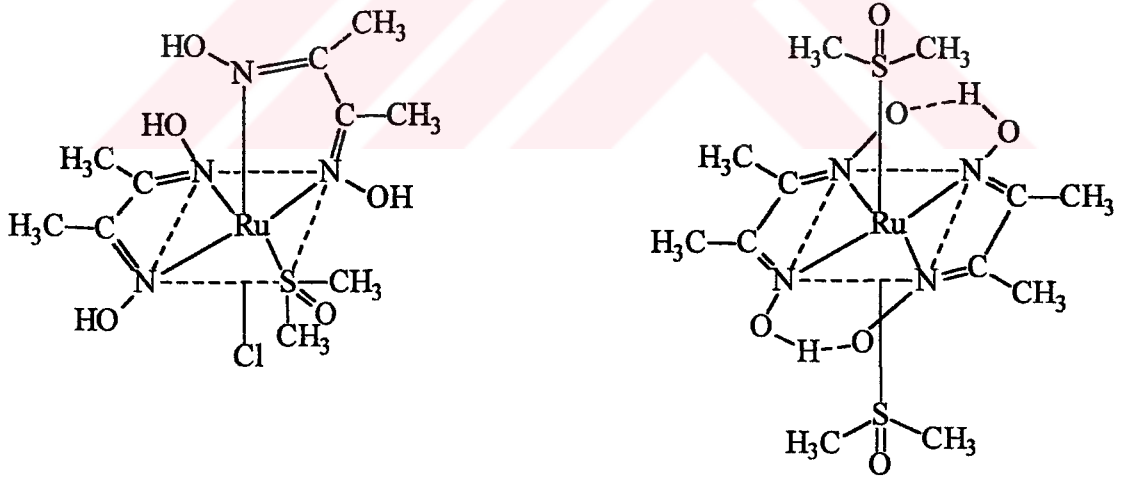


Şekil 39. Trans-Bis(α -Dioksimato)Rutenyum (II) Kompleksi



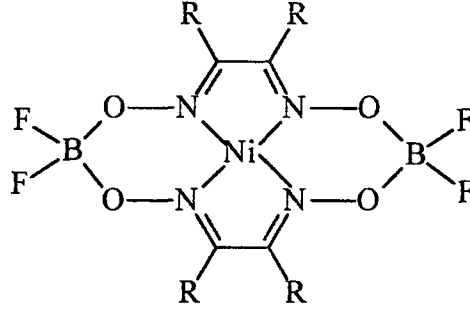
Şekil 40. Ru(II) İle Kompleks Oluşturabilecek Çeşitli vic-Dioksim Ligantları

DMG ligandı (dmg-H_2), $\text{cis-RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ ile 2:1 oranındaki diklormetan : metanol çözücü karışımındaki reaksiyonundan, $[\text{RuCl}_2(\text{dmg-H}_2)(\text{DMSO})_2]$ (1) ve $[\text{RuCl}(\text{dmg-H}_2)_2(\text{DMSO})]$ (2) bileşiminde olan iki kompleksin bir karışımı elde edilir. Bu karışımdan komplekslerin her biri kolon kromatografisi ile birbirinden ayrılmış ve karakterize edilmiştir. $[\text{RuCl}_2(\text{dmg-H}_2)](\text{DMSO})_2$ 'nin moleküler yapısı tek kristal X-ray çalışması ile belirlenmiştir. Diğer bileşenin DMF içinde 100°C 'de deprotonasyon ile $[\text{Ru}(\text{dmg-H}_2)(\text{DMSO})_2]$ bileşiminde olan (3) elde edilir. (1) ve (3) komplekslerinin geometrileri IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektral verileri ile belirlenmiştir [39].



Şekil 41. (1) ve (3) Kompleks Yapıları

Bragirathi Sahoo ve çalışma arkadaşları, yapısal olarak farklı tipteki ligantlarla makrosiklik kompleksleri elde etmişlerdir [40]. Bu makrosiklik komplekslerin yapılarını, spektral, termodinamik ve elektrokimyasal yöntemlerle açıklamışlardır. Yine bu çalışma grubu Ni(II) ile $[\text{NiLBF}_2]\text{BF}_4$ tipinde köprülü makrosiklik kompleksler sentzlemiş ve karakterize etmişlerdir. BF_2^+ köprülü kompleksin yapısı Şekil 42'de gösterilmiştir.

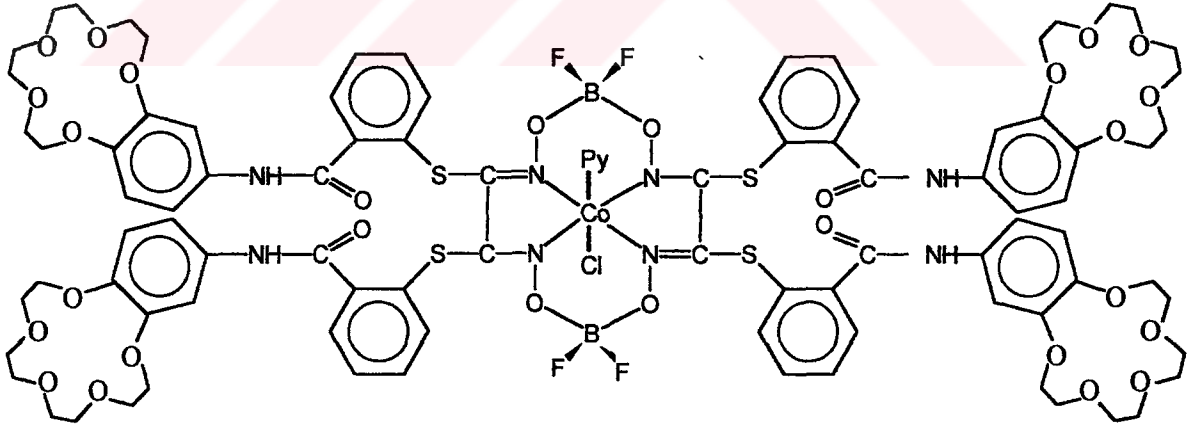


R: CH₃, C₆H₅

Şekil 42. Ni(II), BF₂⁺ Köprülü Kompleksi

1.5. Oksimler Konusunda Son Gelişmeler

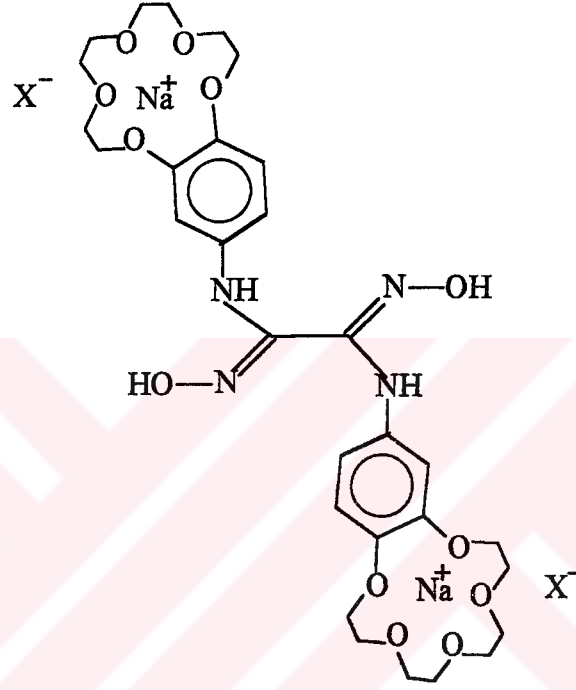
Crown eter grubu içeren yeni bir vic-dioksim, {S,S'-bis[2-(N-benzo-15-crown-5) karbomil]ditiyogliksim}, son yıllarda sentezlenmiştir. Bu ligandın aksiyal konumlarda klorür ile birlikte piridin veya 4,4'-piridin içeren Co(III) kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin BF₂⁺ köprülü yapıları elde edilmiştir. BF₂⁺ köprülü Co(III) komplekslerinin Li⁺, Na⁺ ve K⁺ kanyonları ile ekstraksiyonları incelenmiştir. Oksim ve kompleks yapılar elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV-VIS, ve kütle spektrumu ile aydınlatılmıştır [41]. Yeni vic-dioksim ligandının BF₂⁺ köprülü kompleksi Şekil 43'te gösterilmiştir.



Şekil 43. Yeni Bir vic-Dioksim Ligandının BF₂⁺ Köprülü Co(III) Kompleksi

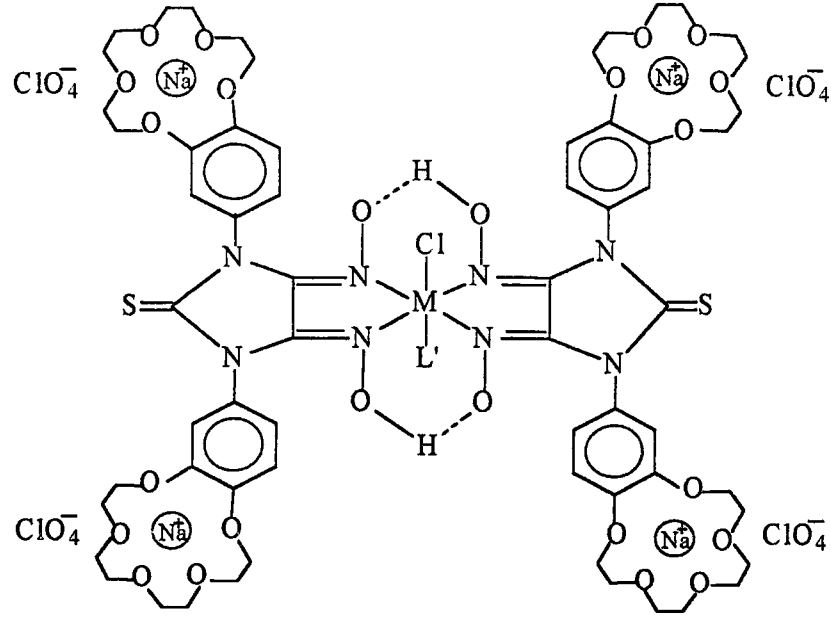
Crown eterlerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarını bağlama özellikleri ile ilgili çalışmalardan sonra bu fonksiyonel grubun, ilk önce vic-dioksimlerin ve farklı metal tuzları ile kompleks oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır [33]. Bu amaçla önce N,N'-bis(4'-benzo(15-crown-5)) diaminogliksim (H₂L) sentezlenmiş ve H₂L'nin bis (sodyumklorür) tuzu, H₂L·NaCl elde edilmiş ve bu madde geçiş metal komplekslerinin eldesinde ligant

olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, taç-eter'li alkali metal komplekslerinin yüksek kararlılıkta olduğu doğrulanmıştır. Geçiş metal komplekslerinin sentezinde alkali metal kompleksler, bir değişime uğramamışlardır. Zor çözünen bileşikler olarak bilinen vic-dioksim komplekslerinin aksine bu yeni bileşikler, çok kolay çözüldüğünden; ancak "perklorat" gibi bir anyon ilavesi ile geçiş metal kompleksleri çöktürülerek elde edilen crown eterli vic-dioksim kompleksi Şekil 44'te gösterilmiştir.



Şekil 44. $H_2L \cdot 2NaX$ ($X=Cl^-$ veya ClO_4^-)

Daha sonra diğer bir bis(crown-eter) bileşiği olan 1,3-bis[(benzo-15-crown-5)-2-tiyookso-4,5-bis(hidroksimino)imidazol sentezi yapılmıştır [42]. Bu bileşik, 4'-aminobenzo(15-crown-5) ile tiyokarbonildiklorür'ün reaksiyonundan elde edilen, N,N'-bis(benzo-15-crown-5)tiyoüre'nin (BTU), diklormetan içerisinde siyanogendi-N-oksit ile reaksiyonundan elde edilmiştir. H_2L 'nin, metal:ligant oranı 1:2 olan Ni(II), Pd(II), Cu(II), Co(II) ve Co(III) vic-dioksim kompleksleri elde edilmiştir. vic-Dioksimlerin çoğunda olduğu gibi burada da koordinasyon, 4 azot atomu ile sağlanmıştır. Bu çalışmada hem LH_2 yapısı ve hem de kompleks yapılar 1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, UV-VIS spektral verileri ve elementel analiz verileri ile karakterize edilmiştir. H_2L Ligandının çeşitli metal iyonları ile oluşturduğu kompleks yapıları Şekil 45'te gösterilmiştir.

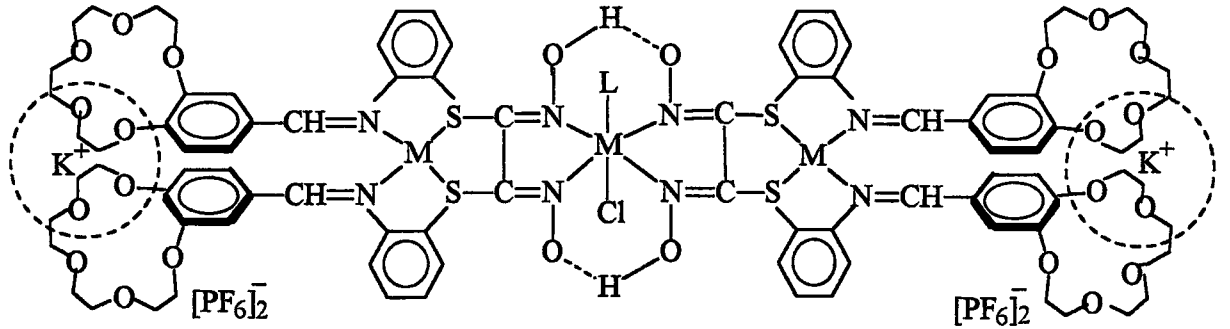


M=Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II)

M=Co(III) ise, (L'=Benzimidazol)

Şekil 45. 1,3-Bis[benzo-15-Crown-5]-2-Tiyookso-4,5-Bis(hidroksimino) imidazol'ün Çeşitli Metal Kompleksleri

Bir başka bis(crown-eter) bileşiği olan s,s'-bis[2-(4'-benzilidenamino-benzo-15-crown-5)]ditiyoglioksım, 4'-formilbenzo[15-crown-5] ile s,s'-bis(2-aminofenil) ditiyoglioksım'in absöü alkol içinde azot atmosferinde riflaks işlemlerinde elde edilmiştir. LH₂'nin Ni(II) ve Co(III) ile metal:ligant oranı 1:2 olan mononükleer kompleksleri elde edilmiştir. Co(III) mononükleer kompleksi ile [Cu(CH₃CN)₄][PF₆]⁻'nin asetonitrildeki reaksiyonundan ve yine Ni(II) mononükleer kompleksinin CdCl₂·H₂O'nun reaksiyonundan Şekil 46'de gösterildiği gibi hetero-trinükleer kompleksleri elde edilmiştir [43]. Serbest ligant yapısı, mononükleer ve hetero-trinükleer komplekslerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV-vis, ve kütle spektral verileri ve elementel analiz değerleri ile karakterize edilmiştir.



Mononükleer için; M=Co(III) L'=Piridin

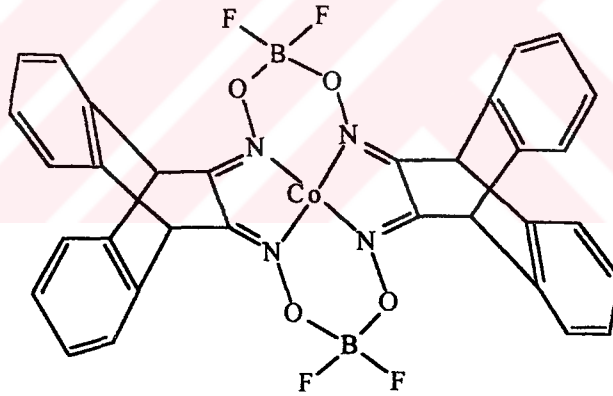
Trinükleer için; M=Co(III) M'=Cu(I)

Şekil 46. LH₂ Ligandının Co(III) İle Oluşturduğu Mono- ve Trinükleer Kompleksler

μ -Dioksimler'in taç-eter grupları ile substitue türevlerinin sentez ve çözünme özellikleri çalışmalarını takiben, doğal porfirin halkalarının sentetik modeli olan ve endüstride pigment, katalitik iletkenlik bakımından önemli bir sınıf teşkil eden ftalosiyanimler konusundaki çalışmalar hız kazanmıştır.

Son zamanlarda bis-dioksim sisteminin orijinal köprü protonlarının yerine BF_2^+ gruplarının girmesiyle, BF_2^+ köprülü makrosiklik dioksimato Co(II) kompleksinin sentezi yapılmıştır.

Dioksim ligandının yapısının değişimi üzerine yapılan bu çalışmada, dioksijen affinitesine ve dioksijen taşıyıcılarının tersinmez oksidasyonuna karşı direnmesine neden olurlar. Tersinmez oksidasyon basamaklarının ortak adımı μ -perokso kompleksinin oluşması olduğu için liganttaki çok büyük değişikliklerin meydana geldiği bölgede, bu sistemin kararlılığı, istenilen μ -perokso köprüsündekinden daha büyük bir mesafe ile ayrılmış metal merkezlerinin korunmasıyla artacaktır. Bu yapısal özellikler hakkındaki pek çok değişiklik Fe ve Co dioksijen taşıyıcıları için belirtilmiştir. Şekil 47'de BF_2^+ bağlı, bis(antrasendioksimato) Co(II) kompleksi verilmektedir. Bu kompleksin sentezi, katarizasyonu, redoks özellikleri ve O_2 bağlanması özellikleri açıklanmıştır.

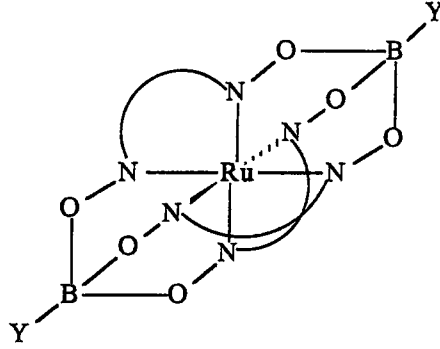


Şekil 47. Bis(Antrasendioksimato)Co(II)BF₂⁺ Köprülü Kompleksi

Son zamanlarda sentezi gerçekleştirilen trans-bis(dioksim)rutenyum kompleksleri, olefinlerin epoksidasyonunda katalizör olarak hareket etmektedirler [44].

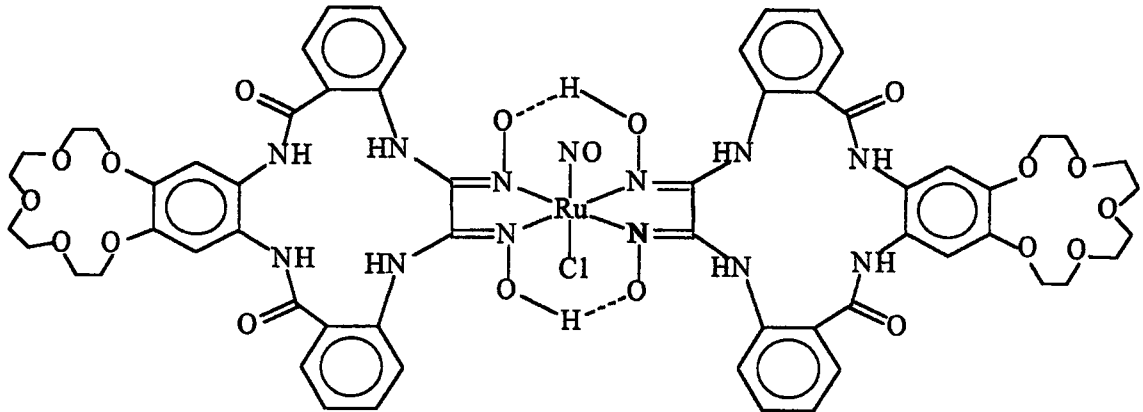
Rutenyum(II) klatroşelat komplekslerinin hazırlanmasında sentetik bir yol izlenmiştir. (1,2-sikloheksadion dioksim, DFG ve DMG ligantlarının herhangi biri ile $\text{RuCl}_3 \cdot 5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanan komplekslerin çeşitli bor köprü reaktifleri ile (borik asitler, borat esterleri ve bor halojenürler) köprülü kompleks bileşiklerini oluştururlar [45]. Bu komplekslerin yapıları, ¹H-NMR, IR ve UV-VIS spektral verileri ile aydınlatılmıştır. Siklik voltametrik, elektrokimyasal deneyler, Ru(III) klatroşelat komplekslerinin oluşum kararlılığının köprü bor bileşiğine bağlı substituentlerin özelliğine bağlı olduğunu göstermektedir. Özellikle bu komplekslerin kararlılığı, bor'a bağlı düz zincirli alkoksi grupları durumunda artar ve büyük alkoksi grupları halinde ise kararlılık azalır.

Özellikle azot içeren çok dişli ligantların oluşturduğu kompleksler, tris-diimin, Ru(II), tris-piridinRu(II) kompleksleri, redoks kararlılıkları, kimyasal kararlılıkları, fotokimyasal, fotokatalitik ve DNA parçalama özellikleri nedeni ile büyük ilgi odağı olmuşlardır. tris-diimin kompleksleri hakkında bu denli ilgi olmasına rağmen, azot içeren çok dişli vic-dioksim ligantlarından türemiş Ru(II)'nin çok az örneği bilinmektedir [46]. Ru(II) klatroşelatının gösterimi Şekil 48'de verilmektedir.



Şekil 48. Ru(II) Klatroşelat Kompleksi

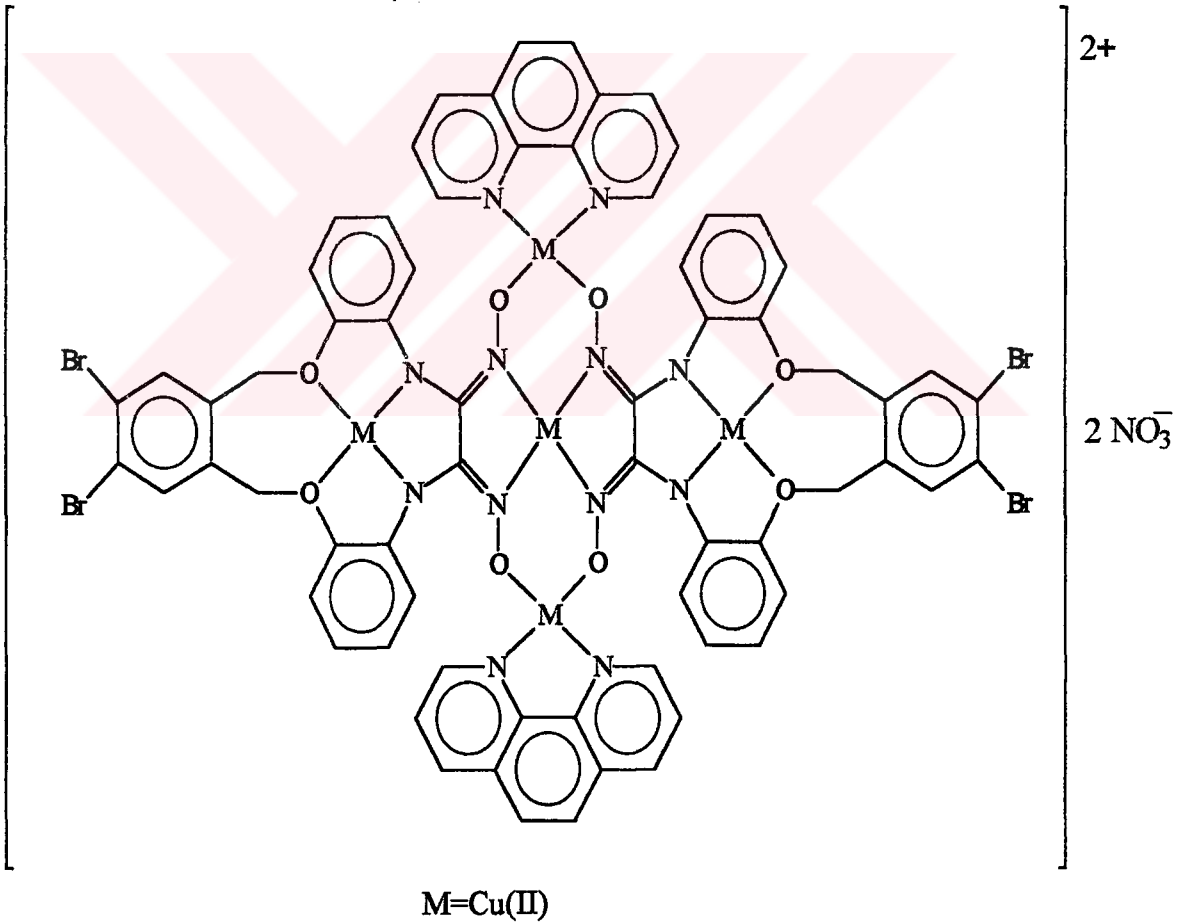
Dört azot atomu içeren 14 üyeli makrosiklik halkaya bağlı crown eter grubu içeren yeni bir (E,E)-dioksim: 5,6:13,14-Dibenzo-9,10-benzo[-15-crown-5]-2,3-bis (hidroksimino)-7,12-diokso-1,4,8,11-terazasiklotetradekan (LH₂) serbest ligandı ve mono-, trinükleer kompleksleri sentezlemiş ve karakterize edilmiştir [47]. Bu ligandın aksiyal konumlarda piridin ve klorür ligandı içeren Co(III) mononükleer kompleksi sentezlenmiştir. Mononükleer kompleksten, polar çözücülerdeki çözünürlüğü iyi olan BF₂⁺ köprülü Co(III) mononükleer ve bundan da trinükleer palladyum kompleksi sentezlenmiştir. Sentezi yapılan bu bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV-vis, kütle spektrumu ve elementel analiz verileri ile aydınlatılmıştır. Yine bu grup tarafından aynı ligandın aksiyal konumlarda nitrosil ve klorür ligandı içeren oktahedral Ru(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. LH₂ Ligandının oktahedral Ru(II) kompleksinin yapısı Şekil 49'da gösterilmektedir.



Şekil 49. LH₂ Ligandının Oktahedral Ru(II) Kompleksi

14 Üyeli, N_2O_2 makrosikliği taşıyan yeni bir vic-dioksim ligandı (LH_4) sentezlenmiştir. LH_4 'ten mononükleer $(LH_3)_3Ni$, trinükleer kompleksler $(LH)_2Cu_3$, $(LH)_2Co_3$, $(LH)_2Pd_3$ ve $(LH)_2Co_3(Py)_3Cl_3$, dinükleer kompleks $(LH_3)_2(UO_2)_2(OH)_2$ ve polinükleer kompleks $[L_2Cu_5(phen)_2](NO_3)_2$ sentezlenmiştir. Tri ve penta nükleer komplekslerin elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri ile açıklanmıştır. Multi nükleer kompleksler oluşturabilen ligantların sentezi ve başarılı tasarımı, bu tür maddelerin magnetik, optik ve elektriksel özelliklerinde özel etkiler elde etmek için büyük bir araçtır.

Dört azotlu veya dört kükürtlü makrosiklik vic-dioksimlerin, trinükleer kompleksleri oluşturma eğiliminde belirlenmiştir. Pentanükleer Cu(II) kompleksi, $(LH)_2Cu_3$ ile 1,10-fenantrolin ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'nun THF içerisindeki reaksiyonundan elde edilmiştir [48]. Bu ligandın pentanükleer Cu(II) kompleksi Şekil 50'de gösterilmektedir.



Şekil 50. LH_4 'ün Pentanükleer Cu(II) Kompleksi

Heterobimetalik kompleksler, spin değişimi ve metal iyonları arasındaki yük transferi ile oluşur. Metaloproteinler, bu tür bileşiklerin bir kısmını oluşturup; bir çok enzim sisteminin aktif uçları için model bileşikler olarak kullanılırlar. Bu tür bileşiklerin kullanımı ile

magnetik özellik gösteren yeni magnetik maddeler dizayn edilmiştir. Hetero-trinükleer kompleksler sentezlenirken ligant olarak metal komplekslerini kullanmak iyi bir başlangıçtır. Bu metal kompleksleri, boş koordinasyon uçları ile birleşen metal kompleksi veya diğer bir metal iyonu ile birleşen kuvvetli donör gruplar içeren metal kompleksleridir. Çeşitli ligantlardan oluşan Cu(I) kompleksleri, ve ikinci bir metal iyonuna karşı şelat reaktifi olarak davranır [48]. Dinükleer, trinükleer ve zincir metal komplekslerini oluşturan ligantlara okzalat ve okzamidler tipik birer örnektir. Bunların son bir kaç yılda moleküler olarak oluşturulmuş miknatisların tasarımında kullanımları geniş olarak araştırılmıştır. Okzalat ve okzamid türevlerinden daha kuvvetli orta derecede magnetik etkileşimlere sahip olan yeni köprü sistemleri yine; düşük sıcaklıkta magnetik özellik gösteren ferro veya ferri magnetik maddelerin oluşması için uygun birer kaynak olarak kullanılırlar [49].



2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrofotometresi : Perkin-Elmer 177 ve 1600FT-IR Spektrofotometreleri.
NMR Spektrofotometresi : Varian XL-300 NMR Spectrometer.
UV-VIS Spektrofotometresi : Shimadzu UV 1201
Kütle Spektrofotometresi : VG Auto Spect (FAB Pozitif) Fast Atomic Bombardment Spectrometer.
Elementel Analizör : Hewlet-Packard 185 CHN Analyser

2.2. Kullanılan Maddeler

Tiyonil klorür, benzen, tetraetilenglikol, piridin, n-butanol, katehol, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, n-heptan, asetik asit, kloroform, nitrik asit, sodyum karbonat, etanol, %10'luk Pd/aktif kömür, %100 hidrazinhidrat, (E,E)-diklorglioksim, asetik anhidrit, aseton, eter, asetonitril, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sodyum nitrit, Cu_2O , HPF_6 , o-nitrobenzaldehit, 4',5'-diaminobenzo[-15-crown-5], o-fenilendiamin, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, BF_3 -etileter kompleksi, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 1,11-Dikloro-3,6,9-Trioksoundekan Sentezi [5]

Tetraetilenglikol (430g, 2.2 mol), 2000 mL benzen ve pridinden (386 g, 4,9 mol) oluşan karışım geri soğutucu altında üç boyunlu bir balonda 86°C ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta riflaks başladı. Reaksiyon ortamına (580 g, 4.9 mol) tiyonilklorür bir damlatma hunisi yardımıyla 3 saatte sürekli karıştırılarak damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi sonunda ortamın sıcaklığı 86°C 'ye düştü. Bu sırada beyaz bir çökelek oluşur. Isıtma ve riflaks işlemine 16 saat devam edildi. Bu süre sonunda oluşan karışım soğutuldu, karıştırılarak 50 mL % 36.5' luk HCl'nin 200 mL su ile seyreltilmesiyle oluşan asit çözeltisi 15 dakika içerisinde damla damla ilave edildi.

Karışım ayırma hunisine alındı. Ürünü ihtiva eden üstteki sarı renkli benzen fazı alınır ve alttaki siyah renkli pridinyumklorür atıldı. Benzen evaporatörde uzaklaştırıldı, ham ürün elde edildi (115 g, %90 verim). Daha saf ürün elde etmek için ham ürün vakum

destilasyonuyla destillenerek temizlendi. Açık sarı renkli sıvı halde 1,11-dikloro-3,6,9-tioksoundekan elde edildi.

2.3.2. Benzo[15-Crown-5] Sentezi [5]

Geri soğutucu takılmış üç boyunlu 3 L'lik balona, 1500 mL n-butanol kondu. Butanol içerisinde N_2 gazı geçirilerek sırasıyla, (55 g, 0.5 mol) katehol, (43 g, 1.07 mol) NaOH'in 50 mL sudaki çözeltisi kondu. Bu ortama bir damlatma hunisi yardımıyla (115 g, 0.5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksoundekan damla damla yarım saatte ilave edildi. Bu reaksiyon, 30 saat reflaks edilerek devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım 30°C 'ye kadar soğutuldu ve 4 mL konsantre HCl ilave edildi. Karışım süzüldü ve katı madde 200 mL metanol ile yıkandı. Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirildi. Çözücüler evaporatörde düşük basınçta buharlaştırıldılar. Kalıntı, 10 kez 300'er mL sıcak n-heptan ile ekstrakte edildi. Ekstraktlar soğutularak oluşan beyaz pul kristaller süzüldü, vakumda kurutuldu. Verim, 85 g (%63.75), e.n. 79°C .

2.3.3. 4'-Nitrobenzo[15-Crown-5] Sentezi [50-51]

Benzo[15-crown-5] (26.8 g, 0.1 mol), 2 litrelik üç boyunlu bir balona kondu. Bu madde üzerine 400 mL kloroform ve 350 mL glasiyal asetik asit ilave edilerek maddenin çözünmesi sağlandı. Bu çözelti, oda sıcaklığında karıştırılırken bir damlatma hunisi yardımıyla 125 mL %70'lik HNO_3 yarım saatte damla damla ilave edildi. Bu çözelti oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda çözelti doygun NaCO_3 ile nötrleştirildi.

Kloroform fazı ayrıldı. Su fazı, 3 kez 250'şer mL'lik kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazları birleştirildi. Na_2SO_4 ile kurutuldu. Na_2SO_4 süzülerek ayrıldı. Kloroform evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı, etanolden kristallendirildi. Sarı kristaller halindeki ürün elde edildi. Verim 20,8 g (%67), e.n. 86°C .

2.3.4. Aminobenzo[15-Crown-5] Sentezi [50, 52]

4'-Nitrobenzo[15-crown-5] (10 g, 31.94 mmol), 500 mL'lik iki boyunlu bir balona kondu. Bu balona 170 mL n-butanol ilave edilerek, $70-80^\circ\text{C}$ 'de nitro bileşiğinin çözünmesi sağlandı. Nitrolu madde tamamen çözüldükten sonra çözeltinin sıcaklığı $70-75^\circ\text{C}$ 'ye ayarlandı. Bu çözelti üzerine 0,799 g Pd/aktif kömür (%10) ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı reflaks sıcaklığına getirildi. Bu çözeltiliye reflaks sıcaklığında bir damlatma hunisi yardımıyla 7.75 mL %100'lük $\text{NH}_2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{O}$ damla damla ilave edildi. İlave işleminden sonra reaksiyon içeriği 1 saat daha reflaks edildi. Bu sırada köpükler tamamen renksizleşmişti. Reaksiyon içeriği sıcakken selit yardımıyla cam krozedden süzüldü ve n-butanol düşük

basıncıta evaporatörde 20-25 mL'ye kadar buharlaştırıldı. Çözelti soğutuldu, oluşan beyaz katı madde süzüldü. soğuk n-butanol ile yıkandı. Daha temiz ürün elde etmek için ürün, N₂ atmosferinde etanolden kristallendirildi. Elde edilen ürün, eter içerisinde saklandı. Verim 7 g (%77,8), e.n. 73°C (bozunma)

2.3.5. Asetilaminobenzo[15-Crown-5] Sentezi [50, 53]

4'-Aminobenzo[15-crown-5] (31.3 g, 0.11 mol), 200 mL glasiyal asetik asitte çözüldü. Bu çözelti üzerine 200 mL asetanhidridi ilave edildi. Çözelti bir gece kendi halinde bekletildi. Çözücü vakumda uçuruldu. Elde edilen ürün, benzenden kristallendirildi. Verim 27,6 g (%88), e.n. 144°C.

2.3.6. Asetilaminonitrobenzo[15-Crown-5] Sentezi [50]

Asetilaminobenzo[15-crown-5] (32.5 g, 0.1 mol), üç boyunlu 2 litrelik bir balona kondu. Bu balona 400 mL kloroform ve 350 mL asetik asit ilave edildi. Asetilli madde çözüldükten sonra 2.3.3.'te bahsedildiği gibi nitrolama işlemi yapıldı. Buradan elde edilen ürün asetondan kristallendirildi. Verim 27 g (%73), e.n. 172°C.

2.3.7. Aminonitrobenzo[15-Crown-5] Sentezi [50]

Asetilaminonitrobenzo[15-crown-5] (3.7 g, 10 mmol), 500 mL'lik tek boyunlu balona kondu. Bu madde üzerine 20 mL derişik HCl ilave edildi. Sıcaklık, 20 dakika içerisinde 60°C'den 120°C'ye çıkartılarak, 20 dakika riflaks edidi. Bu süre sonunda karışım 100 mL su ile seyreltildi. Çözelti, doymuş Na₂CO₃ ile nötralleştirildi. Kloroform fazı ayrıldı. Su fazı 3 kez 50'şer mL'lik kısımlar halinde kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazları birleştirildi. Susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Kloroform evaporatörde buharlaştırıldı. Oluşan ürün, az miktarda aseton ile kristallendirildi. Verim 1,8 g (%55), e.n. 142°C.

2.3.8. 4',5'-Diaminobenzo[15-Crown-5] Sentezi [52]

500 mL'lik iki boyunlu bir balona 4'-Amino,5'-nitrobenzo[15-crown-5] (3.6 g, 11.07 mmol) konuldu. Bu madde üzerine 50 mL n-butanol koyularak 75-80°C'de çözünmesi sağlandı. Sıcaklık, 50-55°C'ye düşürülerek 0,750 g, Pd/aktif kömür (%10) ilave edildi. Daha sonra sıcaklık, 120°C'ye çıkarılarak bir damlatma hunisi yardımıyla 20 mL %100'lük NH₂-NH₂-H₂O yarım saatte damla damla ilave edildi.

Riflaks işlemine 50 dakika devam edildi. Bu süre sonunda köpükler tamamen renksizleşti. Reaksiyon içeriği sıcakken selit kullanılarak cam krozedden süzüldü ve n-butanol

düşük basınçta evaporatörde 10 mL'ye kadar buharlaştırıldı. Çözelti soğutuldu, oluşan beyaz pul kristaller süzüldü. Kristaller, soğuk n-butanol ve eter ile yıkandı, kurutuldu ve eter içerisinde saklandı. Verim 2,2 g (% 90), e.n. 128°C.

2.3.9. (E,E)-Diklorgliksim Sentezi [10, 54-55]

Gliksim'in (10 g, 0.11 mmol) 200 mL suda süspansiyonu oluşturuldu. Bu süspansiyona karıştırılarak 1 dakika içinde 50 mL konsantre HCl ilave edildi. Bu karışım, gliksim çözünceye kadar bir ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak ısıtıldı. Çözelti buz banyosunda soğutulurken içerisinde 15 dakika boyunca yavaş yavaş klor gazı geçirildi. Bu süre sonunda 0°C'ye soğutulan karışımdan hızlı bir şekilde klor gazı geçirilerek; işlem 2 saat süreyle devam ettirildi. Bu süre sonunda ortamda diklorgliksim oluşmaya başladı. Oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü, 5x100 mL saf su ile yıkandı ve 120°C'de kurutuldu. Verim 14.00 g (% 78), e.n. 212-213°C (bozunma).

2.3.10. Ru(NO)Cl₃·5H₂O Kompleksinin Sentezi [38]

RuCl₃·3H₂O (2.50 g, 9.6 mmol) örneğine, 1 M'lık 10 mL HCl çözeltisi içindeki çözünmüş hava uzaklaştırılarak ilave edildi. Karışım reflaks sıcaklığına kadar ısıtıldı. Daha sonra (1.97 g, 28.5 mmol) NaNO₂'nin 5 mL suda çözünmesi ile hazırlanan çözelti, periyodik olarak 30 dakikada ilave edildi. Kahve renkli çözelti, 2.5 saat ısıtılarak reflaks edildi. Bu süre sonunda koyu kırmızı renkte bir çözelti oluştu. Bu çözelti, düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Oluşan katı kısım, 10 mL etanolde çözüldü. Çözücü evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı 5 mL, 6 M'lık HCl'de çözüldü. Evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Tuğla kırmızısı renkteki ürün 2 mL suda çözüldükten sonra evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu işlem iki defa tekrarlandı. Kırmızı renkte olan kalıntı desikatörde susuz CuSO₄ yanında 12 saat kurutuldu. Verim 2.6 g (%83)

2.3.11. Tetrakis(Asetonitril)Cu(I)Hekzaflorofosfat Sentezi [56]

125 mL'lik bir erlen içinde Cu₂O'nun (4.0 g, 28 mmol) 80 mL CH₃CN' deki süspansiyonu hazırlandı. Bu süspansiyon, magnetik karıştırıcıda karıştırılırken (10 ml, ~ 113 mmol) %60-65'lik HPF₆, 2 mL'lik kısımlar halinde ilave edildi (bu reaksiyon ekzotermik olup, çözeltinin kaynamasına neden olabilir). Bununlabirlikte, sıcaklık kritik olmayıp, çözünmeden kalan ürünün çözünmesi için ısıtmak faydalıdır. HPF₆'nın son ilavesinden sonra çözelti 3 dakika daha karıştırıldı. Çözünmeden kalan katı madde kısımları, sıcak bir ortamda süzüldü. Süzme işleminden önce az miktarda beyaz renkli [Cu(CH₃CN)₄][PF₆]

kristallenmeye başladı. Bundan dolayı katı kısım, az miktarda beyaz renkli $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ bileşimini içerebilir. Katı kısım az miktarda CH_3CN ile yıkandı. Soluk mavi renkli çözelti, -20°C 'de derin dondurucuda bir kaç saat bekletilmesi veya 0°C 'de çözelti hacmine eşit dietileter ilavesiyle aynı verimde sonuçlar alındı. Bu sırada $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ maviden beyaza dönüşen mikro kristaller halinde çöktü. Çöken kısım süzülerek toplandı, dietil eter ile yıkandı. Hemen 100 mL CH_3CN 'de yeniden çözüldü. Çözünmeden kalan mavi renkli bakır artıkları süzülerek uzaklaştırıldı. Açık mavi renkli süzüntüye 100 mL dietileter ilave edildi. Karışımın -20°C 'de bir kaç saat kalması sağlandı. Çöken kompleks, mavimsi atığı içerebilir ki, daha saf bir ürün elde etmek için ikinci bir kristallendirmeye ihtiyaç duyuldu. İkinci kristallendirme işlemi, CH_3CN ve dietileterin herbirinin 80 mL'sini kullanarak yapıldı. Saf ürün beyaz renklidir. Ürün, dietil eter ile yıkandıktan sonra vakumda 30 dakika kurutuldu. Verim, kristallendirme kaybına bağlı olarak 12.5 g (%60) olarak bulundu.

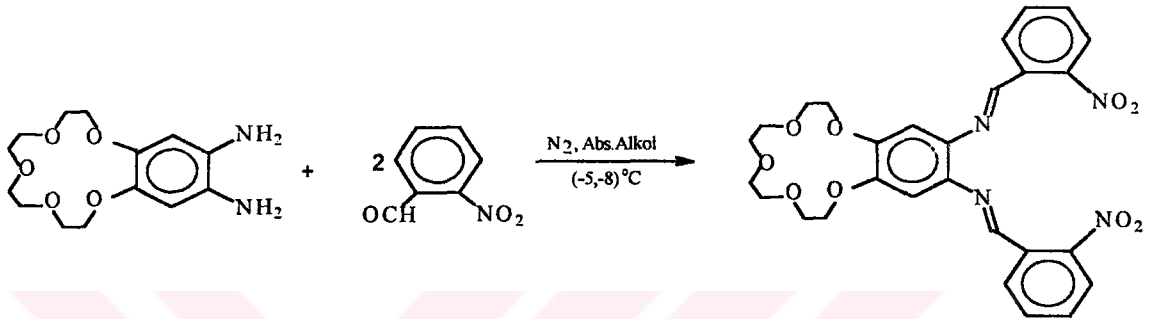
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 1,2-Bis(o-Nitrobenzilidenimino)Benzo-[15-Crown-5], (1) Sentezi

2-Nitrobenzaldehit (14.22 g, 94.09 mmol), üç boyunlu 1000 mL'lik bir balonda N_2 atmosferinde 400 mL absölu alkolde degas edilerek çözüldü. $-8,-10^\circ\text{C}$ ' ye soğutulan bu çözelti üzerine, (14.02 g, 47.03 mmol) 4',5'-diaminobenzo[15-crown-5] in azot atmosferi altında 100 mL absölu alkolde degas edilerek hazırlanan çözelti, bir damlatma hunisi yardımıyla yarım saatte düzenli bir şekilde damlatıldı. Reaksiyon bu sıcaklıkta karıştırılarak 2 saat devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım 3 saat 50°C 'de karıştırılarak ısıtıldı. Önce renksiz olan çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya dönüştüğü görüldü. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde 50-55 mL'ye kadar buharlaştırıldı, soğutuldu. Oluşan katı kısım süzüldü. Soğuk alkol ve eterle yıkandı. Bu kısım, ilk süzülen kısım ile birleştirildi ve alkolden kristallendirildi. Oluşan sarı kristalimsi madde süzüldü, önce soğuk alkol ve daha sonra da eterle yıkandı. Vakumda kurutuldu. Reaksiyonun yürüyüşü TLC, $[(\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}), (75:23:2)]$ çözücü sistemi ile kontrol edildi. $R_f:0,76$, verim 7.99 g (%30,14), e.n. $213-215^\circ\text{C}$. (1) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 51'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_9$ için
Hesaplanan (%)	: C: 59.57; H: 4.96; N: 9.93.
Bulunan (%)	: C: 59.42; H: 4.81; N: 9.78.
IR (KBr tabletleri cm^{-1})	: 3125 (Ar-H), 2940 (C-H), 1630 (C=N), 1280-1250 (Ar-O-C), 1140-1115 (C-O-C), 950 (N-O).

UV-VIS (Etanol)	: $\lambda_{\max.}(\log\epsilon)$; 303 (2.243); 275.5 (1.937) 250 (2.072); 212.5 (2.608)
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)	: $\delta=9.00$ (s, 2H, CH=N); 8.20-7.70 (m, 8H, Ar-H); 6.80 (s, 2H, Ar-H); 4.15-3.35 (m, 16H, CH ₂ O) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6)	: $\delta= 159.43, 149.26, 145.55, 134.05, 132.81, 132.24, 130.32, 129.82, 124.19, 125.12, 71.45-68.60.$
MS (m/z) (EI)	: 565 [M+1] ⁺ , 583 [M+H ₂ O+1].



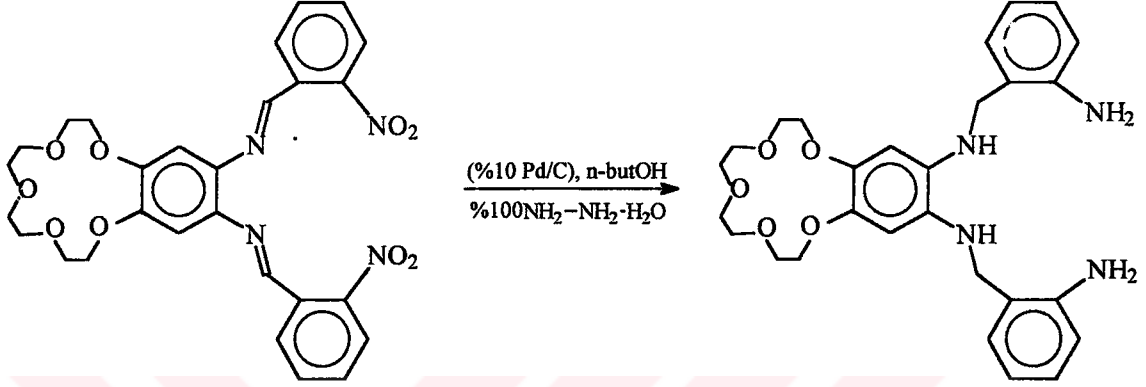
Şekil 51. (1) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.2. 2,3;10,11-Dibenzo-6,7-Benzo-[15-Crown-5]-1,5,8,12-Tetraazadodekan, (2) Sentezi

(1) Bileşiği (7.08 g, 12.55 mmol) , 2000 mL'lik üç boyunlu bir balona konuldu. Bu bileşik, 800 mL n-butanolda 75-80°C'ye kadar ısıtılarak çözüldü. Çözeltinin sıcaklığı 50-55° C'ye ayarlanarak 1.255 g Pd/aktif kömür (%10) ilave edildi. Riflaks sıcaklığına kadar ısıtılan karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla 12.18 mL %100'lük NH₂-NH₂·H₂O yarım saatte damla damla ilave edildi. İlaveden sonra 1 saat daha riflaks edilen karışım, sıcakken selit kullanılarak cam krozedden süzüldü. Süzüntü, düşük basınçta evaporatörde 50-55 mL'ye kadar buharlaştırıldı. Soğutuldu. Oluşan beyaz katı, süzüldü, kurutuldu. Bu madde N₂ atmosferinde etanolden yeniden kristallendirildi. Oluşan katı kısım süzüldü. Önce soğuk etanol ve daha sonra da eterle yıkandı. Vakumda kurutuldu. Verim 5.20 g (%81,42), e.n. 261-263°C. (2) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 52'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₈ H ₃₆ N ₄ O ₅ için;
Hesaplanan (%)	: C: 66.14; H: 7.08; N: 11.02.
Bulunan (%)	: C: 65.98; H: 6.90; N: 10.87.
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3420 (N-H), 3385 (NH ₂), 3080 (Ar-H), 2960 (C-H), 1611 (N-H), 1340-1270 (Ar-O-C), 1180-1135 (C-O-C).
UV-VIS (Etanol)	: $\lambda_{\max.}(\log\epsilon)$; 350.6 (2.175); 313.4 (2.055); 257.8 (1.949); 223.4 (2.519).

- $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : δ = 7.81-7.62 (m, 8H, Ar-H); 6.60 (s, 2H, Ar-H); 6.10 (s, 2H NH); 5.20 (s, 4H, NH_2); 4.22 (s, 4H, CH); 3.30-3.15 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ppm.
- $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) : δ = 151.85, 147.91, 130.05, 128.16, 128.44, 127.29, 127.04, 127.17, 103.75, 70.05-68.18, 41.88
- MS (m/z) (EI) : 509 $[\text{M}+1]^+$



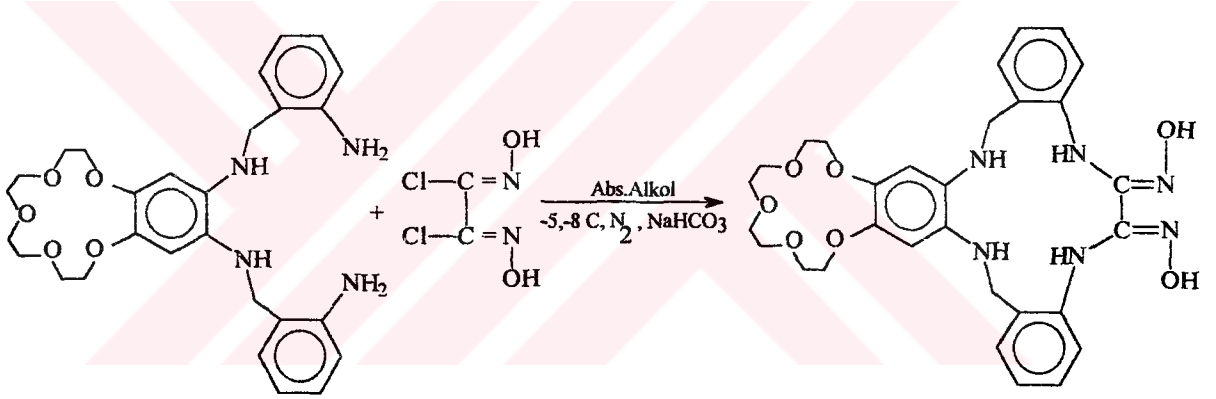
Şekil 52. (2) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.3. 5,6;13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3-Bis(hidroksimino)-1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan (L_1H_2), (3) Sentezi

(2) bileşiği (5.00 g, 9.84 mmol), 2000 mL'lik üç boyunlu balona konuldu. Bu madde N_2 atmosferinde 800 mL absölu alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine (5.00 g, 59.52 mmol) NaHCO_3 ilave edildi. Reaksiyon karışımı, tuz-buz banyosunda $-5,-8^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu. Bu karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla (E,E)-diklorglioksim'in (1.54 g, 9.84 mmol) 150 mL absölu alkoldeki çözeltisi yarım saatte damla damla ilave edildi. Başlangıçta renksiz olan karışımın rengi, ilaveden hemen sonra sarıya dönüştü. Reaksiyon bu sıcaklıkta 2 saat karıştırılarak devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldı. Ortamda çöken NaCl , mavi banttandır süzülerek ayrıldı. Süzüntü evaporatörde 50-55 mL'ye kadar buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzüldü. Önce su ve sonra da soğuk alkolle yıkandı. Alkolden yeniden kristallendirildi. Oluşan katı madde süzüldü, alkolle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim 2.55 g (%43,75), e.n. $240-241^\circ\text{C}$ (bozunma). (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 53'te görülmektedir.

Elementel Analiz : $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_7$ için;
 Hesaplanan (%) : C: 60.81; H: 6.08; N: 14.18.

Bulunan (%)	: C: 60.67; H: 5.91; N: 14.04.
IR (KBr tabletleri cm^{-1})	: 3460 (N-H), 3255 (O-H), 3090 (Ar-H), 2875 (C-H), 1635 (C=N), 1612 (N-H), 1280-1240 (Ar-O-C), 1160- 1118 (C-O-C), 945 (N-O).
UV-VIS (Etanol)	: $\lambda_{\text{max.}}$ (log ϵ); 319.8 (2.072); 264.8 (2.210); 222.5 (2.308); 208.2 (2.496).
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)	: δ =10.80 (s, 2H, OH); 9.15 (s, 2H, NH); 7.75 (d, 2H, Ar-H); 7.42 (s, 4H, Ar-H); 7.20 (m, 2H, Ar-H); 6.70 (s, 2H, Ar-H) 5.27 (s, 2H, NH); 4.25 (s, 4H, CH_2), 3.60-3.05 (m, 16H, CH_2O) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6)	: δ =148.34, 146.50, 145.89, 132.42, 131.51, 129.36, 128.11, 128.04, 127.47, 104.04, 69.74-68.27, 42.76 ppm.
MS (m/z) (FAB)	: 593 $[\text{M}+1]^+$, 627 $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}-1]^+$, 645 $[\text{M}+3\text{H}_2\text{O}-1]^+$ 506 $[\text{M}-2(\text{NOH}_2)]^+$.



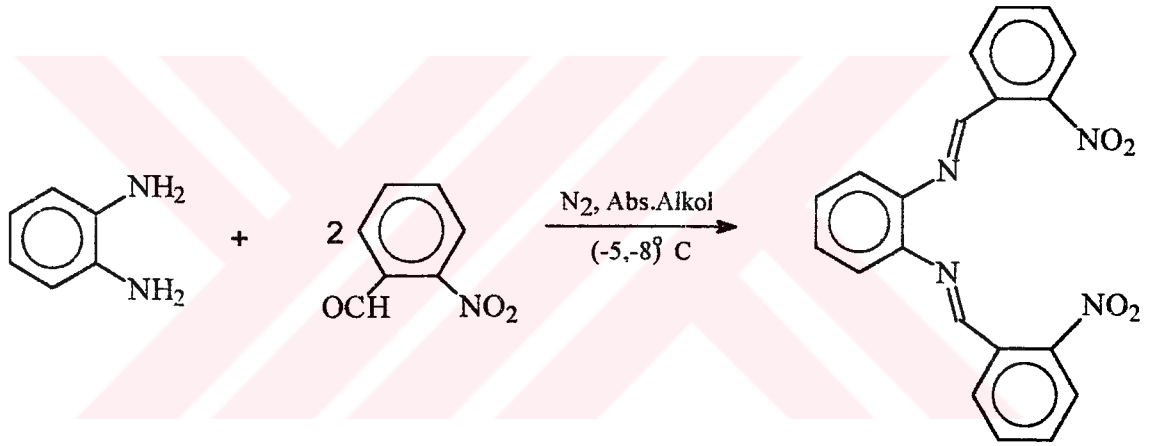
Şekil 53. 5,6;13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3-Bis(hidroksimino)-1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan (3), (L_1H_2)'nin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.4. 1,2-Bis(o-Nitrobenzilidenimino)Benzen, (4) Sentezi

o-Nitrobenzaldehit (10.82 g, 71.59 mmol), 1000 mL'lik üç boyunlu bir balonda, 350 mL absolü alkolde $-5,-8^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferinde, çözüldü. Bu çözelti üzerine, aynı şartlarda o-fenilendiamin'in (2.16 g, 20 mmol) 100 mL absolü alkolde çözünmesi ile hazırlanan çözelti yarım saatte damla damla ilave edildi. Reaksiyon bu sıcaklıkta 2 saat ve daha sonra da oda sıcaklığında N_2 atmosferinde karıştırılarak 18 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda 5 saat reflaks edildi ve sonra soğutuldu. Bu sırada sarı, kristalimsi madde çöktü. Kristaller süzüldü, soğuk alkolle yıkandı. Süzüntü evaporatörde 40-45 mL'ye kadar buharlaştırıldı. Çöken kısım süzüldü. Soğuk alkolle yıkandı, kurutuldu. Her iki kısım da birlikte etanolden yeniden kristallendirildi, süzüldü, soğuk alkolle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Bu bileşiğe

ait R_f değeri, TLC: [(CHCl₃:MeOH:H₂O); (75:25:2)] çözücü sistemiyle 0,91 olarak bulundu. Verim 4.3 g (%32,08), e.n. 255-256°C. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 54'te görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ için;
Hesaplanan (%)	: C: 64.17; H: 3.74; N: 14.97.
Bulunan (%)	: C: 64.04; H: 3.58; N: 14.80.
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3090 (Ar-H), 1628 (C=N), 965 (N-O).
UV-VIS (Etanol)	: λ_{max} .(log ϵ); 325.5 (1.728), 273.5 (2.120), 244.5 (2.112).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: δ = 8.10 (s, 2H, CH=N); 8.00-7.62 (m, 8H, Ar-H); 7.25 (s, 4H, Ar-H) ppm.
MS (m/z) (EI)	: 392 [M+H ₂ O] ⁺ .



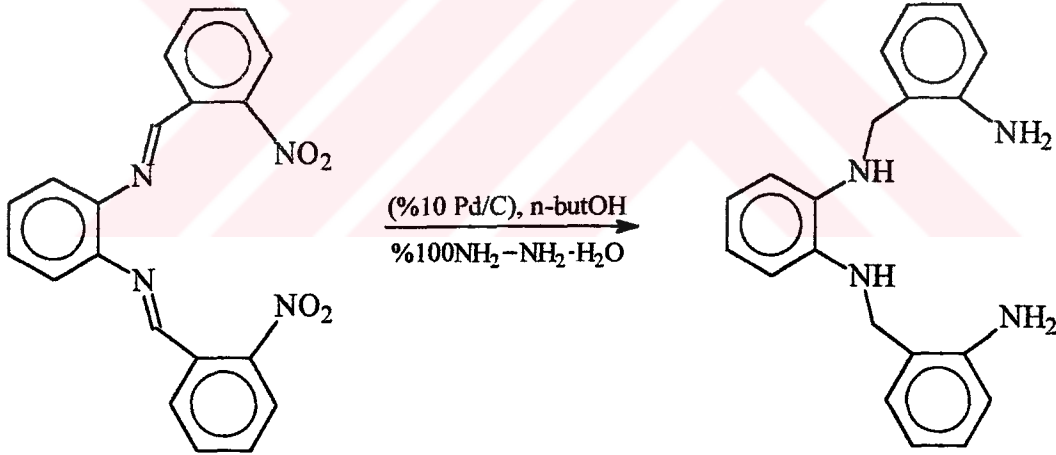
Şekil 54. (4) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.

2.4.5. 2,3;6,7;10,11-Tribenzo-1,5,8,12-Tetraazadodekan, (5) Sentezi

(4) Bileşiği (4.00 g, 10.88 mmol) iki boyunlu, bir balonda karıştırılarak 75-80°C'de 220 mL n-butanolda çözüldü. Sıcaklık, 50-55°C'ye ayarlanarak 1.069 g Pd/aktif kömür (%10) ilave edildi ve reaksiyon sıcaklığı 120°C'ye çıkarıldı. Riflaks başladığı andan itibaren bir damlatma hunisi yardımıyla 10.38 mL %100'lük NH₂-NH₂·H₂O yarım saatte damla damla ilave edildi. İlave sırasında çok yoğun, sarı köpüklü çözeltinin köpükleri, ilave işleminden 20 dakika sonra renksizleşti. Karışım, 1 saat daha riflaks edildi. Sıcakken selit yardımıyla cam krozedden süzüldü ve n-butanol düşük basınçta evaporatörde 35-40 mL'ye kadar buharlaştırıldı. Oluşan beyaz pul kristaller süzüldü, soğuk alkolle yıkandı ve kurutuldu. Bileşik azot atmosferinde etanolden yeniden kristallendirildi. Oluşan beyaz pul kristaller süzüldü, soğuk alkolle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Bu bileşiğin saflığı TLC: [(BAW);

(4:1:5)] çözücü sistemi ile kontrol edilip, R_f: 0.82 olarak bulundu. Verim 2.5 g (%76,47), e.n. 211-212°C. (5) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 55'te görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₀ H ₂₂ N ₄ için;
Hesaplanan (%)	: C: 75.47; H: 6.91; N: 17.61
Bulunan (%)	: C: 75.33; H: 6.73; N: 17.45
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3410 (N-H), 3355 (NH ₂), 3060 (Ar-H), 2940 (C-H), 1612 (N-H).
UV-VIS (Etanol)	: λ _{max} (logε); 344.0 (2.723); 299.0 (2.800); 291.0 (2.809); 226.0 (2.962).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: δ= 7.88 (d, 2H, Ar-H); 7.60 (m, 3H, Ar-H); 7.25 (m, 3H, Ar-H); 6.85 (d, 2H, Ar-H); 6.65 (t, 2H, Ar-H); 6.28 (s, 2H, NH); 5.39 (s, 4H, NH ₂); 3.65 (s, 4H, CH ₂) ppm.
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	: 153.30, 148.20, 137.67, 131.60, 128.10, 126.76, 123.11, 117.20, 115.70, 48.60
MS (m/z) (EI)	: 336 [M+H ₂ O] ⁺ .



Şekil 55. (5) Bileşiminin Elde Edilmiş Reaksiyonu.

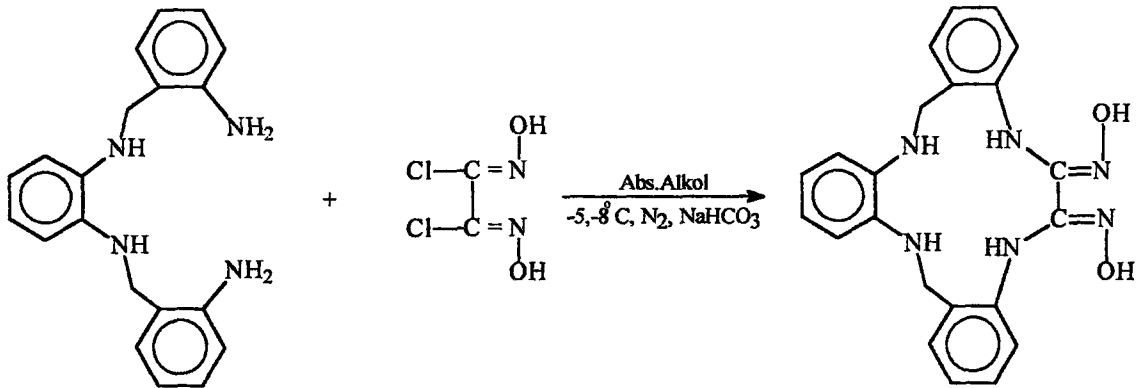
2.4.6. 5,6;9,10;13,14-Tribenzo-1,4,8,11-Tetraaza-2,3-Bis(Hidroksmino)

Siklotetradekan (6), (H₂L₂) Sentezi

(5) Bileşiği (2.38 g, 7.48 mmol) , 1000 mL'lik üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde 500 mL absölu alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine (2.38 g, 28.33 mmol) NaHCO₃ ilave edildi. Karışım, tuz-buz banyosu kullanılarak -5, -8°C'ye kadar soğutuldu. Bu karışıma, (E,E)-diklorgliksimin (1.17 g, 7.48 mmol) 50 mL absölu alkolde çözülmesi ile hazırlanan çözelti, bir damlatma hunisi yardımıyla 30 dakikada damla damla ilave edildi. Başlangıçta renksiz olan reaksiyon karışımı, ilaveden sonra sarı bir renk aldı. Reaksiyon bu

sıcaklıkta, N₂ atmosferinde 2 saat; ve daha sonra oda sıcaklığında 16 saat karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda reaksiyon ortamında oluşan NaCl, mavi banttı süzülerek ayrıldı. Çözelti, düşük basınçta evaporatörde 50-55 mL'ye kadar buharlaştırıldı, soğutuldu. Oluşan sarı, katı madde süzüldü. Önce su daha sonra da soğuk alkolle yıkandı, kurutuldu ve etanolden yeniden kristallendirildi. Süzüldü, soğuk alkolle yıkandı, vakumda kurutuldu. Elde edilen oksimden az bir miktar alınıp, TLC [(B:A:W); (4:1:5)] çözücü sistemi ile saflığı kontrol edildi. Rf: 0.73 olarak bulundu. Verim, 1.56 g (%52.30), e.n.: 280-281°C (bozunma). (6) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu Şekil 56'da görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₂ için;
Hesaplanan (%)	: C: 65.67; H: 5.47; N: 20.89.
Bulunan (%)	: C: 65.50; H: 5.29; N: 20.66.
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3405 (N-H), 3242 (O-H), 3054 (Ar-H), 2936 (C-H), 1645 (C=N), 1610 (N-H), 963 (N-O)
UV-VIS (Etanol)	: λ _{max} (logε); 310.8 (2.094), 262.8 (2.542), 228.8 (2.659), 207.8 (2.630).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: δ=11.15 (s, 2H, O-H); 9.21 (s, 2H, NH); 7.45 (d, 3H, Ar-H); 7.28 (t, 4H, Ar-H); 6.75 (m, 5H, Ar-H); 5.45 (s, 2H, NH); 3.85 (s, 4H, CH ₂) ppm.
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	: 148.76, 147.24, 142.05, 140.11, 133.50, 129.27, 127.17, 123.00, 117.97, 115.83, 51.80.
MS (m/z) (FAB)	: 403 [M+1] ⁺ , 400 [M-2] ⁺ , 372 [M-NOH+1] ⁺ , 341 [M-2(NOH)+1] ⁺ .

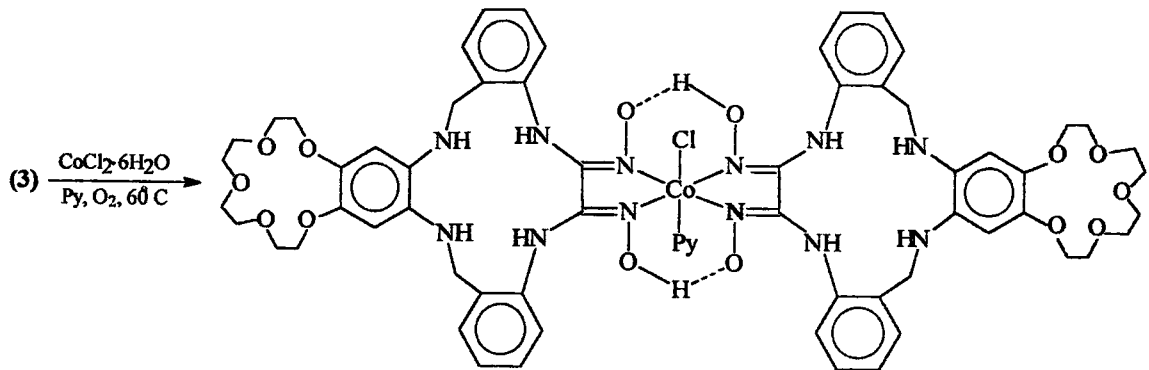


Şekil 56. 5,6;9,10;13,14-Tribenzo-1,4,8,11-Tetraaza-2,3-Bis(Hidroksmino) Siklotetradekan (6), (H₂L₂)'nin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.7. [Co(L₁H)₂PyCl] (7) Mononükleer Co(III) Kompleksinin Sentezi

(3) Bileşiği (170 g, 2.87 mmol), 300 mL'lik üç boyunlu bir balonda 80 mL etanolde 60°C'de ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine CoCl₂·6H₂O'nun (0.3415 g, 1.435 mmol) 50 mL etanolde çözülmesi ile hazırlanan çözelti 60°C'de ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra çözeltinin rengi değişti. Bu ilaveden sonra çözeltiden 30 dakika boyunca O₂ gazı geçirildi. Bu süre sonunda sıcak çözeltiye, Py (1.435 mmol, 0.118 mL) ilave edildi. Çözelti içerisinde O₂ gazı geçirilerek bu sıcaklıkta reaksiyon 2 saat daha devam ettirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu, süzülde. Çökelek önce soğuk su, soğuk alkol ve daha sonra da eter ile yıkandı. Vakumda kurutuldu. Verim, 1.326 g (%68), e.n.: 270-272°C. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 57'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₆₅ H ₇₅ N ₁₃ O ₁₄ CoCl için;
Hesaplanan (%)	: C: 57.54; H: 5.53; N: 13.42; Co: 4.35
Bulunan (%)	: C: 57.28; H: 5.42; N: 13.19; Co: 4.17
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3489 (N-H), 3078 (Ar-H), 2885 (C-H), 1700 (O-H...O), 1615-1580 (C=N), 1305-1254 (Ar-O-C), 1254-1192 (C-O-C), 935 (N-O)
UV-VIS (DMF)	: λ _{max} .(logε); 360.5 (1.168), 258.5 (2.284), 234.5 (2.40),
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: 16.85 (s, 2H, O-H...O); 9.21 (s, 4H, NH); 8.40-7.80 (m, 5H, Ar-H, Py-H); 7.65-6.82 (m, 20H, Ar-H, Py-H); 5.25 (s, 4H, NH); 4.22 (s, 8H, CH ₂ -N); 3.80-3.17 (m, 32H, CH ₂ -O-CH ₂) ppm.
MS (m/z) (FAB)	: 1276 [M-Py-1] ⁺ .

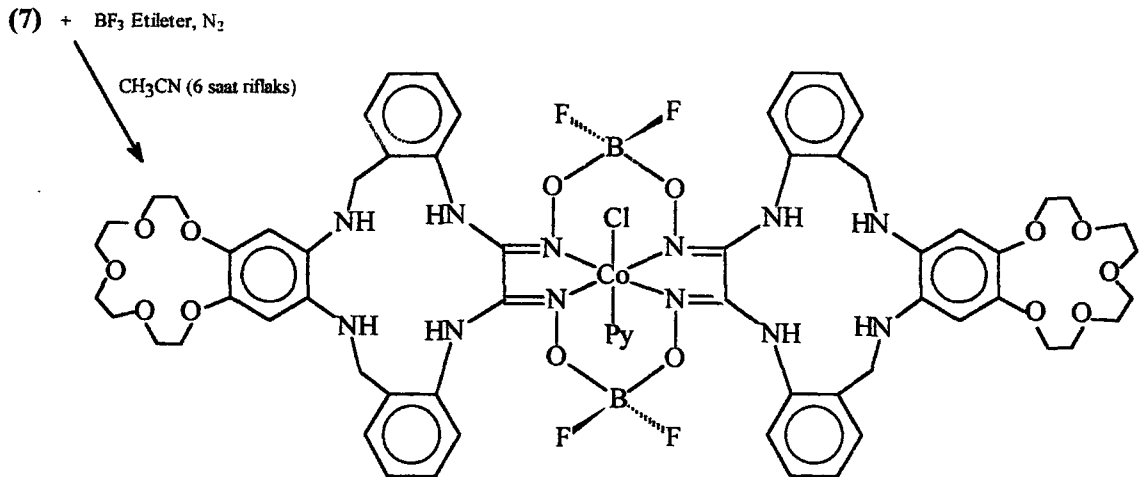


Şekil 57. [Co(L₁H)₂PyCl] (7) Mononükleer Co(III) Kompleksinin Elde Edilmiş Reaksiyonu.

2.4.8. [Co(L₁BF₂)₂PyCl] (8) BF₂⁺ Köprülü Co(III) Mononükleer Kompleksinin Sentezi

(7) Bileşiği (1.200 g, 0.890 mmol), 50 mL taze destillenmiş asetonitrilde azot atmosferinde çözüldü. Bu çözelti üzerine BF₃-etileter kompleksi (1.780 mmol, 0.428 mL) 60°C'de ilave edildi. Bu ilaveden sonra çözeltinin rengi kahveden bordoya dönüştü. Reaksiyon karışımı baştan sona TLC (B:A:W) çözücü sistemi ile kontrol edildi. Reaksiyon 6 saat reflaks edilerek devam ettirildi. Çözücü, evaporatörde düşük basınçta tamamen buharlaştırıldı. Kalıntı, 10 mL asetonitrilde çözüldü. Asetonitril, tekrar kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün, asetonitril/kloroform çözücü karışımından kristallendirildi. Oluşan bordo-kahverengimsi ürün, süzülerek ayrıldı. Soğuk alkol ve eter ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Verim, 0.59 g (%45.8), e.n.: 245-247°C. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 58'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₆₅ H ₇₃ N ₁₃ O ₁₄ B ₂ F ₄ CoCl için;
Hesaplanan (%)	: C: 53.75; H: 5.03; N: 12.54; Co: 4.05
Bulunan (%)	: C: 53.58; H: 4.76; N: 12.30; Co: 3.77
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3400 (N-H), 3082 (Ar-H), 2880 (C-H), 1647 (C=N), 1350-1310 (Ar-O-C), 1210-1160(C-O-C), 942 (N-O).
UV-VIS (DMF)	: λ _{max} . (logε); 417.0 (1.409); 360.0 (1.440) 266.0 (2.013).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: 9.05 (s, 4H, NH); 8.35-7.82 (m, 5H, Ar-H, Py-H); 7.68-6.89 (m, 20H, Ar-H, Py-H); 5.12 (s, 4H, NH); 4.18 (s, 8H, CH ₂); 3.85-3.12 (m, 32H, CH ₂ -O) ppm.
MS (m/z) (FAB)	: 1450 [M+1] ⁺ , 1202 [M-4F-Co-Py-Cl] ⁺ .

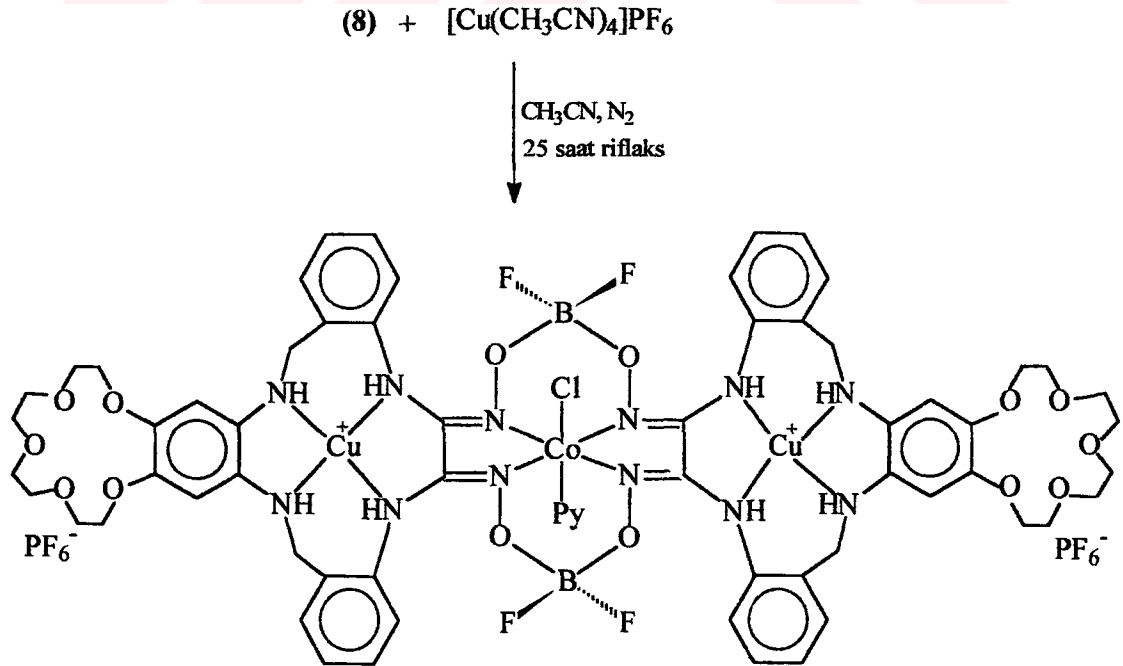


Şekil 58. [Co(L₁BF₂)₂PyCl] (8) BF₂⁺ Köprülü Co(III) Mononükleer Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu.

2.4.9. $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{L}_1\text{BF}_2)_2\text{PyCl}] (\text{PF}_6)_2$ (9) Hetero-trinükleer Kompleksinin Sentezi

(8) Bileşiği (0.470 g, 0.323 mmol), taze destillenmiş 25 mL asetonitrilde N_2 atmosferinde çözüldü. Bu çözelti üzerine, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (0.2410 g, 0.646 mmol) kompleksinin 15 mL asetonitrilde çözülmesi ile hazırlanan çözelti ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC (B:A:W) çözücü sistemi ile kontrol edildi. Reaksiyona 27 saat reflaks edilerek devam edildi. Bu süre sonunda soğutulan çözelti, evaporatörde 5-10 mL'ye kadar buharlaştırıldı. Oluşan açık kahverengimsi madde süzüldü. Önce soğuk alkol, sonra da eter ile yıkandı. Vakumda kurutuldu. Verim, 0.28 g (%46.56), e.n.: 380-381°C. (9) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 59'da görülmektedir.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{65}\text{H}_{73}\text{N}_{13}\text{O}_{14} \text{CoClCu}_2 \text{B}_2\text{P}_2\text{F}_{16}$ için;
Hesaplanan (%)	: C: 41.72; H: 3.90; N: 9.74; Co: 3.15; Cu: 6.79.
Bulunan (%)	: C: 41.59; H: 3.70; N: 9.52; Co: 2.97; Cu: 6.55.
IR (KBr tabletleri cm^{-1})	: 3380 (N-H), 3076 (Ar-H), 2877 (C-H), 1644 (C=N), 1350-1300 (Ar-O-C), 1188-1143 (C-O-C), 939 (N-O).
UV-VIS (DMF)	: λ_{max} (log ϵ); 390 (1.428), 260.5 (2.109), 236.5 (2.207).
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)	: 9.23 (s, 4H, NH); 8.32-7.76 (m, 5H, Ar-H, Py-H); 7.72-6.85 (m, 20H, Ar-H, Py-H), 5.34 (s, 4H, NH); 4.37 (s, 8H, CH_2); 3.85-3.09 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{-O}$).
MS (m/z) (FAB)	: 1866 $[\text{M}+1]^+$, 1800 $[\text{M-Cu}]^+$, 1787 $[\text{M-Py}]^+$

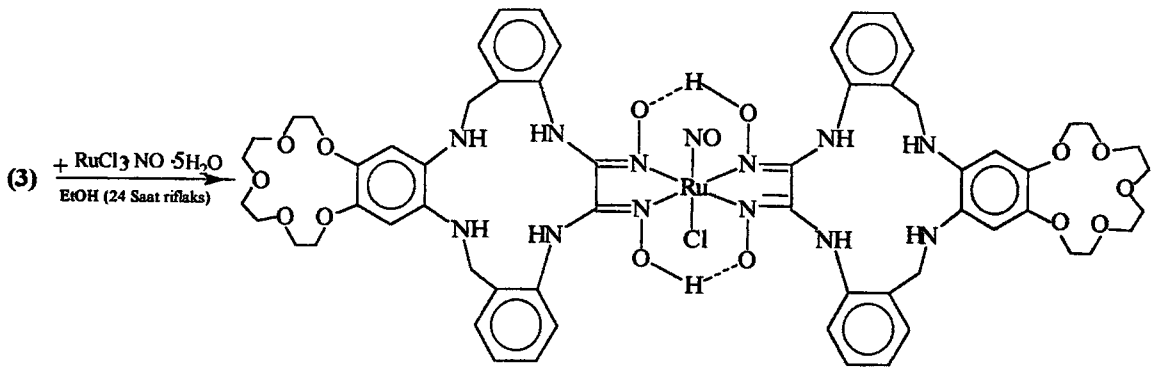


Şekil 59. $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{L}_1\text{BF}_2)_2\text{PyCl}] (\text{PF}_6)_2$ (9) Hetero-trinükleer Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.10. [Ru(L₁H)₂NOCl] (10) Mononükleer Ru(II) Kompleksinin Sentezi

(3) Bileşiği (0.301g, 0.509 mmol) , 25 mL kolde 60°C'de azot atmosferinde çözüldü. Bu çözelti üzerine RuCl₃·NO·5H₂O'nun (0.0833 g, 0.2545 mmol) 10 mL alkolde çözülmesi ile hazırlanan çözelti damla damla ilave edildi. Bu çözelti, 24 saat N₂ atmosferinde reflaks edildi. Reaksiyon karışımı, TLC (CHCl₃:MeOH:H₂O); (75:23:2) çözücü sistemi ile kontrol edildi. Bu süre sonunda soğutulan çözelti içerisinde kahverengimsi katı madde oluşmaya başladı. Oluşan katı, süzüldü. 10 mL CH₂Cl₂:EtOH çözücü karışımında çözüldü. Çözücüler, evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı kısım, aynı çözücü sisteminde tekrar çözüldü. Çözücüler teksif edildi ve böylece işlem iki kez tekrarlanmış oldu. Oluşan kahverengimsi katı madde süzüldü. Soğuk alkolle ve eterle yıkandı. Vakumda kurutuldu. Verim, 0.27 g (%40.15), e.n.: 280-282°C (bozunma). (10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 60'ta görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₆₀ H ₇₀ N ₁₃ O ₁₅ RuCl için;
Hesaplanan (%)	: C: 53.39; H: 5.19; N: 13.49
Bulunan (%)	: C: 53.16; H: 5.00; N: 13.25
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3388 (N-H), 3076 (Ar-H), 2920 (C-H), 1892 (N≡O), 1711 (O-H...O), 1628 (C=N), 1320-1270 (Ar-O-C), 1180-1135 (C-O-C), 932 (N-O).
UV-VIS (DMF)	: λ _{max} .(logε); 320 (1.171), 260.5 (1.745), 240.5 (1.984), 208.5 (2.167)
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: 16.50 (s, 2H, O...H-O), 9.11 (s, 4H, NH); 7.84-7.46 (m, 6H, Ar-H); 7.34-6.83 (m, 14H, Ar-H); 5.28 (s, 4H, NH); 4.25 (s, 8H, CH ₂); 3.82-3.10 (m, 32H, CH ₂ -O) ppm.
MS (m/z) (FAB)	: 1368 [M+H ₂ O+2] ⁺ , 1313 [M-Cl] ⁺ .

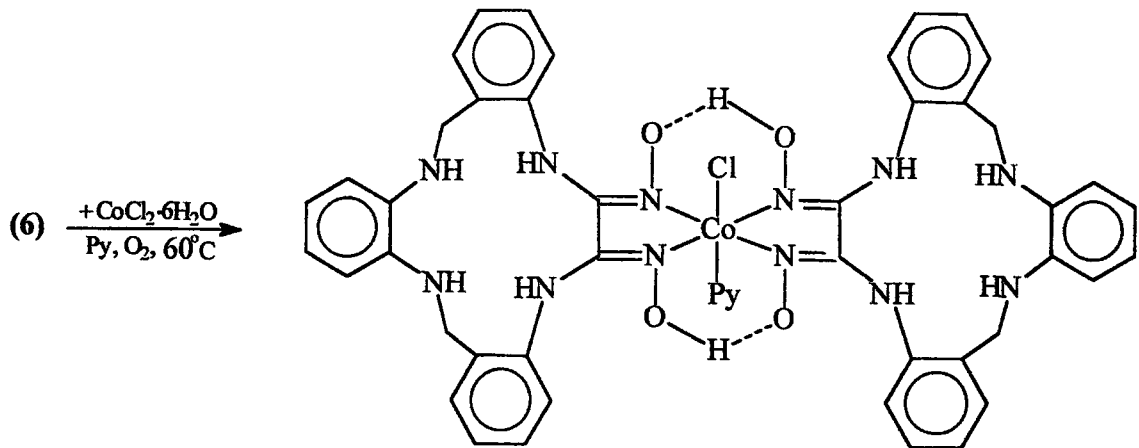


Şekil 60. [Ru(L₁H)₂NOCl] (10) Mononükleer Ru(II) Kompleksinin Elde edilmiş Reaksiyonu

2.4.11. [Co(L₂H)₂PyCl] (11) Mononükleer Co(III) Kompleksinin Sentezi

(6) Bileşiği (1.240 g, 3.084 mmol), 70 mL etanolde 60°C'de karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine CoCl₂·6H₂O'nun (0.370 g, 1.542 mmol) 30 mL alkoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edildi. İlaveden hemen sonra çözeltinin rengi değişti. Bu çözelti içerisinde 30 dakika O₂ geçirildi. Gaz geçişi devam ederken piridin (1.542 mmol, 0.023 mL) çözeltiye ilave edildi. Bu ilaveden sonra çözelti içerisinde 1.5 saat daha O₂ gazı geçirildi. Reaksiyon aynı sıcaklıkta 2 saat daha devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım soğutuldu, süzülde, önce su sonra da alkol ve eter ile yıkandı. Açık kahverengimsi katı ürün vakumda kurutuldu. Verim, 1.22 g (%73.12), e.n.: 310-312°C (bozunma). (11) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu Şekil 61'de görölmektedir.

Elementel Analiz	: C ₄₀ H ₄₇ N ₁₃ O ₄ CoCl için;
Hesaplanan (%)	: C: 60.28; H: 4.81; N: 18.66; Co: 6.03.
Bulunan (%)	: C: 60.03; H: 4.59; N: 18.36; Co: 5.81.
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3330 (N-H), 3090 (Ar-H), 2911 (C-H), 1689 (O-H...O); 1625 (C=N), 952 (N-O).
UV-VIS (DMF)	: λ _{max} (logε); 320.0 (1.311), 221.0 (2.407), 210 (1.991).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: 17.17 (s, 2H, O-H...O); 9.28 (s, 4H, NH); 8.48-7.51 (m, 11H, Ar-H, Py-H); 7.37-6.68 (m, 18H, Ar-H, Py-H); 5.51 (s, 4H, NH); 3.92 (s, 8H, CH ₂).
MS (m/z) (FAB)	: 975 [M+1] ⁺ , 895 [M-Py] ⁺ .

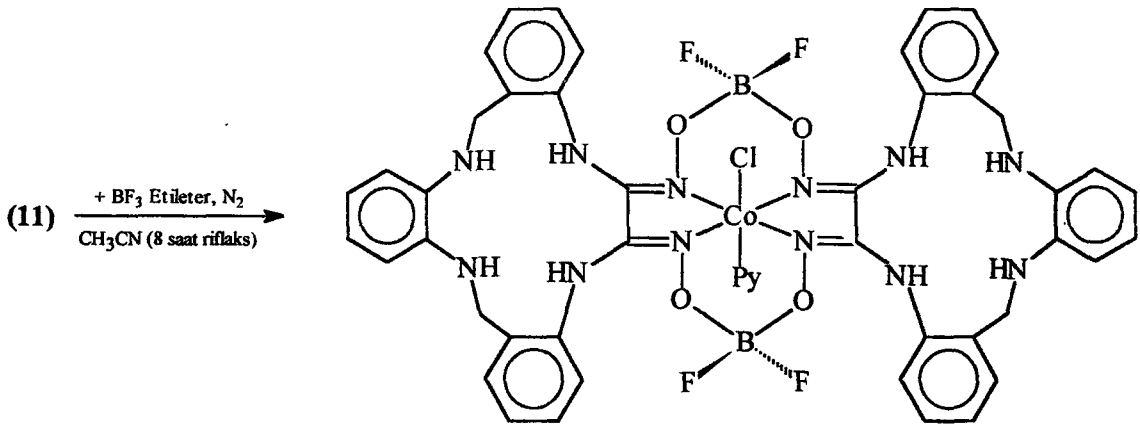


Şekil 61. [Co(L₂H)₂PyCl] (11) Mononükleer Co(III) Kompleksi

2.4.12. [Co(L₂BF₂)₂PyCl] (12) BF₂⁺ Köprülü Co(III) Mononükleer Kompleksinin Sentezi

(11) Bileşiği (1.00 g, 1.03 mmol), 60 mL taze destillenmiş asetonitrilde azot atmosferinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine, BF₃-etil eter kompleksi (2.05 mmol, 0.50 mL) ilave edildi. İlaveden sonra çözeltinin rengi, kahveden bordoya değişti. Reaksiyon azot atmosferi altında reflaks edilerek 8 saat devam ettirildi. Reaksiyon içeriği, reaksiyon süresince, TLC (B:A:W) çözücü sistemi ile kontrol edildi. Bu süre sonunda çözeltinin hacmi, 5-10 mL kalıncaya kadar asetonitril evaporatörde buharlaştırıldı. Çöken katı kısım süzüldü. Soğuk alkol ve eter ile yıkandı. Vakumda kurutuldu. Verim, 0.32 g (%29.20), e.n.: 298-300°C. (12) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 62'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₄₉ H ₄₅ N ₁₃ O ₄ CoClB ₂ F ₄ için;
Hesaplanan (%)	: C: 54.90; H: 4.20; N: 16.99; Co: 5.49
Bulunan (%)	: C: 54.00; H: 3.95; N: 16.71; Co: 5.28
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3380 (N-H), 3065 (Ar-H), 2940 (C-H), 1651 (C=N), 973 (N-O).
UV-VIS (DMF)	: λ _{max} (logε); 360.5 (1.270), 327.5 (1.976), 264.5 (1.775).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: 9.34 (s, 4H, NH); 8.50-7.59 (m, 11H, Ar-H, Py-H); 7.41-6.72 (m, 18H, Ar-H, Py-H); 5.41 (s, 4H, NH); 3.95 (s, 8H, CH ₂).
MS (m/z) (FAB)	: 1039 [M-F-B] ⁺ , 1004 [M-F-B-Cl] ⁺ .

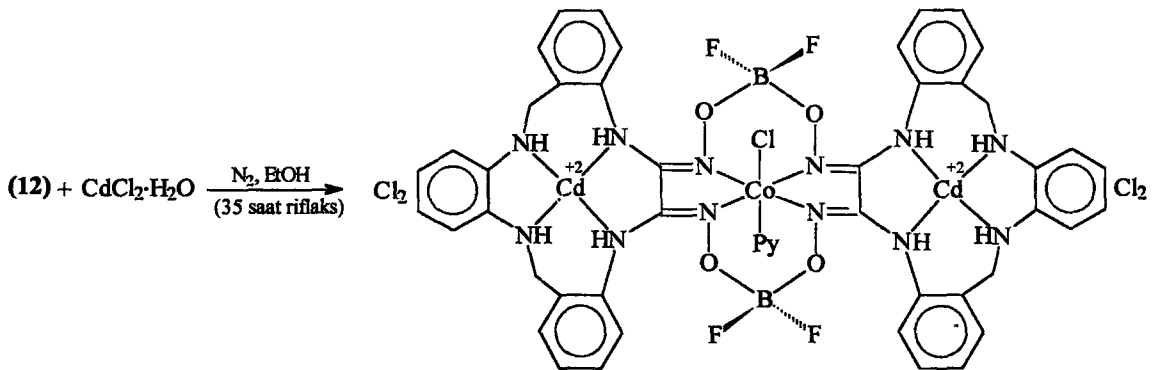


Şekil 62. [Co(L₂BF₂)₂PyCl] (12) BF₂⁺ Köprülü Co(III) Mononükleer Kompleksinin Eide Ediliş Reaksiyonu

2.4.13. $[\text{Cd}_2\text{Co}(\text{L}_2\text{BF}_2)_2\text{PyCl}]\text{Cl}_4$ (13) Hetero-trinükleer Cd(II) Kompleksinin Sentezi

(12) Bileşiğinin (0.200 g, 0.187 mmol) 30 mL alkolde 60°C 'de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'nun (0.075 g, 0.374 mmol) 10 mL alkolde çözülmesi ile hazırlanan çözelti ilave edildi. Bu reaksiyon karışımı, TLC (B:A:W) çözücü sistemi ile kontrol edildi. Reaksiyon, azot atmosferinde 35 saat reflaks edildi. Bu süre sonunda soğutulan karışım, süzüldü ve soğuk alkol ve eterle yıkandı. Vakumda kurutuldu. Verim, 0.099 (%37.31) e.n.: $355\text{-}357^\circ\text{C}$. (13) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 63'te görülmektedir.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{N}_{13}\text{O}_4\text{CoB}_2\text{F}_4\text{Cd}_2\text{Cl}_5$ için;
Hesaplanan (%)	: C: 40.89; H: 3.12; N: 12.65; Co: 4.09; Cd: 15.63
Bulunan (%)	: C: 40.68; H: 2.96; N: 12.40; Co: 3.81; Cd: 15.33
IR (KBr tabletleri cm^{-1})	: 3360 (N-H), 3068 (Ar-H), 2930 (C-H), 1642 (C=N), 938 (N-O).
UV-VIS (DMF)	: λ_{max} (log ϵ); 390 (1.444), 320 (2.018), 238 (2.349).
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6)	: 9.42 (s, 4H, NH); 8.52-7.62 (m, 11H, Ar-H, Py-H); 7.45-6.74 (m, 18H, Ar-H, Py-H); 5.66 (s, 4H, NH); 3.98 (s, 8H, CH_2)
MS (m/z) (FAB)	: 1433 $[\text{M}+1]^+$



Şekil 63. $[\text{Cd}_2\text{Co}(\text{L}_2\text{BF}_2)_2\text{PyCl}]\text{Cl}_4$ (13) Hetero-trinükleer Cd(II) Kompleksinin Elde Ediliş Reaksiyonu

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 13 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında deneysel kısımda verilen IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle, UV-VIS spektral verileri ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR alınırken çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılmıştır. ¹H-NMR spektrumlarında δ=2.50 ppm'de ortaya çıkan kimyasal kayma değerinin çözücüye ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ¹H-NMR spektrumlarında δ=3.50 ppm'de ortaya çıkan piklerin D₂O ile yer değiştirerek kolaylıkla kaybolmaları çözücü olarak kullanılan DMSO-d₆ içerisinde bulunabilecek H₂O'dan dolayı meydana geldiği belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklere ait UV-VIS spektrumları alınırken çözücü olarak etanol ve DMF kullanılmıştır. UV-VIS spektrumlarında ortaya çıkan λ_{max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşın olan log(ε) değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletlerinde alınmış, bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik vibrasyonlar değerlendirilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-VIS spektral verileri aşağıdaki gibi topluca tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen Bileşiklerin UV-VIS Değerleri.

Bileşik	Çözücü	λ _{max} (logε)
(1)	Etanol	303.0 (2.243); 275.5 (1.937); 250.0 (2.072); 212.5 (2.608)
(2)	Etanol	350.6 (2.175); 313.4 (2.055); 257.8 (1.949); 223.4 (2.519)
(3)	Etanol	319.8 (2.072); 264.8 (2.210); 222.5 (2.308); 208.2 (2.496)
(4)	Etanol	325.5 (1.728); 273.5 (2.120); 244.5 (2.112) -
(5)	Etanol	344.0 (2.723); 299.0 (2.800); 291.0 (2.809); 226.0 (2.962)
(6)	Etanol	310.8 (2.094); 262.8 (2.542); 228.8 (2.659); 207.8 (2.630)
(7)	DMF	360.0 (1.168); 258.5 (2.284); 234.5 (2.400) -
(8)	DMF	417.0 (1.409); 370.0 (1.440); 266.0 (2.013) -
(9)	DMF	390.5 (1.428); 260.5 (2.109); 236.5 (2.207) -
(10)	DMF	320.0 (1.171); 260.5 (1.745); 240.5 (1.984); 208.5 (2.167)
(11)	DMF	320.0 (1.311); 221.0 (2.407); 210.0 (1.991) -
(12)	DMF	360.5 (1.270); 327.5 (1.976); 264.5 (1.775) -
(13)	DMF	390.0 (1.444); 320.0 (2.018); 238.0 (2.349) -

Tablo 2. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz ve Fiziksel Değerleri

Bileşik	Renk	e.n. b (°C)	Verim (%)	(% Analiz)						
				C	H	N	Co	Cu	Cd	
(1)	Sarı	213-215	30.14	(59.57) 59.42	(4.96) 4.81	(9.93) 9.78	-	-	-	
(2)	Beyaz	261-263 ^b	81.42	(66.14) 65.98	(7.08) 6.90	(11.02) 10.87	-	-	-	
(3)	Sarı	240-241 ^b	43.73	(60.81) 60.67	(6.08) 5.91	(14.18) 14.04	-	-	-	
(4)	Turuncu	255-256	32.08	(64.17) 64.04	(3.74) 3.58	(14.97) 14.80	-	-	-	
(5)	Beyaz	211-212 ^b	76.47	(75.47) 75.33	(6.91) 6.73	(17.61) 17.45	-	-	-	
(6)	Sarı	280-281 ^b	52.30	(65.67) 65.50	(5.47) 5.29	(20.89) 20.66	-	-	-	
(7)	Kahve	270- 272	68.00	(57.54) 57.28	(5.53) 5.42	(13.42) 13.19	(4.35) 4.17	-	-	
(8)	Açık Kahve	245-247 ^b	45.80	(53.75) 53.58	(5.03) 4.76	(12.54) 12.30	(4.05) 3.77	-	-	
(9)	Koyu Kahve	380-381	46.56	(41.72) 41.59	(3.90) 3.70	(9.74) 9.52	(3.15) 2.97	(6.79) 6.55	-	
(10)	Kahve	280-282 ^b	40.15	(53.39) 53.16	(5.19) 5.00	(13.49) 13.25	-	-	-	
(11)	Kahve	310-312 ^b	73.12	(60.28) 60.03	(4.81) 4.59	(18.66) 18.36	(6.03) 5.81	-	-	
(12)	Bordo-Kahve	298-300	29.20	(54.90) 54.00	(4.20) 3.95	(16.99) 16.71	(5.49) 5.28	-	-	
(13)	Koyu Kahve	355-357	37.31	(40.89) 40.68	(3.12) 2.96	(12.65) 12.40	(4.09) 3.81	-	(15.63) 15.33	

a: Parantez içindeki değerler hesaplanan değerlerdir.

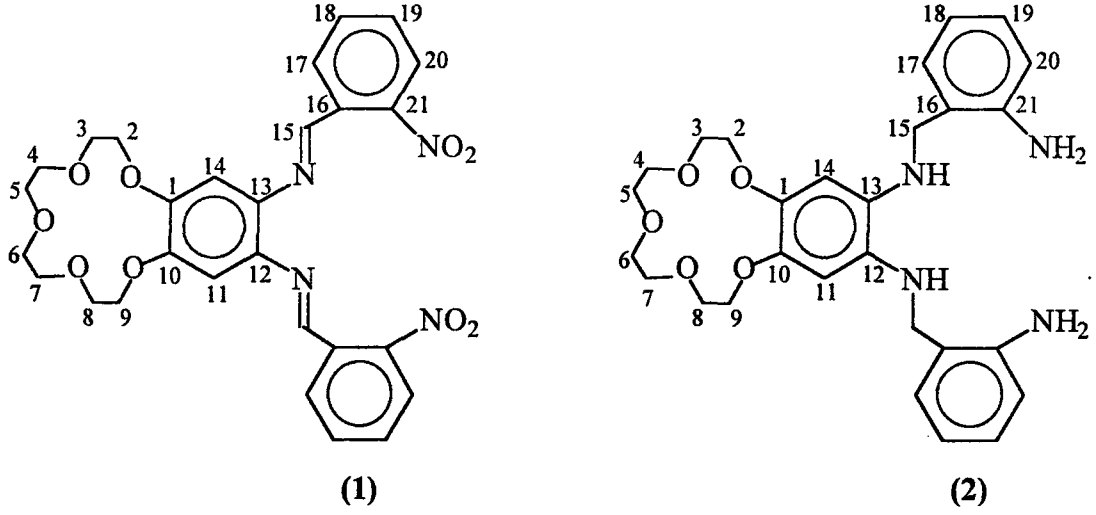
b: Sıcaklık ile bozunanlar.

Tablo 3. Sentezlenen Bileşiklerin KBr Tabletlerde Karakteristik IR Bantları (cm^{-1}).

Bileşik	(N-H)	(O-H)	(NH ₂)	(Ar-H)	(C-H)	(O-H...O)	(C=N)	(Ar-O-C)	(C-O-C)	(N-O)
(1)	-	-	-	3125	2940	-	1630	1280-1250	1140-1115	950
(2)	3420	-	3385	3080	2960	-	-	1340-1270	1180-1135	-
(3)	3460	3255	-	3090	2875	-	1635	1280-1240	1160-1118	945
(4)	-	-	-	3090	-	-	1628	-	-	965
(5)	3410	-	3355	3060	2940	-	-	-	-	-
(6)	3405	3242	-	3054	2936	-	1645	-	-	963
(7)	3489	-	-	3078	2885	1700	1615-1580	1305-1254	1254-1192	935
(8)	3400	-	-	3082	2880	-	1647	1350-1310	1210-1160	942
(9)	3380	-	-	3076	2877	-	1644	1350-1300	1188-1143	939
(10)	3388	-	-	3076	2920	1711	1628	1320-1270	1180-1135	932
(11)	3330	-	-	3090	2911	1689	1625	-	-	952
(12)	3380	-	-	3065	2940	-	1651	-	-	973
(13)	3360	-	-	3068	2930	-	1642	-	-	938

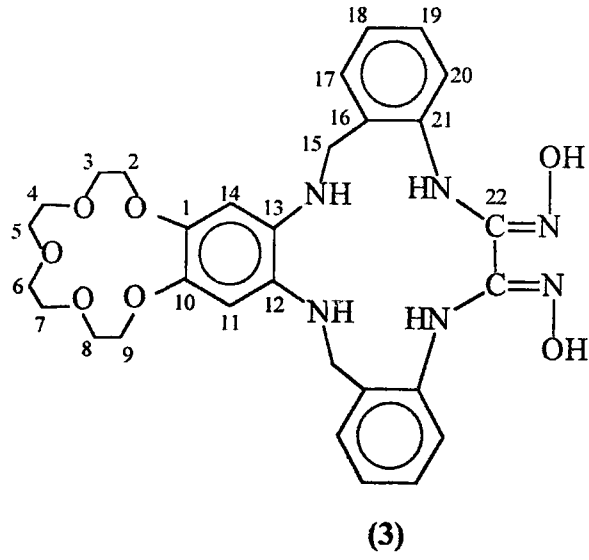
Tablo 4. Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrum Değerleri (δ=ppm)

Bileşik	(O-H...O)	(=N-OH)	(-CH=N)	(Ar-H)	(NH)	(NH ₂)	(-CH ₂)	(-CH ₂ -O)
(1)	-	-	9.00 (s, 2H)	6.80 (s, 2H)	-	-	-	4.15-3.35 (m, 16H)
(2)	-	-	-	6.60 (s, 2H)	6.10 (s, 2H)	5.20 (s, 4H)	4.22 (s, 4H)	3.30-3.15 (m, 16H)
(3)	-	10.80 (s, 2H)	-	7.75 (d, 2H)	9.15 (s, 2H)	-	4.25 (s, 4H)	3.60-3.05 (m, 16H)
(4)	-	-	8.10 (s, 2H)	7.25 (s, 4H)	-	-	-	-
(5)	-	-	-	7.88 (d, 2H)	6.28 (s, 2H)	5.39 (s, 4H)	3.65 (s, 4H)	-
(6)	-	11.15 (s, 2H)	-	7.45 (d, 3H)	9.21 (s, 2H)	-	3.85 (s, 4H)	-
(7)	16.85 (s, 2H)	-	-	7.65-6.82 (m, 20H)	9.20 (s, 4H)	-	4.22 (s, 8H)	3.80-3.17 (m, 32H)
(8)	-	-	-	7.68-6.89 (m, 20H)	9.05 (s, 4H)	-	4.18 (s, 8H)	3.85-3.12 (m, 32H)
(9)	-	-	-	7.72-6.85 (m, 20H)	9.23 (s, 4H)	-	4.37 (s, 8H)	3.85-3.09 (m, 32H)
(10)	16.50 (s, 2H)	-	-	7.34-6.83 (m, 14H)	9.11 (s, 2H)	-	4.25 (s, 8H)	3.82-3.10 (m, 32H)
(11)	17.17 (s, 2H)	-	-	8.48-7.51 (m, 11H)	9.28 (s, 4H)	-	3.92 (s, 8H)	-
(12)	-	-	-	8.50-7.59 (m, 11H)	9.34 (s, 4H)	-	3.95 (s, 8H)	-
(13)	-	-	-	8.52-7.62 (m, 11H)	9.42 (s, 4H)	-	3.98 (s, 8H)	-



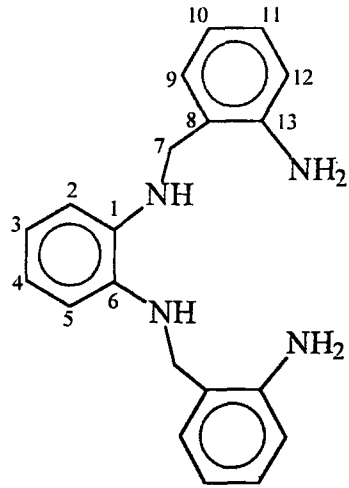
Tablo 5. (1) ve (2) Bileşiklerine ait ^{13}C -NMR Değerleri.

Karbon No	(1)	(2)
C ₂₋₉	71.45-68.60	70.50-68.18
C ₁₋₁₀	124.19	103.75
C ₁₁₋₁₄	129.82	127.04
C ₁₂₋₁₃	145.55	147.91
C ₁₅	159.43	41.88
C ₁₆	134.05	127.29
C ₁₇	132.81	130.05
C ₁₈	132.24	128.16
C ₁₉	130.32	128.44
C ₂₀	125.12	127.17
C ₂₁	149.26	151.85

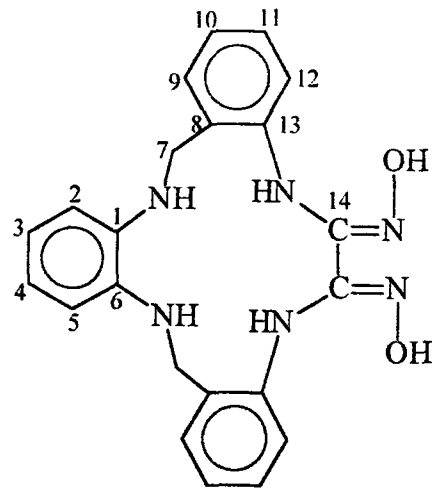


Tablo 6. L_1H_2 Ligandının ^{13}C NMR Değerleri (δ =ppm).

Karbon No	(3)
C ₂₋₉	69.74-68.27
C ₁₋₁₀	104.04
C ₁₁₋₁₄	128.04
C ₁₂₋₁₃	148.34
C ₁₅	42.76
C ₁₆	128.11
C ₁₇	132.42
C ₁₈	127.47
C ₁₉	129.36
C ₂₀	131.51
C ₂₁	146.50
C ₂₂	145.89



(5)



(6)

Tablo 7. (5) ve (6) Bileşiklerine ait ^{13}C NMR Değerleri (δ =ppm).

Karbon No	(5)	(6)
C ₃₋₄	148.20	148.76
C ₂₋₅	131.60	133.50
C ₁₋₆	128.10	129.27
C ₇	48.60	51.80
C ₈	137.67	140.11
C ₉	115.70	115.83
C ₁₀	117.20	117.97
C ₁₁	123.11	123.00
C ₁₂	126.76	127.17
C ₁₃	153.30	147.24
C ₁₄	-	142.05

4. İRDELEME

Deneysel kısımda 2.4.1. ve 2.4.4. de bahsedildiği gibi 4',5'-diaminobenzo-15-(crown-5) ve o-fenilendiamin'in o-nitrobenzaldehit ile reaksiyonları schiff bazı oluşumu ile sonuçlanmış, (1) ve (4) ile gösterilen iki yeni dinitro bileşiği elde edilmiştir. (1) Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=9.00$ ppm'de ve (4) bileşiğinde $\delta=8.10$ ppm'de ortaya çıkan singletler (-CH=N) grubu protonlarına aittir [43]. Her iki bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 4',5'-diaminobenzo-15-(crown-5) ve o-fenilendiamin'in (-NH₂) protonlarına ait singletlerin kaybolması, (1) ve (4) bileşiklerinin yapılarının doğruluğunu göstermektedir. (1) ve (4) bileşiklerine ait IR spektrumlarında 1630 cm^{-1} ve 1628 cm^{-1} 'de ortaya çıkan gerilim titreşimleri, her iki bileşikte de (C=N) grubunun varlığını, 950 cm^{-1} 'de ve 965 cm^{-1} 'de ortaya çıkan gerilim titreşimleri ise sırasıyla (1) ve (4) bileşiklerine ait (N-O) gerilim titreşimlerini göstermektedir [47]. (1) bileşiğine ait kütle spektrumunda (EI) moleküler iyon piki 565 [M+1]^+ 'da, (4) bileşiğine ait moleküler iyon piki (EI) $392\text{ [M+H}_2\text{O]}^+$ 'da gözlenmiştir. Bu bileşiklere ait elementel analiz ve $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri bu yapıların doğruluğunu belirtmektedir.

(1) ve (4) bileşiklerinin Pd/C (%10) ve (%100) NH₂-NH₂·H₂O ile indirgenmesi sonucu (2) ve (5) ile gösterilen iki yeni amin bileşiği elde edilmiştir. Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde ilave edilen indirgeme reaktifleri, yalnız iki nitro grubu içeren bileşikler için hesaplanan miktarların iki katı şeklinde ilave edilmiştir. Çünkü her iki nitro bileşiğinde indirgenecek iki (-N=CH-) ve iki (-NO₂) grubu vardır [52]. (2) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=6.10$ ppm'de ortaya çıkan singlet sekonder amin protonlarına, $\delta=5.20$ ppm'de çıkan singlet ise primer amin protonlarına aittir. Bu protonlar (-NH, -NH₂) D₂O ile yer değiştirerek de kolaylıkla belirlenebilirler. $\delta=4.22$ ppm'de gözlenen singlet metilen grubu protonlarına, $\delta=6.70-7.80$ ppm'de gözlenen multipllet ise aromatik protonlara aittir. Bu veriler (1) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ değerleri ile karşılaştırıldığında (2) bileşiğinin oluştuğunu zira, (1) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=9.00$ ppm'de gözlenen (-N=CH-) grubu protonlarına ait singletin (2) bileşiğinin oluşumu ile kaybolduğu bunun yerine $\delta=4.22$ ppm'de gözlenen singlet metilen protonlarına ait olup, (1) bileşiğinin tamamen indirgenmiş olduğunu gösterir. (5) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=6.28$ ppm'de gözlenen singlet sekonder amin protonlarına, $\delta=5.39$ ppm'de gözlenen singlet primer amin protonlarına, $\delta=3.65$ ppm'de gözlenen singlet metilen grubu protonlarına ve $\delta=7.88-6.65$ ppm'de gözlenen multipllet ise aromatik protonlara aittir.

(1) bileşiğine ait IR spektrumunda 1630 cm^{-1} 'de ortaya çıkan (-N=CH-) grubu gerilim titreşimleri ve 950 cm^{-1} 'de ortaya çıkan (N-O) gerilim titreşimleri (2) bileşiği

durumunda kaybolmaktadır. (2) bileşinin IR spektrumunda 3385 cm^{-1} 'de ortaya çıkan (-NH_2) gerilim titreşimleri, (N-H) gerilim ve eğilme titreşimleri sırasıyla 3420 cm^{-1} 'de ve 1611 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. Bu veriler amaçlanan (2) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır [47]. Aynı şekilde (4) ve (5) bileşiklerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında (4) bileşinde 1628 cm^{-1} 'de ortaya çıkan (N=C) gerilim titreşimi ve 965 cm^{-1} 'de ortaya çıkan (N-O) gerilim titreşimi (5) bileşiğinin oluşumu ile kaybolmaktadır. (5) bileşiğinin IR spektrumunda (N-H) protonlarına ait gerilim ve eğilme titreşimleri sırasıyla 3410 ve 1612 cm^{-1} 'de, (NH_2) grubuna ait gerilim titreşimleri ise 3355 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. (2) ve (5) bileşiklerine ait kütle, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları her iki yapısında doğruluğunu belirtmektedir [41]. (2) bileşiğinin kütle spektrumunda (EI) moleküler iyon piki, 509 [M+1]^+ 'da (5) bileşiğinkine $336\text{ [M+H}_2\text{O]}^+$ 'da gözlenmiş olup, her iki değer de amaçlanan (2) ve (5) yapılarını desteklemektedir [43].

L_1H_2 ve L_2H_2 formülleri ile gösterilen iki yeni vic-dioksim sırasıyla (2) ve (5) bileşiklerinden deneysel kısımda 2.4.3. ve 2.4.6.'da reaksiyon şartları belirtildiği şekilde elde edilmiştir [57]. L_1H_2 ve L_2H_2 yapıları kütle, elementel analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve UV-VIS değerleri ile doğrulanmaktadır. (2) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda $\delta=5.20$ ppm'de gözlenen (-NH_2) protonlarına ait singlet, L_1H_2 oluşumu ile kaybolmuştur. L_1H_2 'nin ^1H -NMR spektrumunda D_2O ile değiştirilebilen ($=\text{N-OH}$) grubu protonları $\delta=10.80$ ppm'de singlet olarak, oksim grubuna komşu (N-H) protonlarına ait singlet $\delta=9.15$ ppm'de gözlenmiştir. Bu singlet vic-dioksimin (E,E) yapısında olduğunu gösterir [42, 58]. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri (2) bileşiğinin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerinden çok farklı değildir. L_1H_2 'ye ait ^{13}C -NMR değerleri Tablo 6.'da verilmiştir. Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta=145.89$ ppm'de gözlenen rezonans oksim grubu karbonuna aittir. Ekvivalent karbon atomları L_1H_2 'nin (E,E) yapısında olduğunu gösterir [59-60]. Metilen, aromatik ve crown eter grubu karbonlarına ait diğer rezonanslar, $\delta=69.74-68.27$ (C_{2-9}), 104.04 (C_{1-10}), 131.51 (C_{20}), 132.42 (C_{17}), 129.36 (C_{19}), 127.47 (C_{18}), 128.04 (C_{11-14}), 128.11 (C_{16}), 146.50 (C_{21}), 148.34 (C_{12-13}), 145.89 (C_{22}), 42.76 (C_{15}) ppm'de gözlenmiştir. L_1H_2 'nin IR spektrumunda (O-H) gerilim titreşimi 3255 cm^{-1} 'de ve (N-H), (N=C), (N-O) gerilim titreşimleri sırasıyla 3460 , 1635 , 945 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. L_1H_2 'nin kütle spektrumunda (FAB) moleküler iyon piki 593 [M+1]^+ 'da gözlenmiştir. L_1H_2 için bulunan elementel analiz sonuçları ile hesaplanan değerler uyum halindedir.

(5) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda primer amin protonlarına ait $\delta=5.39$ ppm'de ortaya çıkan singlet makrosiklizasyon reaksiyonu ile L_2H_2 'nin oluşumundan sonra kaybolmuş ve yerine $\delta=9.21$ ppm'de (N-H) protonlarına ait yeni bir singlet gözlenmiştir. Bu singlet oksim grubuna komşu (N-H) protonlarını göstermektedir. ($=\text{N-OH}$) grubuna ait D_2O ile değişebilir protonların $\delta=11.15$ ppm'de göstermiş olduğu singlet vic-dioksimin (E,E) yapısında olduğunu belirtmektedir. Aromatik protonlar ve metilen grubu protonlarına

ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta=7.45$, 7.28 , 6.75 ve 3.85 ppm'de gözlenmiştir [41]. L_2H_2 'nin IR spektrumunda (O-H) ve (N-H) gerilim titreşimleri sırasıyla 3242 ve 3405 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. Yine bu bileşiğe ait (N-O) ve (N=C) grubu gerilim titreşimleri 963 ve 1645 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. L_2H_2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda oksim grubu karbonun rezonansı $\delta=142.05$ ppm'de gözlenmektedir. Ekivalent karbon atomlarına ait rezonans değerleri L_2H_2 'nin (E,E) yapısında olduğunu belirtmektedir. Metilen, aromatik karbonlara ait diğer rezonanslar $\delta=148.76$ (C_{3-4}), 133.50 (C_{2-5}), 127.17 (C_{12}), 123.00 (C_{11}), 117.97 (C_{10}), 115.83 (C_9), 129.27 (C_{1-6}), 133.50 (C_8), 147.24 (C_{13}), 142.05 (C_{14}), 51.80 (C_7) ppm'de gözlenmiştir. L_2H_2 'nin Kütle spektrumunda (FAB) moleküler iyon piki 403 $[M+1]^+$ 'da gözlenmiştir. Bu değer, sentezlenen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır [47].

L_1H_2 ve L_2H_2 vic-dioksim ligantlarının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ile deneysel kısımda 2.4.7. ve 2.4.11'de bahsedildiği üzere reaksiyonlarından oktahedral yapıdaki (7) ve (11) ile gösterilen mononükleer kompleks bileşikleri sentezlenmiştir [41-61]. (7) bileşiğine ait IR spektrumunda 1700 cm^{-1} 'de ortaya çıkan eğilme titreşimleri molekül içi hidrojen bağlarını (O...H-O) gösterir. Aynı titreşimler (11) bileşiği durumunda 1689 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. (C=N) ait gerilim titreşimleri (7) ve (11) bileşiğinde sırasıyla 1615 ve 1625 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. Co(III) komplekslerinin diğer gerilim ve eğilme titreşimleri serbest haldeki ligantlara oldukça benzemektedir. (7) bileşiğine ait 1H -NMR spektrumunda $\delta=16.85$ ppm'de ortaya çıkan ve D_2O ile kolaylıkla belirlenebilen singlet (O...H-O) grubu protonlarına aittir. (11) bileşiğine ait aynı singlet $\delta=17.17$ ppm'de ortaya çıkmaktadır. (7) bileşiğine ait kütle spektrumunda (FAB) moleküler iyon piki 1276 $[M \cdot Py-1]^+$, (11) bileşiğinin kütle spektrumunda ise (FAB) moleküler iyon piki 975 $[M+1]^+$ 'da gözlenmiştir. Her iki bileşiğe ait hesaplanan elementel analiz değerleri ile bulunan elementel analiz değerleri uyum halindedir.

L_1H_2 ligandının deneysel kısımda 2.4.10'da bahsedildiği gibi $RuCl_3 \cdot NO \cdot 5H_2O$ ile reaksiyonundan (10) ile gösterilen mononükleer Rutenyum kompleksi sentezlenmiştir [47]. Bu bileşiğin IR spektrumunda 1611 cm^{-1} 'de ortaya çıkan eğilme titreşimleri molekül içi (O...H-O) bağımlı göstermektedir. 1H -NMR spektrumunda $\delta=16.50$ ppm'de ortaya çıkan ve D_2O ilavesiyle kaybolan singlet (O...H-O) protonlarına aittir. Bu bileşiğin kütle spektrumunda (FAB) moleküler iyon piki 1368 $[M+H_2O+2]^+$ gözlenmiştir. Bu değer, beklenen yapıyı desteklemektedir. Bu bileşik için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri uyum halindedir.

Mononükleer BF_2^+ köprülü komplekslerin (8) ve (12)'nin oluşumu deneysel kısımda 2.4.8. ve 2.4.12'de bahsedilmiştir. Bor halojenürler oksim protonlarına karşı büyük bir eğilim gösterirler [62]. (7) ve (11) bileşiklerine ait 1H -NMR spektrumlarında $\delta=16.85$ ve 17.17 ppm'de ortaya çıkan (O...H-O) grubu protonlarına ait singletler (8) ve (12) bileşiklerin oluşumu ile kaybolmaktadır. Yine bu bileşiklere ait IR spektrumlarında, (7) ve (11)

bileşiklerine ait 1700 ve 1689 cm^{-1} 'de ortaya çıkan (O...H-O) eğilme titreşimlerinin (8) ve (12) bileşikleri taktirinde kaybolması BF_2^+ köprülü bileşiklerin sentezlerinin doğruluğunu belirtmektedir [63]. (8) ve (12) bileşiklerine ait kütle spektrumu (FAB) moleküler iyon piki sırasıyla 1450 $[\text{M}+1]^+$ 'da ve 1039 $[\text{M-F-B}]^+$ 'da gözlenmiştir. Her iki bileşiğe ait elementel analiz sonuçları bileşiklerin sentezlerinin doğruluğunu belirtmektedir.

Heterotrinitükleer kompleks (9) ve (13) yapıları deneysel kısımda 2.4.9. ve 2. 4. 13.'de bahsedildiği şekilde sentezlenmiştir [43]. (9) bileşiği durumunda 4 dönor azot atomu içeren makrosiklik halkaya Cu(I)'in girmesiyle NH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri, (13) bileşiği durumunda da makrosiklik halkaya Cd(II)'nin girmesi ile NH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri, serbest ligant ve mononükleer komplekslerinkinden farklıdır. (9) bileşiğine ait kütle spektrumu (FAB) moleküler iyon piki 1866 $[\text{M}+1]^+$ 'da, (13) bileşiğinin kütle spektrumunda (FAB) moleküler iyon piki 1433 $[\text{M}+1]^+$ 'da gözlenmiştir. Her iki bileşiğe ait hesaplanan elementel analiz ve bulunan elementel analiz değerleri uyum halindedir [47].

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, literatürde kayıtlı olmayan 13 orijinal bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir.

4',5'-Diamino-benzo(15-crown-5) ve o-fenilendiaminin o-nitrobenzaldehit ile reaksiyonlarından schiff bazı oluşumu ile elde edilen (1) ve (4) bileşiklerinin oluşumu literatürde verilen schiff bazı oluşum reaksiyonlarından farklı bir yöntemle elde edilmiştir. (1) ve (4) ile gösterilen dinitro bileşiklerinin (2) ve (5) ile gösterilen diamin bileşiklerine indirgenmelerinde çok kullanışlı bir yöntem izlenmiştir.

L_1H_2 ve L_2H_2 formülleri ile gösterilen (E,E)-dioksimlerinin her ikisi de N_4 tipinde 14 üyeli makrosiklik halkaya bağlı *vic*-dioksim grubu içermektedirler. L_1H_2 'de L_2H_2 'den farklı olarak makrosiklik halkaya bağlı bir crown eter grubu, benzo(15-crown-5) vardır. Aynı molekülde hem makrosiklik bir halka (L_1H_2 'de iki makrosiklik halka) ve hem de ona bağlı şelatların bulunması, makrosiklikler konusunda yapılan çalışmalara yeni tür bileşikler eklenmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Her iki ligant da *vic*-dioksim grubu içerdiklerinden dolayı özellikle Ni(II), Cu(II), Pd(II), Co(II), Co(III) vb gibi geçiş metal iyonları için birer analitik reaktif olarak, içerdikleri N_4 tipinde 14 üyeli makrosiklik halkalar sayesinde de d^8 , d^9 ve d^{10} elektron sisteminde olan geçiş metal iyonları ile M : L oranı 1:1 olan makrosiklik kompleksler oluşturmaya karşı kuvvetli ilgi gösterirler. L_1H_2 'de makrosiklik halkaya bağlı crown eter grubu, makrosiklik oyuğun çapına uygun olacak şekilde Li^+ , Na^+ gibi alkali metal iyonlarına, K^+ durumunda sandvic tipi makrosiklik kompleksler oluşturmaya karşı kuvvetli affinite gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı bu tip bileşikler iyon ekstraktörleri olarak kullanılabilirler.

L_1H_2 ve L_2H_2 ligantlarının her ikisi de makrosiklik bir halka ve ona bağlı şelat grubu içerdiklerinden her iki yapının da kolaylıkla mono ve trinükleer kompleks formasyonları sentezlenmiştir. Özellikle heterotrinükleer kompleksler durumunda farklı elektron konfigürasyonuna sahip geçiş metal iyonları ile oluşturulacak yapıların, bu tür komplekslerle yapılan ferromagnetik coupling çalışmalarına katkıda bulunabileceği düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
- [2]. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
- [3]. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
- [4]. Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
- [5]. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers ve Their Complexes With Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
- [6]. Basolo, F. ve Johnson R., Coordination Chemistry, Second Edition, New York (1964).
- [7]. Singh, R.B., Garg, B.S. ve Singh, R.P., Oximes as Spectrophotometric Reagent a Review, Talanta, 26 (1978) 425-444.
- [8]. Nesmeyanov, A.N., Fundamentals of Organic Chemistry Mir Published, Moscova (1976).
- [9]. Serin, S., 1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bis(Hidroksimino)-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri Geçiş Metalleri İle Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon (1980).
- [10]. Grundmann, C., Mini, V., Dean, S.M. ve Frammeld, H.D., Dicyan-Di-N-Oxyd, Liebigs Ann.Chem. 687 (1965), 191-214.
- [11]. Bischoff, A.C. ve Nastvogel, O., Diphenyl α,γ - and α,β -Diacipiperazin, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 23 (1890) 2027-2037.

- [12]. Gök, Y., Yeni α -Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon (1980).
- [13]. Pedersen, C.S., Macrocyclic Polyethers, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2495-2500.
- [14]. Lindoy, L.F., The Chemistry of Macrocyclic Complexes, Cambridge University Press., Cambridge, (1990).
- [15]. Christensen, J.J., Eatough, D.J. ve Izatt, R.M., The Synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Chem. Revs., 74 (1974) 351-384.
- [16]. Vögtle, F. ve Weber, E., Neutrale Organische Komplexligenanden und Alkali Komplexe, I-Kronenether, Cryptanden, Podanten, Kontakte, 77 (1977) 11-28.
- [17]. Vögtle, F., Weber, E. ve Elben, U., Neutrale Organische Komplexligenanden und Ihre Alkali Komplexe, III-Biologische Wirkungen Synthetischer und Natürlicher Ionophore, (Teil A), Kontakte, 78 (1978) 32-42.
- [18]. Patai, J., The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues Part 1., John Wiley, New York, (1980).
- [19]. Högberg, J.A.G. ve Gram, D.J., Benzocrown Amino Ethers, J. Org. Chem., 40 (1975) 151-152.
- [20]. Reinhoudt, D.N., Gray, R.T., Smith, C.J. ve Veenstra, M.I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.
- [21]. Pedersen, C.J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J. Org. Chem., 36 (1971) 254-257.
- [22]. Pedersen, C.J., Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers., J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 386-391.

- [23]. Beer, P.D., The Synthesis of a Novel Schiff Base Bis(Crown Ether) Ligand Containing Recognition Sites for Alkali and Transition Metal Guest Cations, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1678-1680.
- [24]. Frensdorff, H.K., Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes With Univalent Cations, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 600-606.
- [25]. Yamaguchi, K. ve Kubiniwa, H., Studies on Synthetic Ionophores, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68 (1995) 315-321.
- [26]. Wada, F., Hirayama, H. ve Namiki, H., New Applications of Crown Ethers. II. Synthesis of 4'-Formyl-benzocrown ethers. Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980) 1473-1474.
- [27]. Gök, Y., ve Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereo Isomers of Some New α -Dioximes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 11 (1981) 621-631.
- [28]. Tschugaeff, L., Oxime, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40 (1907) 1498.
- [29]. Feigl, F., Chemistry of Specific Selective on Sensitive Reactions, Third Edition, Academic Press, New York, (1949).
- [30]. Serin, S., ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino)Imidazoline, Z. Anorg. All. Chem., 496 (1983) 197.
- [31]. Gök, Y., ve Serin, S., Synthesis and Complex Formation of The Structural Isomers, 2,3- Bis(Hydroxyimino)-2,3-Dihydro-4H-Benzothiozine, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 18 (1988) 975-988.
- [32]. Gök, Y., ve Demirbaş, A., The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo(e,k)-2,3-Bis(Hydroxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9-Tetrahydrocyclododeciene, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 7 (1989) 181-198.

- [33]. Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis of N,N'- Bis(4'-benzo[15-crown-5]) Diaminoglyoxime and Its Complexes With Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II), Cobalt (III), Palladium (II), Platinum (II), and Uranyl (VI), J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1983) 2537-2541.
- [34]. Alexander, W. ve Ramanujam, V.V., Vitamin B₁₂ and Coenzyme B₁₂ Models, Inorg. Chimica Acta, 156 (1989) 125-137.
- [35]. Schrauzer, G.N., New Developments In The Field Vitamin B₁₂, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 417-426.
- [36]. Manjushree, M., ve Kailash, C.D., Interaction of Imidazole and 1-Vinyl Imidazole With non-Alkil Cobalt (III) Complexes of Tetradentate Dioxime Schiff Base Ligands- Models Complexes, Indian Journal of Chemistry, 29 (1990) 482-485.
- [37]. Singh, C.B., Rai, H.C., ve Bhagirathi, S., Transition Metal Cullister Complexes, Indian Journal of Chemistry, 15 (1977) 691-695.
- [38]. James, G.M., ve Kennet, J.T., Preparation and Characterization of Trans-Bis(α -Dioximato)Ruthenium Complexes, Inorg. Chem., 29 (1990) 2185-2188.
- [39]. Taqui, M.M., Parimal, P., ve Subramanian, V., Different Binding Modes of Dimethylglyoxime (dmg-H₂) Towards Ru(II) Ion, Indian Journal of Chemistry, 31 (1992) 17-22.
- [40]. Bhagirathi, S., Chakrabarti, J., ve Sahoo, B., Macrocyclic Metal Complexes, Indian Journal of Chemistry, 23, (1984), 209-213.
- [41]. Gök, Y., Synthesis ve Characterization of New (E,E)-Dioximes and Their Co(III) Complexes Containing Crown Ether Moieties, Polyhedron, 13 (1994) 1793-1800.
- [42]. Gök, Y., ve Kantekin, H., Synthesis of 1,3-Bis(Benzo[15-Crown-5]-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino) Imidazoline and Its Complexes With Copper (II), Nickel (II), Cobalt (III), Palladium (II) and Uranyl (VI), Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 20 (1990) 1085-1102.

- [43]. Gök, Y., Kantekin, H., ve Değirmencioğlu, İ., The Synthesis and Characterization of Novel Dioximes and Their Heteronuclear Complexes Containing Crown Ether Moieties, Polyhedron, 12 (1993) 2097-2104.
- [44]. Abusamleh, A.S., Chmielewski, P.J., Warburton, P.R., Morales, L., Stephenson, N.A. ve Bucsh, D.H., Synthesis and Characterization of The Cobalt Complexes of New BF_2^+ Bridged, Anthracene Substituted Bis(α -Dioxime) Macrocycles, J. Coord. Chem., 23 (1991) 91-111.
- [45]. Szczepura, L.F. ve Muller, J.G., Characterization of Protonated Trans-Bis(dioxime) Ruthenium Complexes, Inorg. Chem., 31 (1992) 859-869.
- [46]. Muller, J.G., ve Takeuchi, K.J., Preparation and Characterization of Ruthenium (II) Clathrochelate Complexes, Polyhedron, 8 (1989) 1391-1399.
- [47]. Gök, Y., Kantekin, H., Alp, H. ve Özdemir, M., Synthesis and The Free Ligand 5,6:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo[15-Crown-5]-2,3-Bis(Hydroxyimino)-7,12-Dioxo-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane and Its Mono and Trinuclear Complexes, Z. Anorg. All. Chem., 621 (1995) 1237-1242.
- [48]. Hamuryudan, E. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Complexation of New 14-Membered N_2O_2 Macrocyclic With vic-Dioximes Moieties, Chem. Ber., 127 (1994) 2483-2488.
- [49]. Jose, E.C. ve Dominquez, M.V., Heterodinuclear Cu(II)-Ni(II) Complexes With Unusual Asymmetrical Bridges From and Versatile Dioxime Multidentate Ligand, J. Inorg. Chem., 33 (1994) 3914-3924.
- [50]. Kruse, R. ve Breitmainer, E., Doppel-Ionophor Mit-Dihydrotetraaza[14] Annulen-und-Kronenether-Funktion, Chem. Ber., 114 (1981) 832-836.
- [51]. Ungaro, R., Haj, B.E. ve Smid, J., Substituent Effect on The Stability Cation Complexes of 4'-Substituted Monobenzo Crown Ethers, Journal of The American Chemical Society, 98:17 (1976) 5198-5202.
- [52]. Gök, Y., An Improved Synthesis of 4', 5'-Diaminobenzo-15-crown-5, Org. Prep. Proc. Int., 22 (1990) 641-643.

- [53]. Gardner, P.D., Organic Peracid Oxidation of Some End Esters Involving Rearrangemet, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 3421-3424.
- [54]. Lance, K. A., Goldsby, K. A. ve Busch, D. H., Effective New Cobalt(II) Dioxygen Carries Derived from Dimethylglyoxime by the Replacement of the Linking Protons with BF_2^+ , Inorg. Chem. 29 (1990) 4537-4544.
- [55]. Panzio, G.E. ve Baldrocco, F., Ricerche Sulle Diossime, Gazzetto Chimica Italiana, 60 (1930) 415-429.
- [56]. Kubas, G.J., Tetrakis (Acetonitrile)Copper (I) Hexafluorophosphate, Inorg. Synth., 19 (1971) 90.
- [57]. Bank, C., Trefzer, K., Gül, A., ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis of Dibenzo [b,h] [1,4,7,10] tetra-azacyclododecine, J. Chem. Research (s), (1984) 168-169.
- [58]. Gök, Y., ve Kantekin, H., Novel, vic-Dioxime With Crown Ether Moieties, Chem. Ber., 123 (1990) 1434-1436.
- [59]. Gök, Y., Şentürk, H. B., Ocak, Ü. ve Kantekin, H., Synthesis and Characterization of the Cobalt Complexes of New BF_2^+ - Bridged, Diaminoglyoxime-Substituted Macrocycles Containing Crown Ether Moieties, J. Chem. Res (s)., 1994 258-259.
- [60]. Gök, Y., Karaböcek, S. ve Kantekin, H., Axial-Ligation and Macrocyclization of Novel (E,E)-Dioximes of Nickel(II), Pd(II), Pt(II) and Co(III), Trans. Met Chem., 20 (1995) 234-238.
- [61]. Gök, Y., The First Example of Dinuclear Co(III) Complexes Containing Crown Ether Moietes, Anorg. Allg. Chem., 621 (1995) 1243-1246.
- [62]. Schrauzer, G. N. ve Lee, L. P., Cobaloximes (II) and Vitamin B12 as Oxygen Carries Evidence for Monomeric and Dimeric Peroxides and Superoxides, J. Amer Chem. Soc., 92 (1969) 1551.
- [63]. Hussain, M. S., Al-Muhdar, H. M. ve Al-Arfaj, A. R., Template Reactions Axial-Ligation and Macrocyclization of Alpha-Furilglyoximates and Alpha- Aminedioxi- mates of Cobalt (III) and Rhodium (III), J. Coord. Chem., 18 (1988) 339-349.

7. ÖZGEÇMİŞ

21.12.1964 Yılında Trabzon'da doğdu. İlkokulu, Çukurçayır Köyü İlkokulu'nda; Ortaokulu Trabzon Atatürk Ortaokulu'nda ve Lise tahsilini Trabzon Lisesi'nde tamamladı. 1983-1984 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 1987 yılında bu bölümden "Kimyager" ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı.

02.06.1989'da K.T.Ü. Kimya Bölümü'nde "Araştırma Görevlisi" olarak göreve başladı. Aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansını tamamladı ve 1990 yılında Enstitünün "Doktora" programını kazandı. Halen Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olup; evli ve iki çocuk babasıdır. Yabancı dili İngilizce'dir.