

TAÇ ETERLİ BİR SALİSİLALDİN SCHIFF BAZI SENTEZİ VE
Co^{II}, Cu^{II}, Ni^{II} VE UO₂^{VI} İLE KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Şevket CAN

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Mayıs 1988

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Haziran 1988

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Özer BEKÂROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. H. İbrahim ÖZDEMİR

Doç. Dr. Musa ŞAHİN

HAZİRAN 1988

1. Bu tez çalışmasının ana bölümü,

Şevket Can and Özer Bekâroğlu,

"Synthesis and characterization of crown-ether substituted salicylaldehyde Schiff's base ligand and its complexes with cobalt(II), copper(II), nickel(II), and uranyl(VI)"

ismiyle J. Chem. Soc., Dalton Trans.'de baskıdadır.

2. ilgili diğer bir çalışma,

Gül, A., Okur, A. i., Can, Ş., and Bekâroğlu, Ö., "Simple synthesis of 2,2'-azobis([15-crown-5]eno[g]quinoxaline)", Chem. Berichte, vol.119, pp.3810-3812, 1986

olarak yayınlanmıştır.

ÖNSÖZ

Koordinasyon bileşikleri metal ekstraksiyonu, tekstil boyar maddeleri, katalizörler gibi bir çok endüstri dalında kullanıldığı gibi biyolojik açıdan da model bileşikler olarak önem taşımaktadırlar. Metal ekstraksiyon tekniği, en yaygın biçimde nükleer endüstride uygulanmaktadır. Bu çalışma, bir kısım koordinasyon bileşiklerinin sentezi ve yapı aydınlatılmasını kapsamaktadır.

Bu çalışmaya Türkiye Atom Enerjisi Kurumu tarafından destek sağlanmıştır. İlgililere teşekkür ederim.

Doktora çalışmasına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardım ve himayesini gördüğüm ve değerli önerileriyle bana daima yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Özer Bekâroğlu'na;

Çalışmalarım süresince büyük ölçüde yardımlarını gördüğüm İTÜ'den başta Doç. Dr. Ahmet Gül olmak üzere Doç. Dr. A. İhsan Okur'a ve TÜBİTAK'dan Doç. Dr. Vefa Ahsen'e;

ÇNAEM'den daima destek ve teşviklerini gördüğüm değerli ağabeyim Dr. Reşat Uzmen'e, termal analizleri yapan M. Timuçin Aybers'e, şekilleri çizen Ertok Kuntel'e, başta Süheylâ Acarkan olmak üzere yardımlarını gördüğüm bütün mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Ön söz	ii
İçindekiler	iii
Kısaltmalar Listesi	v
Şekil Listesi	vi
Tablo Listesi	vii
Özet	viii
Summary	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. Komplekslerin oluşumu ve sağlamlığı	3
1.2. Komplekslerin stabilite sabitleri	4
1.3. Oksijen taşıyıcı kompleksler	6
1.4. Taç eterler	18
1.5. Çalışmanın amacı ve kapsamı	23
BÖLÜM 2. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	25
2.1. Maddeler	25
2.2. Aletler	25
BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM	26
3.1. LİGANDIN SENTEZİ	26
3.1.1. 1,11-Dikloro-3,6,9-trioksaundekan	26
3.1.2. Benzo[15-crown-5] sentezi	28
3.1.3. Polifosforik asit hazırlanması	28
3.1.4. 4'-Asetilbenzo[15-crown-5] sentezi	29
3.1.5. Perasetik asit hazırlanması	30
3.1.6. 4'-Asetoksibenzo[15-crown-5] sentezi	30
3.1.7. 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5] sentezi	31
3.1.8. 4'-Hidroksi-5'-formilbenzo- [15-crown-5] sentezi	31
3.1.9. 1,2-Bis(4'-hidroksibenzo- [15-crown-5]-5'-iminil)etan sentezi	32
3.2. METAL KOMPLEKSLERİ SENTEZİ	33
3.2.1. Kobalt kompleksi	33
3.2.1.1. Kobalt-oksijen kompleksleri	33
3.2.2. Bakır kompleksi	34
3.2.3. Nikel kompleksi	34
3.2.4. Uranil kompleksi	34

3.3. SODYUM VE METAL KOMPLEKSLERİ SENTEZİ	35
3.4. MAGNETİK SUSEPTİBİLİTE ÖLÇÜMÜ VE HESABI	37
3.5. POTANSİYOMETRİK ÖLÇÜMLER	39
3.5.1. Çözeltilerin hazırlanması	39
3.5.2. pH Titrasyonları	39
BÖLÜM 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	42
4.1. LİGAND	42
4.1.1. 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5]	43
4.1.2. 4'-Hidroksi-5'-formil- benzo[15-crown-5]	45
4.1.3. 1,2-Bis(4'-hidroksibenzo[15-crown-5]- 5'-iminil)etan	47
4.2. GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİ	49
4.2.1. Kobalt kompleksleri	50
4.2.2. Bakır ve nikel kompleksleri	51
4.2.3. Uranil kompleksleri	52
4.3. SODYUM VE GEÇİŞ METALİ İÇEREN KOMPLEKSLER	54
4.4. STABİLİTE SABİTLERİ	55
4.4.1. Ligand-proton stabilite sabitleri	55
4.4.2. Metal-ligand stabilite sabitleri	58
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ	83

Kısaltmalar Listesi

acacen	Bis(asetilaseton)etilendiimin
DMF	Dimetil formamid
DMG	Dimetil glioksim
DMSO	Dimetil sülfoksit
DTA	Diferansiyel termal analiz
E°	Titre edilen karışımın başlangıç hacmi
esr	Elektron spin rezonans spektroskopisi
i.r.	infra-red spektroskopisi
K _i	Basamak stabilite sabiti
LH ₂	1,2-Bis(4'-Hidroksibenzo[15-Crown-5]-5'-iminil)etan
Lt°	Başlangıç toplam ligand konsantrasyonu
Mt°	Başlangıç toplam metal konsantrasyonu
N	Metale bağlanabilen maksimum ligand sayısı
N°	Başlangıç NaOH çözeltisi normalitesi
\bar{n}	Metale bağlanan ortalama ligand sayısı
\bar{n}_A	Liganda bağlanan ortalama proton sayısı
nmr	Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
Ph ₃ PO	Trifenil fosfin oksit
pL	Ligand konsantrasyonunun logaritmasının ters işaretlisi
PPh ₃	Trifenil fosfin
SA	4'-Hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5]
salen	1,2-Bis(4'-hidroksibenzo-5'-iminil)etan
TGA	Termo gravimetrik analiz
U.V.	Ultraviyole spektroskopisi
V°	Titre edilen karışımın başlangıç hacmi
v ₁	Belli bir pH değerine erişmek için asit çözeltisine harcanan NaOH çözeltisi hacmi
v ₂	Belli bir pH değerine erişmek için asit ve ligand karışımına harcanan NaOH çözeltisi hacmi
v ₃	Belli bir pH değerine erişmek için asit, ligand ve metal kompleksi karışımına harcanan NaOH çözeltisi hacmi
β_n	Toplam stabilite sabiti
δ	NMR'de kimyasal kayma, ppm
ϵ	Absorbansın maksimum olduğu noktada molar absorpsiyon katsayısı, dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
λ_{max}	Absorbansın maksimum olduğu dalga boyu, nm
μ_{eff}	Etkin magnetik suseptibilite, 0.927 10 ⁻²⁰ erg gauss ⁻¹

Şekil Listesi

Şekil 1.1	Oksijenin moleküler orbital diyagramı	9
Şekil 1.2	Metal-O ₂ konfigürasyon tipleri	10
Şekil 1.3	μ -Perikso-di-Cosalen(B) kompleksi	12
Şekil 1.4	Benzo-15-crown-5 ve 15-crown-5	19
Şekil 1.5	Taç eterli ftalosiyanın	22
Şekil 3.1	Ligandın sentez şeması	27
Şekil 3.2	pH titrasyonu eğrisi	41
Şekil 4.1	LH ₂ ligandının yapısı	42
Şekil 4.2	Metal kompleksleri yapısı	49
Şekil 4.3	Dimerik Co-O kompleksi	51
Şekil 4.4	LUO ₂ 'nin yapısı	53
Şekil 4.5	Sodyum ve geçiş metali içeren kompleksler	54
Şekil 4.6	Ligand protonasyon eğrisi	57

Tablo Listesi

Tablo A.1	Ligand ve komplekslerin elementel analizleri	72
Tablo A.2	Ligand ve komplekslerin karakteristik i.r. bantları	73
Tablo A.3	Ligand ve komplekslerin ^1H -nmr spektrumu verileri	74
Tablo A.4	Ligand ve komplekslerin ^{13}C -nmr spektrumu verileri	75
Tablo B.1	Potansiyometrik titrasyon verileri	76
Tablo B.2	Belli pH değerleri için harcanan NaOH çözeltisi hacimleri	78
Tablo B.3	Belli pH değerleri için hesaplanan α , β ve pL değerleri	80
Tablo B.4	Ligandın protonasyon sabitleri	82
Tablo B.5	Komplekslerin oluşum sabitleri	82

ÖZET

Bu çalışmada, 1,2-dihidroksibenzen'den başlanarak benzo[15-crown-5] ve 4'-hidroksibenzo[15-crown-5] literatürde verilen metodlarla elde edilmiştir. 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5] ve heksametilentetramin, trifluoroasetik asit içinde reflüks edilerek 4'-hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5] sentezlenmiştir. Bu bileşiğin etilendiamin ile alkolde kondensasyonundan 1,2-bis(4'-hidroksibenzo[15-crown-5]-5'-iminil)etan ligandı elde edilmiştir. Hem salisilaldimin hem de taç eter grupları ihtiva eden bu ligandın Co(II), Cu(II), Ni(II) ve UO₂(VI) metallерinin asetatları ile uygun solventlerde muamelesinden, tekabül eden kompleksler hazırlanmıştır. Ligandın önce NaNO₃ ve ardından metal asetatlarla muamelesinden, hem geçiş metali hem de Na⁺ ihtiva eden kompleksler izole edilmiştir. Kobalt kompleksinin DMSO'daki çözeltisinin kuru hava ile muamelesinden μ -perokso-dikobalt kompleksi elde edilmiştir. Komplekslerin Calvin-Bjerrum pH-titrasyon tekniğinden elde edilen verileri kullanarak Irving-Rossotti metoduna göre yapılan hesaplamalardan stabilite sabitlerinin LCu>LUO₂>LNi>LCo sırasında olduğu bulunmuştur. Ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, nmr, ir, uv spektrumlarından alınan verilere göre aydınlatılmaya çalışılmıştır.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CROWN-ETHER SUBSTITUTED SALICYLALDIMINE SCHIFF'S BASE LIGAND AND ITS COMPLEXES WITH COBALT(II), COPPER(II), NICKEL(II), AND URANYL(VI).

Recently, crown ether groups have been extensively employed to construct new compounds with extraordinary properties; ion channels formed by the superposition of the crown ether macrocycles in the tetra-crown ether substituted phthalocyanines or the agglomeration of the phthalocyanine units induced by the alkali metal cations are two outstanding examples. Schiff's base bis(crown ether) ligand containing recognition sites for alkali and transition metal guest cations had been also reported.

In the course of our investigations on the complexes of the crown ether-substituted ligands; *vic*-dioximes were found to give complexes soluble in common organic solvents. The octahedral Co(II) complex of 4',5'-bis(salicylideneimino)benzo[15-crown-5] was capable of binding molecular oxygen. The first crown ether containing phthalocyanines were also reported as a part of our researches on MN₄-core containing coordination compounds.

Hydroxyformylbenzocrown ethers are thought to be interesting starting materials because of the utility of the reactive groups on the aromatic ring. In this paper, we describe the synthesis and characterization of 4'-hydroxy-5'-formylbenzo[15-crown-5], the Schiff's base derived from this aldehyde and 1,2-diaminoethane and its complexes with various transition metal ions. Furthermore we examined the formation constants of the complexes by potentiometric method.

¹H and ¹³C nmr spectra were measured on a Bruker 200 MHz spectrometer. I.r. spectra were obtained on a Perkin-Elmer 598 spectrophotometer in KBr pellets. U.v.-visible spectra were recorded on a Carry-14 spectrophotometer. The magnetic susceptibilities were measured with a magnetic balance of the Gouy type at room temperature and the balance was calibrated with CuSO₄.5H₂O and HgCo(NCS)₄. A pH-meter (Orion 701A), with a glass-calomel electrode assembly, was used to determine the change in hydrogen ion concentration of the solution due to complexation.

The route for the synthesis of 4'-hydroxy-5'-formylbenzo[15-crown-5] (SA) is given in the Scheme in the experimental section. The first step is the synthesis of 4'-hydroxybenzo[15-crown-5]. Hydrolysis of the diazonium salt of 4'-aminobenzo[15-crown-5] in aqueous acid or in the presence of copper catalyst afforded mixtures too complex to isolate the desired product.

Baeyer-Villiger oxidation of 4'-acetylbenzo-[15-crown-5] followed by alkaline hydrolysis was proved to be a convenient route to 4'-hydroxybenzo [15-crown-5].

Similar problems were encountered also for the introduction of formyl group. Even though electrophilic substitution in general seemed to be promising for the synthesis of substituted benzo[15-crown-5], the reactions, especially those carried out under the catalysis of metal salts, resulted with the deactivation of the metal salts or complex reaction products owing to the formation of crown ether complexes. Formylation by Smith modification of Duff reaction was found to be most promising because no inorganic reagent was required in the reaction.

Consequently, formylation of 4'-hydroxybenzo-[15-crown-5] was accomplished with hexamethylene-tetramine and trifluoroacetic acid.

The condensation of SA with 1,2-diaminoethane gave 1,2-bis(4'-hydroxybenzo[15-crown-5]-5'-iminyl)ethane (LH₂) as an N₂O₂-donor with two crown ether moieties.

In the ¹H nmr spectra of SA and LH₂, the OH protons appear as singlets at 10.78 and 13.45 ppm, respectively, which disappear by deuterium exchange; aldehyde and azomethine protons are observed at 9.95 and 8.12 ppm. There is almost no chemical shift difference between the etheral protons of SA and LH₂. ¹³C nmr shifts also confirm the structure given. The protonated benzene carbon (C₆) with ortho -C=N and -O-CH₂ substituents appear at 116.83 ppm while the other protonated carbon (C₃) with ortho -OH and -O-CH₂ substituents come out at 101.73 ppm. ¹H-coupled spectra give a doublet for each of these carbons. The formation of azomethine bond causes a shift from 193.90 ppm in SA to 165.25 ppm in LH₂ for C₇.

The O-H stretching absorptions of SA and LH₂ did not appear as isolated bands in the i.r. spectra because of the hydrogen bridges formed with O atom of aldehyde or N atom of azomethine groups. These bridges were observable as weak broad absorptions between 2800-2900 cm⁻¹, but they were screened in SA and LH₂ by the strong C-H stretches of crown ethers.

Reaction of LH₂ with the acetates of cobalt(II), copper(II), nickel(II), and uranyl(VI) gives products with metal:ligand ratios of 1:1 (Fig.2). The insertion of alkali metal ion into the crown ether can be accomplished by refluxing LH₂ with the alkali metal salt (e.g. NaNO₃) before the addition of transition metal ion.

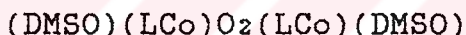
¹H and ¹³C nmr spectra of diamagnetic Ni(II) and UO₂(VI) complexes are similar to those of LH₂. One obvious difference is the disappearance of OH protons after complex formation.

The infrared spectra of the complexes show most ligand absorptions at the same frequencies except for the C=N stretches which are shifted slightly (~15 cm⁻¹) to the lower energy after the complex formation. Similar shifts have been reported for the N,N'-coordinated

vic-dioxime complexes of various transition metal ions. Lattice water absorptions are readily observed as broad bands around 3420 cm^{-1} in the ligand and its complexes²¹. Characteristic O=U=O stretching vibrations are observed at 890 cm^{-1} for the uranyl complexes. When sodium ion is inserted into the crown ether group in the case of the transition metal complexes of LH₂, the stretching vibrations of the counter ion (i.e. 1380 cm^{-1} for NO₃⁻) are the most significant differences.

N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato)cobalt(II) (CoSalen) complexes have been investigated extensively as chelates that can take up and release molecular oxygen reversibly since the synthesis of the complex by Pfeiffer et.al. in 1933. Even though LCo is a close representative of the parent compound, CoSalen, with the addition of two crown ether units, we could not isolate any crystalline form of this compound which bound oxygen reversibly in the solid state.

The Co(II) oxygen carriers reported in the literature as oxygen-bridged dimeric species all exhibit little or no paramagnetism. (LCo) is paramagnetic ($\mu=2.43\text{ B.M.}$), but the oxygen adduct of (LCo) obtained from its solution in DMSO is diamagnetic. Elemental analysis results indicate a μ -peroxo-complex with two solvent molecules:



The role of the solvent molecule undoubtedly is to stabilize the Co-oxygen bond by enabling octahedral coordination around the metal to be achieved upon oxygenation in solution. The O-O stretching vibration of the μ -peroxo-complex cannot be seen due to the centrosymmetric structure of the molecule. When dissolved in chloroform in order to obtain ¹H nmr spectra, the diamagnetic compound quickly decomposes into paramagnetic species as reported by Floriani and Calderazzo.

Even though DMF was also recommended as a suitable solvent for oxygenation in solution, an octahedral complex with two solvent molecules [LCo(DMF)₂] was the only product isolated under similar conditions.

In contrast to the expectations the result of crown ether substitution on the Cosalen does not enhance the molecular oxygen binding property of the new molecule, even though ether groups will increase the electron density of the nucleus. The steric effect should be taken into account since crown ether groups diminish the planar structure of Cosalen. Consequently, no oxygen binding property is observed for LCo.2NaNO₃.4H₂O.

The electronic spectra of the transition metal complexes in ethanol are very similar to the spectrum of LH₂ except for the high intensity charge transfer absorptions around 400 nm. Only in the case of LCu.2NaNO₃.4H₂O a weak broad absorption around 550 nm ($\epsilon=160\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) which can be assigned to a d-d transition is observed.

As expected for a d^8 configuration in square-planar field, the Ni^{II} complexes are diamagnetic as the uranyl complexes are. The effective magnetic susceptibilities of LCu and $LCu \cdot 2NaNO_3 \cdot 4H_2O$ closely follow the spin-only formula ($\mu=1.80$ and 1.83 B.M. respectively) while those of LCo ($\mu=2.43$ B.M.) and $LCo \cdot 2NaNO_3 \cdot 4H_2O$ ($\mu=2.40$ B.M.) are higher than the calculated values for d^7 structure but in concordance with the values reported for Co^{II} in square planar complexes.

An important feature of the complexes of LH_2 is their solubility in common organic solvents as well as in water. This property prevents us to measure the alkali picrate extracting capability of crown ethers from water to organic solvents (e.g. chloroform). The solubility of metal complexes, on the other hand, enabled us to investigate the stability of the complexes in water. For this purpose, the Calvin-Bjerrum pH-titration technique, as used by Banerjee and Dey, has been applied to determine the stepwise protonation constants of LH_2 and the stepwise formation constants of the complexes.

The following six mixtures were prepared to use Calvin-Bjerrum pH-titration technique:

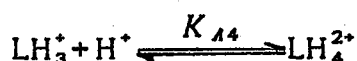
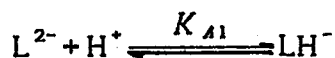
Mixture A: 10 ml of KCl (1 M) and 5 ml of HCl (0.1 N)
 Mixture B: Mixture A and 25 ml of LH_2 (0.007 M)
 Mixture C-F: Mixture B and 10 ml of metal solution (0.01M), separately

Double distilled water was added in each mixture to make the volume 100 ml in each case. Excess ligand was used to fulfil the maximum coordination number of the metal. KCl was added to maintain an ionic strength of 0.1 M KCl .

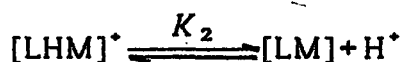
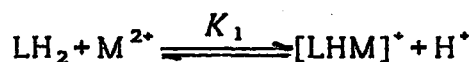
The mixtures were then titrated with progressive addition of $NaOH$ solution (0.1 N), in 0.2 ml increments. The corresponding change in the pH of the solution was observed and recorded. All the experiments were carried out at a constant room temperature of $25^\circ C$.

Six titration curves were obtained by plotting pH against the volume of $NaOH$ solution added.

The protonation constants correspond to the following equilibria:



The formation constants are defined as following:



The values of titration curves are used to calculate the stepwise protonation constants and stepwise formation constants by successive approximation and interpolation at half- α values according to Irving and Rossotti. The results obtained by these two methods quite closely follow each other. Evaluation of the stepwise protonation constants shows that the first three protonations are pretty close, but the fourth one occurs at $\text{pH} \approx 3$.

The order of the over-all formation constants' ($\beta_2 = K_1 \cdot K_2$) of the complexes is as follows: $\text{LCu} > \text{LUO}_2 > \text{LNi} > \text{LCo}$. The tendency of complex formation in all four metal ions is high enough to prevent the precipitation of metal-hydroxides upto $\text{pH} \approx 12$.

LCo and LNi are stable only $\text{pH} > 6$ and they will dissociate into protonated species at lower pH values.

BÖLÜM 1. Giriş

Tarihi gelişim içinde anorganik kimya, genel kimya ile eşanlı olmuştur(1). Fakat son 50 yıl içinde anorganik kimya alanındaki hızlı gelişme sonucu, yeni sentez ve ayırma metodlarının uygulanması ile önemli özelliklere sahip bir çok yeni madde hazırlanmıştır(2). Anorganik kimyaya bu ilgi artışının bir sebebi, endüstri ve yöneticiler tarafından, nükleer enerji, yüksek sıcaklık kimyası, yarı-iletkenler ve yüksek enerjili roket yakıtları gibi alanlarda, organik bileşiklerde temin edilemeyen özelliklere sahip yeni malzemelere ihtiyaç duyulmasıdır. Atom çağının doğuşu, daha az bilinen elementlerin gittikçe artan inceleme ve kullanımına sebep olmuştur(2).

Anorganik kimyada ilgi ve gelişmenin bir diğer sebebi, deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını mümkün kılan teorilerin ortaya çıkmasıdır. Anorganik bileşikleri bir arada tutan kimyasal bağlara Pauling tarafından kuvantum mekaniğinin uygulanması ile valens bağ teorisi doğmuştur(2). Teorik açıdan kimyasal problemler üzerindeki simetri zorlamaları, moleküler orbital kavramının anorganik yapı ve reaksiyonlara geniş ölçüde uygulanmasına sebep olmuştur(1).

Valens bağ ve moleküler orbital teorileri, komplekslere uygulandığında bazı zorluklarla karşılaşılır. Çünkü bu teoriler elektrik alanın, metallerin (d) elektronlarının davranışlarına olan

tesirini dikkate almaz⁽³⁾. Bu bileşikler hakkında eski elektrostatik kavramı, kristal-alan teorisi olarak yeni bir anlayışla ortaya çıkmıştır^(2,4).

Anorganik kimyanın 1950'lerden sonra en aktif olduğu alan şüphesiz, yüksek valensli metallerin komplekslerini inceleyen koordinasyon kimyasıdır⁽¹⁾. A. Werner 1893 yılında bugünkü koordinasyon kimyasının temelini teşkil eden teoriyi ortaya atmıştır. Werner koordinasyon teorisi, kompleks kimyası görüşü ile bileşiklerin bir çok özelliklerini izah ederek eski anorganik yapı teorisini kaldırmıştır. Organik ve anorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki sınıf arasındaki sınırı da ortadan kaldırmıştır⁽³⁾.

Bu arada ortaya atılan ligand-alan teorisi ile komplekslerin elektronik spektrumlarında yük transfer reaksiyonları aydınlatılabilmıştır^(1,3). Ligand-alan teorisi sadece valens elektronları (d) orbitallerinde bulunan geçiş metali bileşiklerine değil, aynı zamanda (f) elektronlarına sahip lantanit ve aktinit metallерinin bileşiklerine de uygulanabilir^(3,5).

Anorganik kimyada yeni gelişmeler metal-O₂ kompleksleri ve metaloporfirinler üzerinde olmaktadır. Reaksiyon mekanizmaları, metal-karbon bağları, koordinasyon kompleksleri stereokimyası, metal-sülfür kompleksleri ile O₂ ve N₂ ihtiva eden kompleksler hakkındaki bilgiler, biyoanorganik kimya alanında sistematik incelemeleri mümkün hale getirmiştir. Bugün B₁₂ vitaminindeki Co-C bağının ve O₂-hemoproteinlerinin özelliklerini anlamamızı kolaylaştıracak model bileşikler sentez edilmektedir⁽¹⁾.

1.1 Komplekslerin Oluşumu ve Sağlamlığı

Komplekslerin veya diğer bir ifadeyle koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda temel olan prensipler, ilk defa Werner tarafından deneylerin verdiği neticelere dayanılarak izah edilmiştir⁽³⁾. Koordinasyon bileşikleri basit olarak direkt koordinasyondan karmaşık elektronik değişimlere kadar muhtelif mekanizmalarla meydana gelir. Normal bir koordinasyon bileşiğinde, merkezî metal ve çevredeki ligand atomları farklı rol oynarlar. ML_x gibi bir kompleksin sağlamlığında ve diğer özelliklerinde rol oynayan en önemli faktör, M merkez atomunun atom numarası, valensi ve koordinasyon sayısı ile çevredeki ligandın tabiatıdır. Deneyler kompleks oluşturma yatkınlığının 2 ve 3 değerlikli metallerde en fazla olduğunu göstermiştir. Yükler arttıkça ve iyon çapları küçüldükçe bu yatkınlık hızla artar.

Ligandın tipi bağın sağlamlığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, diş sayısı arttıkça sağlamlık artar. Genel olarak bütün şelatlar 5'li veya 6'lı halkalar meydana getirir. Halkalar doymuş ise 5 üyeliler, doymamış ise 6 üyeliler daha sağlamdır. Halka sayısı arttıkça da kompleksin sağlamlığı artar. Rezonans oluşumu, kompleksin sağlamlığını çok önemli derecede artırır. Buna örnek porfirin ve ftalosiyaninlerdir. Ligandlardaki substitüentler, ligandın bazikliğini değiştirmesine, rezonansa etkisine veya sterik engel teşkil edip etmemesine bağlı olarak kompleksin sağlamlığına tesir eder⁽³⁾.

1.2 Komplekslerin Stabilite Sabitleri

M^{n+} ve B^{m-} gibi iki iyon, çözeltilerde reaksiyona girerek M_mB_n genel formülü ile ifade edilen bir kompleks teşkil eder. Stabilite, iki veya daha fazla maddenin dengede bulunduğu çözeltilerdeki assosiyasyon miktarını ifade eder. Verilen şartlar altında assosiyasyon ne kadar büyükse, meydana gelen kompleks o derecede sağlamdır. Stabilite sabiti, kompleksin sağlamlığını kantitatif olarak ifade eden bir terimdir. Stabilite sabitlerinin değerleri, bir kompleksin tam veya maksimal oluşumu için gereken şartların önceden tahmininde kullanılır⁽³⁾.

Stabilite sabitlerini tayin etmek için kinetik veya dengeye dayanan metodlar vardır. İlk defa Bjerrum tarafından uygulanan denge metodları arasında potansiyometrik, polarografik, optik ve spektroskopik metodlar en çok kullanılanlarıdır.

Kompleks oluşum kademelerini,



şeklinde yazarak aktivite oranları olan denge sabitlerini de şu şekilde ifade edebiliriz:

$$K_1 = \frac{\alpha_{MB}}{\alpha_M \cdot \alpha_B} \quad (1.4)$$

$$K_2 = \frac{\alpha_{MB_2}}{\alpha_{MB} \cdot \alpha_B} \quad (1.5)$$

$$K_n = \frac{\alpha_{MB_n}}{\alpha_{MB_{n-1}} \cdot \alpha_B} \quad (1.6)$$

Burada K_i basamak stabilite sabitidir. Toplam stabilite sabiti ise β_n ile gösterilir. $\beta_0=1$ olmak üzere,

$$\beta_n = \prod_{i=0}^n K_i \quad (1.7)$$

olarak tanımlanır(4).

Hangi şekilde olursa olsun, her metal iyonuna bağlanmış olan donator gruplarının ortalama sayısı \bar{n} ,

$$\bar{n} = \frac{B_T - b}{M_T} \quad (1.8)$$

ifadesine göre bulunur(3).

B_T = Ligandın toplam konsantrasyonu,

b = Bağlanmamış serbest ligand konsantrasyonu,

M_T = Metalin toplam konsantrasyonudur.

Bütün metodlar, deneysel olarak bu miktarların tayinine ve buna göre aktivite oranlarının hesaplanmasına dayanır.

1.3 Oksijen Taşıyıcı Kompleksler

Pfeiffer ve çalışma arkadaşları, 1933'de bis(salisilaldehid)etilendiiminatokobalt(II)'nin hava ile temasa geldiği zaman renginin koyulaştığını gözlemişlerdir. Bundan sonra, reversibil oksijen taşıyıcı kompleksler üzerinde bir çok araştırma yapılmıştır(6-33).

Bunlardan bilhassa Calvin ve arkadaşlarının çalışmalarıyla NN'-etilenbis(salisilidenimin) Schiff bazının kobalt(II) ile verdiği kompleksin oksijen taşıyıcı olarak özellikleri belirlenmiştir(6-12). Cosalen adı verilen bu kompleks, katı halde havadaki oksijeni 1:1 oranında bağlamakta ve ısıtıldığı zaman oksijeni geri vermektedir. Bu reversibil oksijen alış-verişinden istifade ederek II. Dünya Savaşı sırasında havadan saf oksijen elde edilmiştir(13).

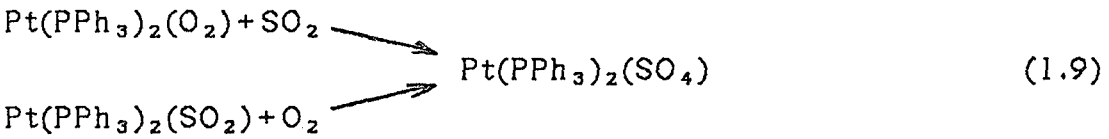
Moleküler oksijen, geçiş metali kimyasında hem ligand hem de bir reaktif olarak rol oynar. Son zamanlarda, biyolojik oksijen taşınımı ve oksidaz fonksiyonlarıyla ilgilenen biyokimyacılar ve homojen metal-katalizli oksidasyon reaksiyonunu kullanan endüstriyel kimyacılar tarafından moleküler oksijene büyük önem verilmektedir. Stabil moleküler oksijen komplekslerinin izole edilmesi ve özelliklerinin belirlenmesi, moleküler oksijenin bağlanma, yapı ve reaktivitesi hakkında genel bilgiler vermeye başlamıştır(19).

Moleküler oksijenin geçiş metali komplekslerinin biyokimyasal açıdan önemi, ilgili demir içeren moleküler oksijen taşıyıcıların reversibil olarak moleküler oksijenle birleşme özelliğini taklit edebilen ve

moleküler oksijenden türemiş oksijen atomlarının biyolojik maddelere katılmasını temsil edebilen model bileşikler aranmasındandır⁽¹⁹⁾.

Gerçekte oksijen metabolizmasında hiç bir kobalt kompleksine rastlanmazsa da kimya için mümkün model olması bakımından ilgi çeken bazı kompleksler vardır. Bunlar, özellikle metal-oksijen bağlanması bakımından, gerçek biyolojik sistemlerdeki gibidirler. En çok çözültide reversibil oksijenasyon ve deoksijenasyon konusuna önem verilmiştir. En çok üzerinde durulan sistem, piridin gibi aprotik çözücüler içinde Schiff baz kompleksleri olmuştur⁽⁴⁾.

Endüstriyel proseslere ait modeller olarak incelenen sistemler, genel olarak çözünür metal kompleksleridir. Sülfürik asit üretimine ait kontakt prosesi, bir platin katalizörü üzerinde SO₂ ve O₂'nin SO₃'e dönüşümüne dayanır. Bu proses için mümkün modeller şu reaksiyonlardır⁽¹⁹⁾:



Diğer bir endüstriyel reaksiyon, nitrik asit sentezinde kullanılan Ostwald prosesi, moleküler oksijenle amonyakın platin veya platin-rodyum katalizörü üzerinde nitrik oksit vermek üzere kombinasyonuna dayanır⁽¹⁹⁾:



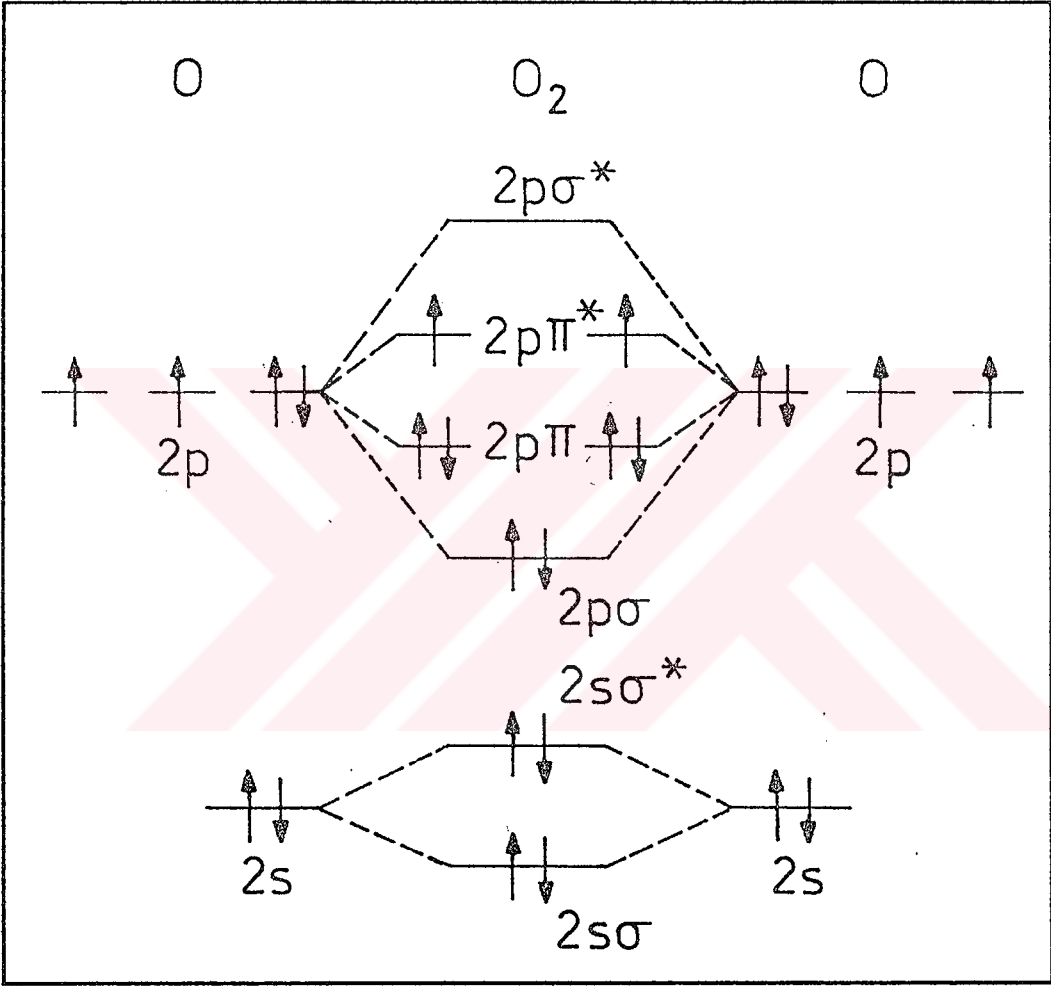
Moleküler oksijenin kimyasal reaktivitesi, metal iyonunun içinde bulunduğu kimyasal çevreden önemli derecede etkilenir. Moleküler oksijenin değişik metal kompleksleriyle, çoğu reversibil, katılma bileşikleri oluşturma kabiliyeti vardır. Fotosentez prosesinde moleküler oksijeni veren reaksiyon merkezinin manganez olduğu kabul edilir. Moleküler oksijen, fizyolojik oksijen taşınması ve oksidatif metabolizma olaylarını içeren bir çok demirli protein ile de reaksiyon verir. Moleküler oksijenin kobalt(II) kompleksleri ile katılma bileşiklerinin oluşumu, karakterizasyonu ve kimyasal özellikleri geniş ölçüde inceleme konusu olmuştur. Bu bileşikler, kimyasal bileşim, kobalt(II) spin durumu, solvent ortamı ve temperatür şartlarına göre geniş farklılıklar gösterirler(23).

Bu konuda önceki araştırmaların pek çoğu, Pfeiffer'in ilk raporu ve Calvin'in çalışmaları dahil, kobalt(II)-Schiff baz komplekslerinin katı halde reversibil oksijen bağlanmasıyla ilgilenmiştir(23).

Moleküler oksijenin biyolojik ve endüstriyel proseslerde önemli bir reaktif ve aynı zamanda ilginç bir ligand oluşu sebebiyle, bu alanda günümüzdeki araştırmalar, moleküler oksijenin geçiş metali komplekslerine bağlanışını ve bu bağlanmanın diğer maddelere karşı reaktivitesi üzerindeki etkisini incelemeye yönelmiştir(19).

Moleküler oksijendeki bağlanma, moleküler orbital teorisi ile en iyi şekilde tanımlanır. Bu teoriye göre, iki oksijen atomunun valens elektronları, moleküler orbitaller vermek üzere kombine olurlar (Şekil 1.1).

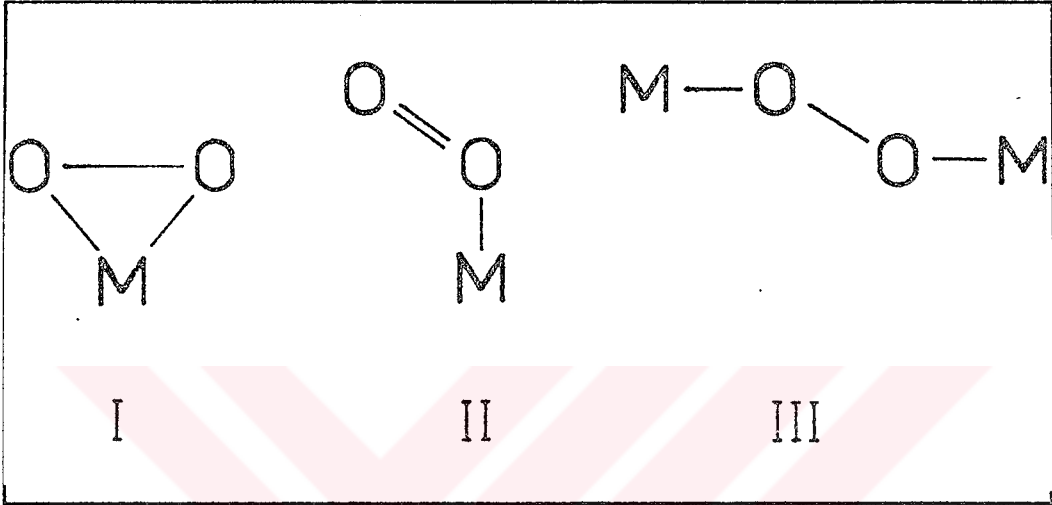
Moleküler oksijen temel durumunda, triplet ($^3\Sigma$) haldedir. Burada iki çiftlenmemiş elektron, iki dejenere $2p\pi^*$ anti-bağ orbitallerini işgal etmiştir⁽¹⁹⁾.



Şekil 1.1) Oksijenin Moleküler Orbital Diyagramı

Moleküler orbital teori aynı zamanda, moleküler oksijen O₂, superoksit O₂⁻ ve peroksit O₂²⁻ için bağ mertebesi olarak sırayla 2, 1.5 ve 1 öngörmektedir^(19,22).

Moleküler oksijen ligandının geçiş metali komplekslerine bağlanması üç farklı konfigürasyon tipi göstermektedir(17,19,22) (Şekil 1.2).



Şekil 1.2) Metal-O₂ Konfigürasyon Tipleri

Konfigürasyon I, moleküler oksijenin geçiş metali kompleksleriyle 1:1 katılmalarıdır ve diyamagnetikdirler. Bu tipte O-O bağı serbest O₂'deki gibidir, fakat daha uzundur. İki M-O mesafesi eşittir(19). Bu tip bileşiklerde O-O titreşimine atfedilen i.r. bandı 800-900 cm⁻¹ bölgesinde, M-O bağına atfedilen ise 400-600 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir(22).

Konfigürasyon I'de metalin moleküler oksijene bağlanması asetilen kompleksine benzetilerek açıklanabilir:

Moleküler oksijenin π ve π^* orbitalleri her ikisi de metalin s, p ve d orbitallerinden oluşan bağ orbitalleriyle etkileşim yapmaya uygun simetridedir. Moleküler oksijenin dolu π bağ orbitalinden metalde uygun

simetride bulunan s, p ve d orbitallerine elektron yoğunluğu transferi ile bir σ bağı oluşur. Metalin dolu d orbitalinden oksijenin boş π^* orbitallerine transferle iki π bağı oluşur. Bağlanma derecesi metalin valens s, p ve d orbitalleri ile moleküler oksijenin π ve π^* orbitallerinin relatif enerjilerine bağlıdır (19).

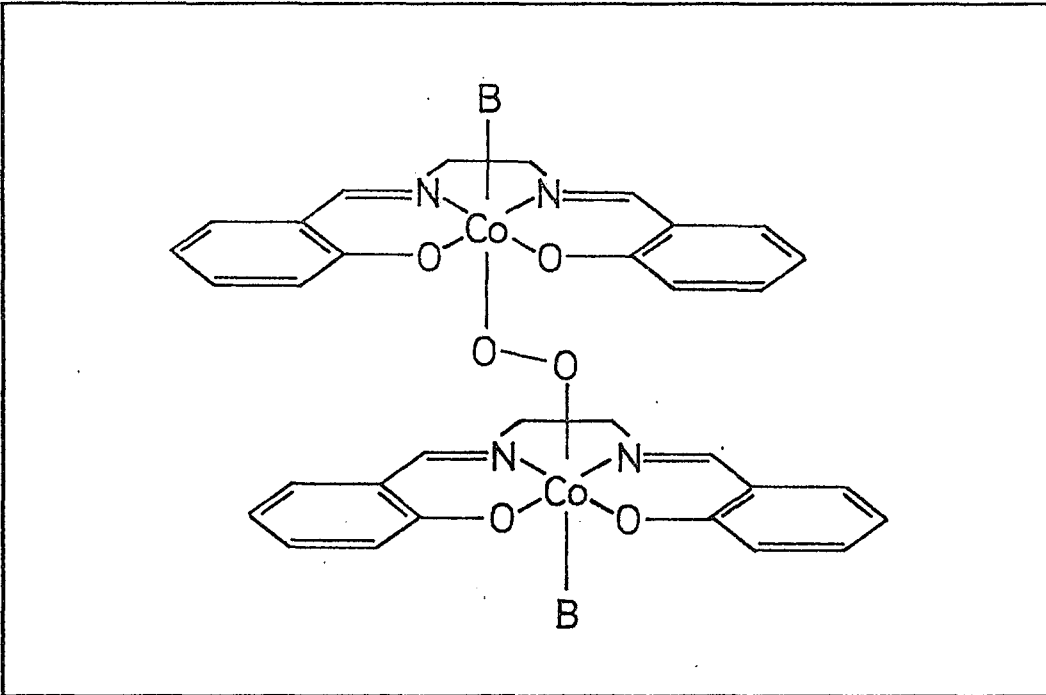
Konfigürasyon II, moleküler oksijen ile kobalt(II)'nin paramagnetik kompleksleridir(19). Örnek olarak Co(acacen)(DMF) kompleksi başlangıçta bir çiftlenmemiş elektrona sahiptir ve oksijen katılmasında da durum aynıdır. Fakat esr verileri katılma ürününde elektronun ağırlıklı olarak oksijen atomu üzerinde lokalize olduğunu göstermiştir(18). Aynı zamanda 1120-1140 cm^{-1} bölgesinde O-O titreşimine atfedilebilen keskin i.r. absorpsiyon bandı vardır(17). Co(acacen) 1180 nm 'de zayıf şiddette elektronik absorpsiyon verir, Co(acacen)(DMF)O₂'de bu absorpsiyon kaybolur. Çünkü bu bant kare düzlemde vardır, oktehdral yapıda kaybolur. Magnetik ölçümler Co(II) d⁷ alçak-spin konfigürasyonunu gösterir ve oksijen singlet haldedir(17).

Kobalt(II) bileşikleriyle oluşan moleküler oksijen kompleksleri durumunda, incelemeler ağırlıklı Co(III)-O₂-konfigürasyonunu destekler yöndedir. Moleküler oksijenin π orbitalleri negatif yük tarafından relatif olarak stabilize edilir. Bu kabuller, Co(II)-Schiff bazı kompleksleri ve moleküler oksijen katılma ürünlerinin X-ışını fotoelektron spektroskopik incelenmesiyle desteklenmiştir(23).

Bu ve diğer gözlemlere dayanarak katılma ürünü, koordine superoksit O₂⁻ içeren oktahedral alçak-spin Co(III) kompleksi olarak formüllendirilmiştir(4,17).

Diğer taraftan kobalt(II) komplekslerinin moleküler oksijen katılma ürünlerinin moleküler orbital incelemesi, koordine edilen moleküler oksijenin superokso örneğinden ziyade oksijen molekülünü temsil ettiğini gösterir. Spin yoğunluğu d_{z^2} kobalt atom orbitaline lokalize olur ve kobalt atomunun nükleofilliği artar. Bu durum moleküler oksijen katılma ürünü oluşumunu kolaylaştırır. $\text{Co}(\text{acacen})\text{O}_2$ için bağ bölgesine 0.3 elektron transferinin vuku bulunduğu, spin yoğunluklarının ortadaki oksijen için 0.4 ve uçtaki için 0.6 olduğu hesaplanmıştır⁽²³⁾.

Konfigürasyon III olarak belirtilen köprülü kompleksler ise aprotik solventlerde (piridin, DMSO gibi) oluşmaktadır ve diyamagnetiktirler (Şekil 1.3). Bu tip komplekslerde, oksijen vakumda 80°C'ye kadar ısıtmakla veya benzen ya da kloroformla muamele etmekle kolaylıkla ayrılır. Bu olay irreversibil oksitlenmeden ziyade oksijenasyonu andırır⁽¹⁶⁾.



Şekil 1.3) μ -Perokso-di-Cosalen(B) kompleksi

I.r. spektrumunda O_2 grubuna atfedilebilen yeni bir banda rastlanmaması, şekilde verilen yapıyla uyarlıktadır, çünkü böyle bir simetrik düzenlenme i.r. inaktif O-O titreşimiyle sonuçlanacaktır⁽¹⁸⁾. Dinükleer köprülü kompleksler, simetri merkezi O-O bağı üzerinde ise i.r'de O-O titreşimi göstermez. Molekül, distorsiyon veya diğer sebeplerle O-O bağında simetri merkezini kaybederse O-O titreşimi zayıf olarak görülebilir⁽²²⁾.

Magnetik inceleme sonuçlarına göre, orijinal d^7 alçak-spin kobalt(II)'nin oksijenle bağlanması peroksit tipindedir. Kobalt atomu aracılığı ile oksijenin π^* -anti-bağ orbitaline iki elektron transferi vuku bulur. Oksijendeki yalnız-çiftlerin metalin boş d orbitallerine kayması suretiyle, iki dişli peroksit iyonu kobalta koordine olur. Benzer düzenlenme oksijen köprülü pentamin kobaltta da görülür⁽¹⁸⁾.

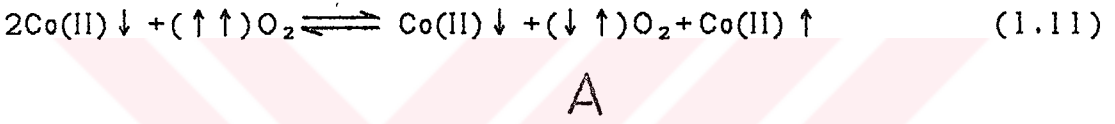
Genel olarak oksijen katılma bileşiğinin B ligandı tarafından stabilize edildiği düşünülür. Bazı sterik faktörler, bazı ligandların oksijenasyonu zorlaştırmasına sebep olmakta ise de metal-oksijen bağının stabilizasyonunu elektronik etkenler tayin eder. Cosalen oksijenasyonu kolaylaştırdığı bilinen maddeler, π -akseptör özelliği hiç olmayan veya çok az olan ligandlardır. Önerilen yapıya göre oksijene trans durumunda olan ligandın rolü, kobalttan oksijene olan yük transferini kompanse etmektir. Öte yandan, σ -donorlar, metal-oksijen bağını stabilize eder. Bu durumda irreversibillik meydana gelir, $IrI(CO)(PPh_3)_2O_2$ gibi⁽¹⁸⁾.

d^7 kobalt(II) komplekslerinin moleküler oksijene karşı reaktivitesi, redoks potansiyellerini büyük çapta etkileyen ligandlara göre farklılık göstermektedir. Kobalt(II)'nin mononükleer moleküler oksijen

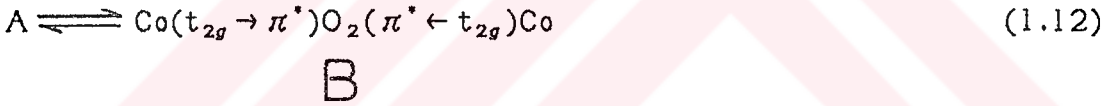
komplekslerinin bazıları binükleer kompleks oluşturmadan önce izole edilebildiği halde bazıları edilememektedir. Bunun muhtemelen kinetik sebeplerden ve uygun izolasyon tekniklerinin bulunamamasından kaynaklandığı söylenebilir(19).

Kobalt(II)-moleküler oksijen reaksiyonlarına ait mekanizmaları şu şekilde formüle etmek mümkündür(14):

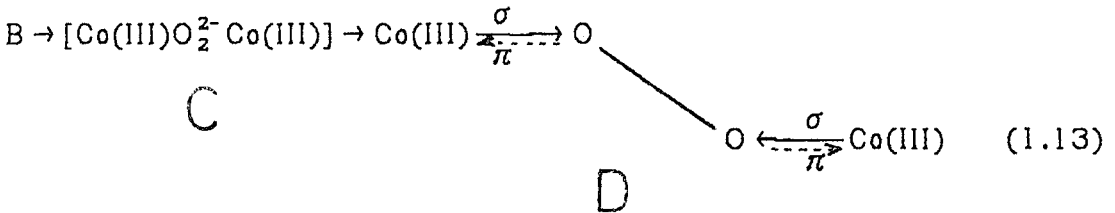
Aktifleşme



Reversibil oksijenasyon



irreversibil oksitlenme



Hidroliz



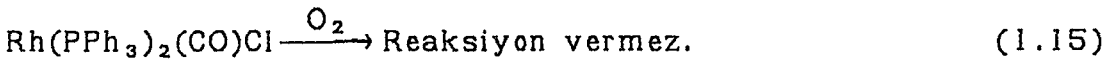
Burada A diyamagnetik katılma ürünü, B μ -moleküler kompleks ve D bileşiği σ -bağlı μ -perokso-kobalt(III) kompleksidir. Düzlemsel yapıda B kompleksinden ileriye reaksiyon olmaz. Beşinci koordinasyona Lewis bazı girerse, molekül içi redoks reaksiyonu olur ve D bileşiği meydana gelir.

Bazı kimyasal olaylar kobaltın oksidasyon kademesinin 3 olmayıp gerçekte 2 ile 3 arasında bulunduğunu, oksijenin de tam perokso durumunda olmayıp bir ara kademe olduğunu gösterir. Bunun için oksijen taşıyıcılar, yük transfer kompleksleri olarak kabul edilir⁽¹³⁾.

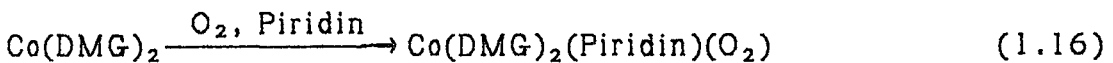
Benzer olaylara Co-histidin, B12-vitamini, Fe-hemoglobilin, Mn-ftalosiyanın gibi oksijen taşıyıcı komplekslerde de rastlanmaktadır^(13,14).

Metal-moleküler oksijen komplekslerinin pek çoğu, gaz moleküler oksijenin çözelti halinde d^7 , d^8 ve d^{10} kompleksleriyle reaksiyonundan oluşur. Moleküler oksijenin bu sınıflardaki bileşiklerle kombinasyonu şu neticeleri verebilir⁽¹⁵⁾:

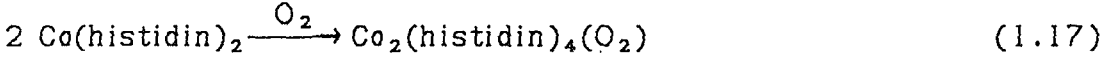
(1) Reaksiyon vermez.



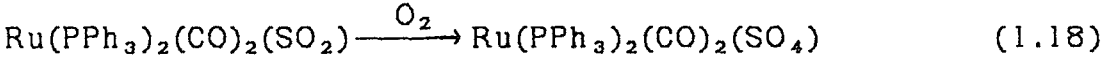
(2) Mononükleer moleküler oksijen katılma bileşiği



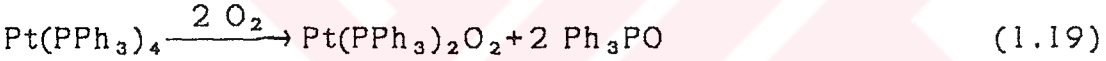
(3) Binükleer moleküler oksijen katılma bileşiği



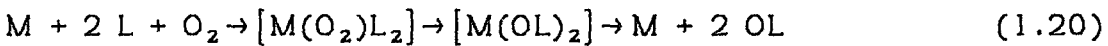
(4) Ligand oksitlenir ve oksitlenen ligand koordinasyonda kalır



(5) Ligand oksitlenir ve oksitlenen ligand O₂ ile yer değiştirir



Organometalik bileşiklerin moleküler oksijenle en çok gözlemlenen reaksiyonu, serbest oksitlenmiş ligand oluşumudur. Bu tip reaksiyon, bir çok organo metalik kompleksin istenmeyen havaya hassasiyet özelliğinden sorumludur. Böyle bir reaksiyon, değişik organik sistemlerde metal kompleksinin otoksidasyonu katalizlemesini göstermektedir⁽¹⁵⁾.

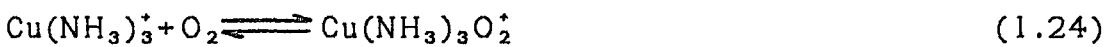
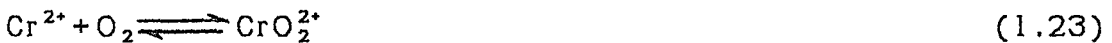


Geçiş metali iyonlarının otoksidasyonu, metal iyonunun özelliğine bağlı olarak farklı yollarla vuku bulur. Genel olarak HO₂ oluşumu tercih edilmeyen bir

yoldur. Fakat iki-elektron indirgenmesi meydana gelmediği veya reaksiyonun bi-nükleer ara ürün yolunu takip ettiği durumlarda mecburi bir yol olarak ortaya çıkar⁽¹⁵⁾:



Geçiş metali komplekslerinin moleküler oksijen tarafından yükseltgenmesinde çoğunlukla ilk adım olarak reversibil ve kararsız metal-moleküler oksijen kompleksi oluşturduğu düşünülür. Bu metal-moleküler oksijen kompleksi, bir elektron transferi ile koordine olmuş O_2 -oluşturma yoluna gider veya diğer bir metal iyonuyla koordinasyon meydana getirir. Bu ikinci durumda tekrar bir elektron transferi ile koordine olmuş O_2^{2-} oluşur. Otoksidasyon mekanizmasında ilk adım olarak aşağıdaki reaksiyonların meydana geldiği kabul edilir⁽¹⁵⁾:



Aynı metal kompleksleri için kuvvetli σ -donor ligandlar (fosfinler gibi) ve polarize ligandlar reaktiviteyi arttırır. Kuvvetli π -akseptor ligandlar (CO gibi), elektronegatif ligandlar veya kompleks üzerindeki pozitif yük ise kısmî veya tam deaktivasyona sebep olur⁽¹⁹⁾.

1.4 Taç eterler

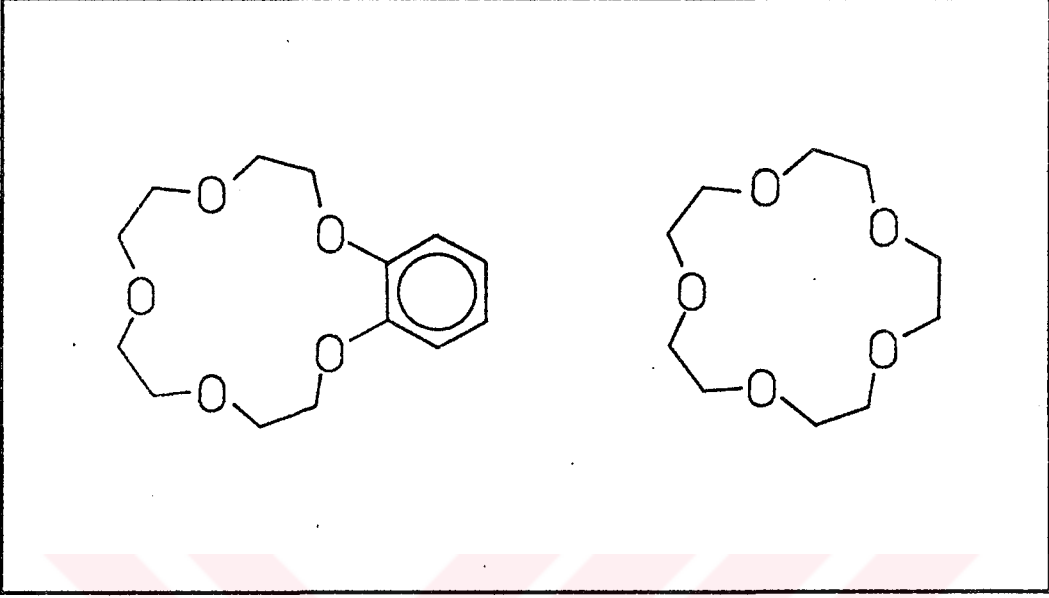
Geçiş metallерinin çeşitli ligandlarla kompleksleri üzerinde Werner'den beri çalışılmasına karşılık, alkali metaller ile kompleks oluşturan ligandlar 1967 yılından beri üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı önemli bir konu olmuştur. Halka yapısındaki polieter bileşiklerinin alkali metal iyonları ile kompleks oluşturduğu ilk defa Pedersen tarafından tesbit edilmiş ve çeşitli büyüklüklerde makrosiklik polieter bileşikleri ve bunların alkali kompleksleri yayınlanmıştır⁽³⁴⁾.

Taç (crown) eterler için Pedersen'in önerdiği adlandırma şu esaslara dayanır⁽³⁴⁾:

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

Bu esaslara göre adlandırılmış örnek bileşikler Şekil 1.4'de görülmektedir.

Makrosiklik polieter, poliamin, politiyoeter tipindeki bu bileşikler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özelliği göstermektedir. Bu tip bileşikler iç kısımda elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofил bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır⁽³⁵⁾.



Şekil 1.4) Benzo-15-crown-5 ve 15-crown-5

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 maddeyi organik solventlerde ve membran ortamlarda çözünmüş halde tutabilir⁽³⁶⁾. Bu durum bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmalarını sağlamıştır⁽³⁷⁾. Ayrıca solvent ekstraksiyon çalışmaları bu yönde yoğunlaştırılmaktadır⁽³⁸⁻⁴⁰⁾.

Taç eter bileşikleri, aromatik veya alifatik-diol bileşikleri ile yine aromatik veya alifatik dihalojenürlerden Williamson eter sentezine benzer şekilde elde edilmektedir⁽⁴¹⁾. Dihalojenürler yerine ditosilat bileşikleri de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır⁽⁴²⁾.

Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tesbit 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" denmiştir(43).

Makrosiklik bileşikler olarak değişik sayılarda N ve S ihtiva edenlerinin sentezi de yapılmaktadır(44,45). N atomu aynı anda 3 karbon atomuna birden bağlanabileceğinden iki veya daha fazla halkalı bileşiklerin (kriptantlar) elde edilmesini de sağlamaktadır(46).

Makrosiklik polieterler, esnek konformasyona sahip polidentat ligandlar olduklarından, metal-ligand etkileşimleri de genellikle iyon-dipol etkileşimi tipindedir(35). Taç eterler çeşitli metal iyonları ile 1:1 oranında kompleks oluşturmaktadır. Makrohalkanın ve metal iyonunun çapına bağlı olarak 1:2 ve 2:3 oranlarında da kompleksler mevcuttur(47). 1:1 oranındaki metal-taç eter komplekslerinde, metal iyonu polieter halkasındaki oyuga yerleşmiş durumdadır. Bu yapı X-ışını kristalografi çalışmaları ile de isbatlanmıştır(48). İyon çapının makrohalkadaki oyuk çapından büyük olması durumunda, iki makro halka arasında bir iyon taşıyan sandviç tipi 1:2 oranında kompleks oluşmaktadır(49,50).

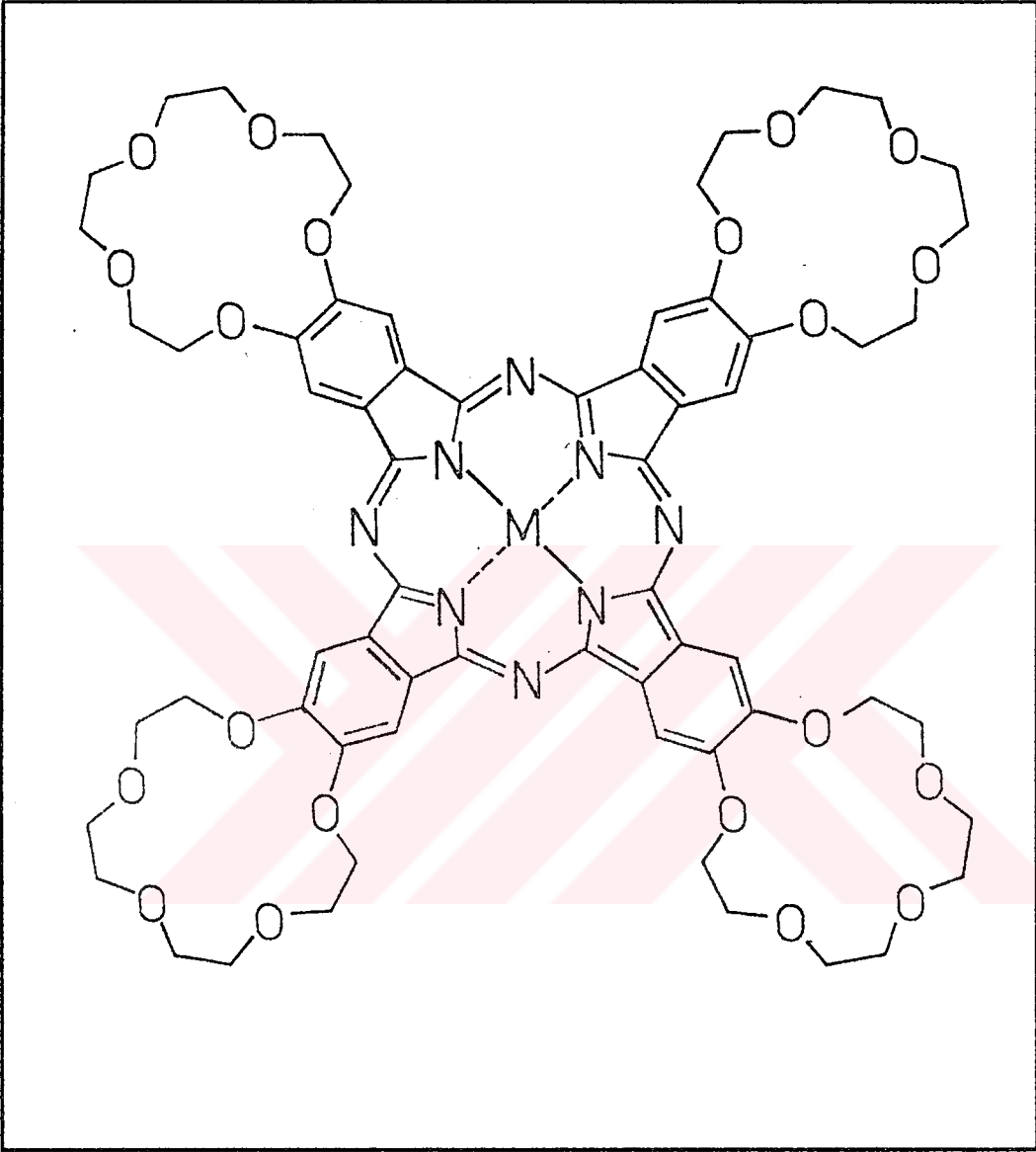
Makrosiklik bileşikler, amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedir. Bu iyon-makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumunu ve stabilitelerini etkileyen faktörler şunlardır(35):

- (1) Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi,
- (2) Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
- (3) Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi,
- (4) iyonun ve makrosiklik bileşiklerdeki oyuğun bağlı büyüklükleri,
- (5) Halkadaki sterik engeller,
- (6) Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi,
- (7) iyonların elektriksel yükü.

Makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyeti, eterdeki oksijenlerin S ve N ile yer değiştirmesiyle büyük ölçüde azalır. Komplekslerin stabilite sabitlerinde $O > NR > NH > S$ sırasına göre bir azalma görülür ki bu donör atomların elektronegativitelerindeki azalma yönündedir. Heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim de azalır⁽⁵¹⁾.

Heteroatom ihtiva eden 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 bulunan belli bağlı şu bileşikleri sayabiliriz:

Tersiyer fosfin⁽⁵²⁾, π -donör gruplar (açıl, olefin, asetilen)⁽⁵³⁾, nitril, monoksim⁽⁵⁴⁾, hidrazon⁽⁵⁵⁾, diaminogliksim⁽⁵⁶⁾, vic-dioksim^(56,58), aldimin⁽³²⁾, kinoksalin⁽⁶⁰⁾, ditiyogliksim⁽⁶²⁾, ftalosiyanın^(59,61,63).



Şekil 1.5) Taç Eterli Ftalosiyanın

1.5 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Geçiş metalleri ile verdiği komplekslerin oksijen taşıyıcı özellikleri sebebiyle biyolojik oksidaz reaksiyonlarında ve endüstride otoksidasyon reaksiyonlarında model bileşik oluşturdukları için salisilaldiminler ve alkali metallere verdikleri komplekslerin biyolojik sistemlerde aktif iyon taşınımı ve selektif membranlarda model bileşik oluşturdukları için taç eterler üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, bu iki tür bileşik sınıfını bir arada bulunduran bir maddenin sentezlenmesi ve hem geçiş metalleri hem de alkali metallere komplekslerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1,2-Dihidroksibenzen ve tetraetilenglikolden çıkılarak benzo[15-crown-5] ve 4'-hidroksi-benzo[15-crown-5] literatürde verilen metodlara göre elde edilmiştir. 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5] ile heksametilentetraminin trifluoroasetik asit içinde reaksiyona sokulmasıyla yeni bir madde olan 4'-hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5] sentezlenmiştir. Bu bileşiğin etilendiamin ile kondensasyonu ile 1,2-Bis(4'-hidroksibenzo[15-crown-5]-5'-iminil)etan ligandı elde edilmiştir. Bu ligandın Co(II), Cu(II), Ni(II) ve UO₂(VI) ile 1:1 kompleksleri ve aynı zamanda Na⁺ ile 2:1 oranında kompleksleri izole edilmiştir. Ayrıca kobalt kompleksinin oksijenle olan ilişkisi de incelenmiştir.

Ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, nükleer magnetik rezonans, infrared, ultraviyole-görünür bölge spektrumları ve magnetik ölçümler yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır. Komplekslerin çözünürlüğü

iyi olduğundan stabilite sabitleri, potansiyometrik titrasyon tekniği ile elde edilen verileri kullanarak Irving-Rossotti metoduna gore hesaplanmıştır.



BÖLÜM 2. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

2.1 Maddeler

Polifosforik asit ve perasetik asit literatürde verilen yöntemlerle hazırlanmıştır. 1,2-Dihidroksibenzen, tetraetilenglikol, tiyoniklorür ve diğer reaktifler ve solventler Merck firmasının kimyaca saf maddeleridir.

2.2 Aletler

Infrared spektrofotometresi: Perkin-Elmer 598 (İTÜ)

UV-vis. spektrofotometresi : Carry-14 (ÇNAEM)

NMR spektrofotometresi.....: Bruker AC-200 (TÜBİTAK)

Elementel Analizler.....: Carlo-Erba1106 (TÜBİTAK)

Termal Analiz.....: Shimadzu DT30 (ÇNAEM)

pH-metre.....: Orion 701A (ÇNAEM)

Magnetik Suseptibilite.....: Sartorius (AÜ Fen Fak.)

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

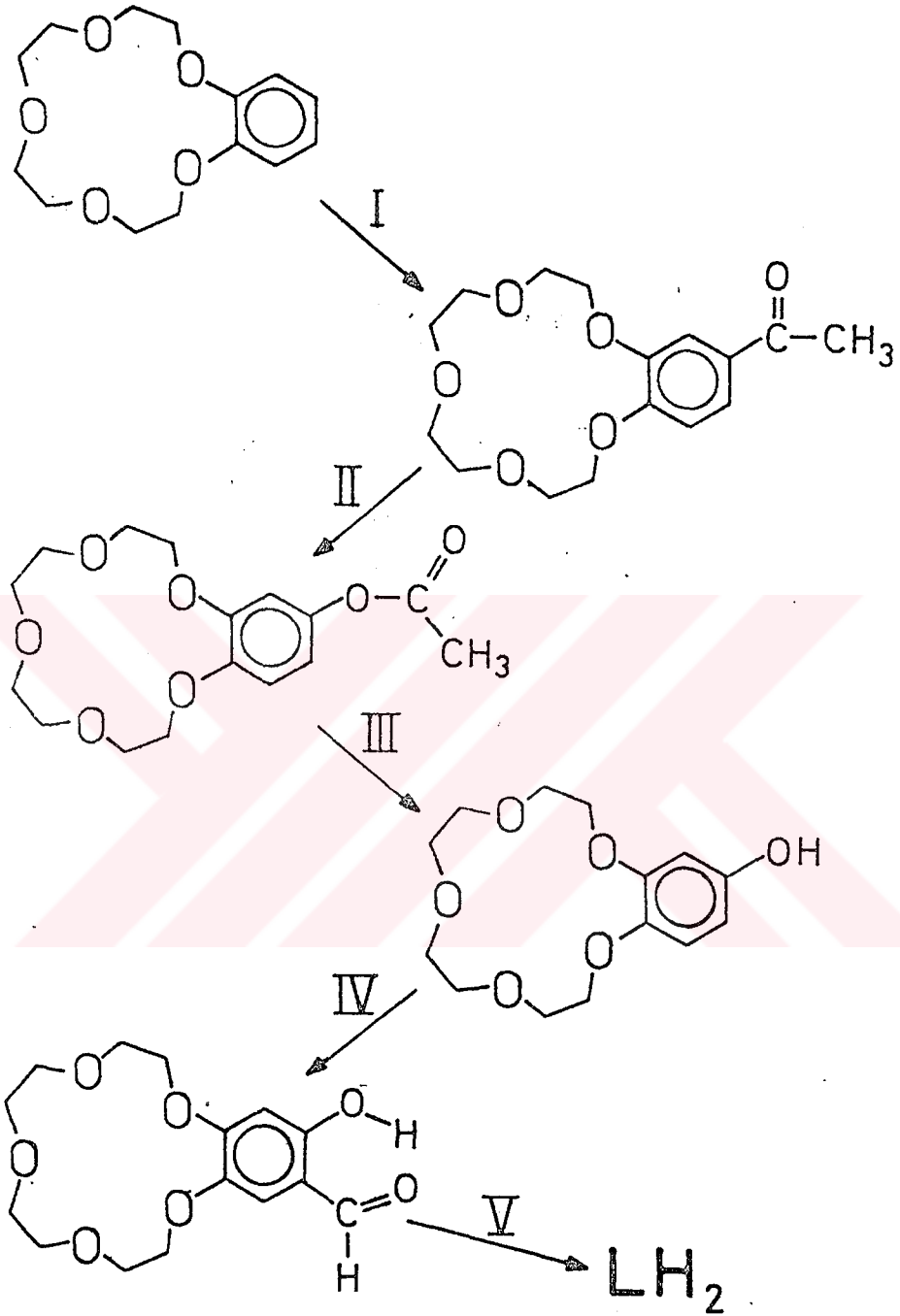
Bu çalışmada sentezi yapılan yeni organik maddelerin ve komplekslerin elementel analiz sonuçları Ek A Tablo A.1'de, i.r. spektrumlarından çıkarılan karakteristik bantlar Ek A Tablo A.2'de, nmr spektrumları alınabilen maddelere ait kimyasal kayma değerleri ^1H -nmr için Ek A Tablo A.3'de, ^{13}C -nmr için Ek A Tablo A.4'de verilmiştir. Potansiyometrik ölçümler ve stabilite sabiti hesaplarına ait veriler ise Ek B'deki tablolardadır.

3.1 LiGANDIN SENTEZİ

Bu çalışmada kullanılan ligandın sentez şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

3.1.1 1,11-Dikloro-3,6,9-trioksaundekan(³⁴)

Geri-soğutucu ve damlatma hunisi takılmış 2 boyunlu 1 litrelik balon içerisine 96 ml (108 g, 0.55 mol) tetraetilen glikol, 98 ml (96 g, 1.2 mol) piridin ve 500 ml benzen karışımı konarak su banyosunda ısıtılır (86°C 'de reflüks olur). Magnetik karıştırıcı ile karıştırılan bu karışıma 88 ml (145g, 1.2 mol) tanyoniklorür damla damla 1 saat içerisinde ilave edilir. Bu esnada beyaz çökeltiler oluşmaya başlar. Karıştırılarak ısıtmaya 16 saat daha devam edilir. Soğutulduktan sonra 50 ml su ile seyreltilmiş 13 ml derişik HCl damla damla 15 dakika içerisinde karıştırılarak ilave edilir.



Şekil 3.1) Ligandın Sentez Şeması

i) Aset anhidrit/Polifosforik asit, ii) Perasetik asit,
 iii) KOH çözeltisi, iv) Hekzametilentetramin ve
 trifluoroasetik asit, v) Etilendiamin

Karışım ayırma hunisine aktarılır. Ürünü içeren üstteki sarı renkli benzen fazı alınır ve alttaki siyah renkli piridinyum klorür atılır. Benzen buharlaştırılarak uzaklaştırılır, ham ürün elde edilir (115 g, verim %90). Bu ürün saflaştırılmak istenirse, döner buharlaştırıcıda 0.4 mm ve 95°C'de destillenerek açık sarı renkli sıvı halde 1,11-dikloro-3,6,9-trioksaundekan, $C_8H_{16}Cl_2O_3$, elde edilir.

3.1.2 Benzo[15-crown-5] sentezi (34,56)

Geri-soğutucu ve azot gazı borusu takılmış 1 litrelik balona 500 ml n-butanol konur. İçerisinden azot gazı geçirilerek sırayla, 55 g (0.5 mol) katehol, 43 g (1.07 mol) NaOH'in 50 ml sudaki çözeltisi ve 115 g (0.5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksaundekan ilave edilir. Yağ banyosu üzerinde, geri-soğutucu ve azot gazı altında 30 saat kaynar derecede karıştırılır. Bu süre sonunda karışıma 4 ml derişik HCl ilave edilir, 30°C'ye kadar soğutulur, süzülür ve katı madde 200 ml metanol ile yıkanır.

Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilir. Döner buharlaştırıcıda çözücüler uzaklaştırılır. Kalıntı, 500 ml petrol eteri (50-70°C) veya n-heptan ile kaynatılarak ekstrakte edilir. Soğutularak oluşan beyaz kristallerden süzülerek ayrılan solvent tekrar ekstraksiyona alınır. Bu işlem yaklaşık 70 g ürün elde edilinceye kadar tekrarlanır. Beyaz kristaller halinde benzo[15-crown-5], $C_{14}H_{20}O_5$, elde edilir. Verim 72 g. (%54). E.n. 79°C

3.1.3 Polifosforik Asit hazırlanması (64,65)

2 Litrelik balon içerisine 220 g P_2O_5 mümkün olduğu kadar çabuk konur ve üzerine 110 ml %85 H_3PO_4 ilave

edilir (Isınma meydana gelir). Mekanik karıştırıcı ile iyi bir karıştırma sağlanarak yağ banyosunda 120°C'ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldıktan sonra karıştırmaya devam edilerek yavaş yavaş soğutulur. 90°C'nin altında viskozitenin artması sebebiyle karıştırma zorlaşır. Böylece elde edilen 400 g polifosforik asit bir sonraki işlem için bekletilmeden hemen kullanılır.

3.1.4 4'-Asetilbenzo[15-crown-5] sentezi (65,66)

2 Litrelik balon içindeki 400 g polifosforik asit üzerine viskoziteyi düşürerek karıştırmayı kolaylaştırmak için 50 ml asetik asit ilave edilir ve 45°C'ye kadar soğutulur. 15 ml asetik anhidrit ilave edilip iyice karıştırılan 45°C'deki karışıma, 40 g (0.15 mol) benzo[15-crown-5]'in 60 ml asetik asitteki çözeltisi damla damla yaklaşık 2 saat içerisinde ilave edilir. Karıştırmaya 45°C'de 1 saat daha devam edilir. Bu sırada karışımın rengi sarıdan turuncuya doğru değişir.

Reaksiyon sonunda polifosforik asidin polimerizasyonunu bozmak için bu karışım, 500 g buz+500g su karışımı üzerine dökülür, karıştırılarak sarı-kırmızı renkli çözelti elde edilir. Kloroform ile ekstrakte edilir (8x100 ml). Kloroform fazı, suyla, %5 karbonat çözeltisi ve tekrar suyla yıkanır, Na₂SO₄ ile kurutulur ve destillenir. Sarı renkli katı bir kütle elde edilir (54 g). n-Heptan ile balonda reflüks altında kaynatılarak ürün ekstrakte edilir. Sıcak çözelti dekantasyonla behere aktarılır ve hemen soğutulur, oluşan kristaller süzülerek ayrıldıktan sonra solvent tekrar işleme alınır. Yün görünümlü beyaz kristaller halinde 4'-asetilbenzo[15-crown-5], C₁₈H₂₂O₆, elde edilir. Verim 37 g (%80), e.n. 94-95°C.

3.1.5 Perasetik Asit hazırlanması(67,68)

250 ml'lik bir balona 30 ml glasiyel asetik asit konur ve karıştırılarak 0.35 ml derişik H₂SO₄ ilave edilir. Bu karışıma oda sıcaklığında 100 ml %30 H₂O₂ katılarak dengeye gelmesi için 4-5 gün bekletilir. Böylece elde edilen yaklaşık %9'luk perasetik asit bir hafta içerisinde kullanılmalıdır.

3.1.6 4'-Asetoksibenzo[15-crown-5] sentezi(66)

31 g (0.1 mol) 4'-asetilbenzo[15-crown-5], 500 ml'lik balon içinde 100 ml asetik asitte çözülür. Bu çözeltiye su banyosu üzerinde 30-35°C'de karıştırılarak 160 ml %9'luk perasetik asit damla damla 30 dakika içinde ilave edilir. 30-35°C'de 5 saat daha karıştırılır. Bu sırada renk kırmızıya doğru koyulaşır (Reaksiyonu daha fazla devam ettirmek ürün veriminin azalmasına sebep olur.). Reaksiyon sonunda, fazla perasidi bozmak için, karışım buzla soğutularak ve yavaş yavaş 55 g Na₂S₂O₃.5H₂O'nin 200 ml sudaki çözeltisi ilave edilir (Sıcaklık 35°C'yi geçmemelidir). Sona doğru bir bulanıklık ve çökme olur, bir gece bekletildikten sonra süzülerek berrak çözelti elde edilir.

Berrak çözelti kloroformla ekstrakte edilir (7x100ml). Kloroform fazı su, %5 karbonat çözeltisi ve tekrar su ile yıkanır, Na₂SO₄ ile kurutulur ve destillenir. Kırmızımtrak bir yağ halinde ham ürün elde edilir. Sıcak n-heptan ile ekstraksiyon yoluyla saflaştırılarak pamuk görünümlü beyaz kristaller halinde 4'-asetoksibenzo[15-crown-5], C₁₆H₂₂O₇, elde edilir. Verim 14 g (%43). E.n. 57-58°C.

3.1.7 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5] sentezi(^{66,69})

500 ml'lik 2 boyunlu balona 33 g (0.1 mol) 4'-asetoksibenzo[15-crown-5] konur ve balon 40-50°C'deki su banyosu üzerine yerleştirilir. 250 ml %10'luk NaOH çözeltisi damlatma hunisine konur. Çözelti içinden 5 dakika süreyle saflaştırılmış azot gazı geçirildikten sonra damlatma hunisi balona takılır. İçinden azot gazı geçirilen ve karıştırılan balona NaOH çözeltisi 15 dakikada ilave edilir. Bu sırada ester çözülür ve karıştırmaya aynı sıcaklıkta ve azot altında 4 saat devam edilir. Reaksiyon sonunda balon su+buz banyosunda soğutulur. Su+buz banyosundaki balona, azot altında 130 ml %25 H₂SO₄ damla damla 30 dakikada ilave edilerek nötralleştirilir. Sona doğru bir bulanma olur, pH≈2 olmalıdır, 15 dak daha karıştırmaya devam edilir. Oluşan çökelek süzülür, hafif asitli suyla yıkanır. Vakumda kurutulur. Beyaz kristaller halinde 4'-hidroksibenzo[15-crown-5], C₁₄H₂₀O₈.3H₂O, elde edilir. Verim 30 g (%84). E.n. 70-72°C.

3.1.8 4'-Hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5] sentezi

Literatürde rastlanmayan bu maddenin sentezi için Duff reaksiyonunun Smith tarafından modifiye edilmiş(⁷⁰) şekline uygun bir yol izlenmiştir:

7 g (0.05mol) heksametilentetramin ve 17 g (0.05mol) 4'-hidroksibenzo[15-crown-5].3H₂O, 100 ml'lik 2 boyunlu balona konur. İçinden saflaştırılmış azot gazı geçirilerek 37 ml CF₃COOH ilavesi ile çözülür. Geri-soğutucu altında 85-90°C'de azot atmosferinde 20 saat karıştırılır. Yeşil-sarı renkli viskoz çözelti 350 ml buzlu suya dökülerek oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırılır. Ürün kloroform ile ekstrakte edilir

(10x100ml). Kloroform fazı Na_2SO_4 ile kurutulur, destillenir. Yağımsı madde halindeki ham ürün, sıcak n-heptan ile ekstrakte edilerek kristallendirilir. Beyaz iğne kristaller halinde 4'-hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5], $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$, (SA), elde edilir. Verim 10 g, (%64). E.n. 105-106°C.

TGA+DTA eğrisinde 105°C'de bir endotermik pik (erime) ve 180°C'den itibaren bozunma gözlenmiştir.

UV (Etanol): 209 nm ($\epsilon=14180$), 239 nm ($\epsilon=17100$), 282 nm ($\epsilon=12500$), 341 nm ($\epsilon=6900$)

Alkol, kloroform, DMSO'da iyi, benzende az çözünür.

3.1.9 1,2-Bis(4'-hidroksibenzo[15-crown-5]-5'-iminil)etan

1.65 g (5 mmol) 4'-hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5], 50 ml etanolde ısıtarak çözülür. 2.5 mmol etilendiamin'in etanoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldıktan sonra soğumaya bırakılır. Oluşan kristaller süzülür, alkol ve eterle yıkanır, kurutulur. Parlak sarı renkli iğne kristaller halinde 1,2-bis(4'-hidroksibenzo[15-crown-5]-5'-iminil)etan, $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ($\text{LH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), elde edilir. Verim 1.65 g (%86). E.n. 165-166°C.

TGA+DTA eğrisinde 122°C'de %10 ağırlık kaybına tekabül eden bir endotermik pik ($4\text{H}_2\text{O}$), 165°C'de bir endotermik pik (erime) ve 255°C'den itibaren bozunma gözlenmiştir.

U.V. (Etanol): 206 nm ($\epsilon=29050$), 230 nm ($\epsilon=26800$), 285 nm ($\epsilon=16480$), 340 nm ($\epsilon=9660$), 406 nm ($\epsilon=8045$)

Su, alkol, kloroform ve DMSO'da çözünür.

3.2 METAL KOMPLEKSLERİ SENTEZİ

3.2.1 Kobalt Kompleksi

356 mg (0.5 mmol) $\text{LH}_2.4\text{H}_2\text{O}$ 70 ml asetonda su banyosu üzerinde ısıtarak çözülür. Üzerine 125 mg (0.5 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2.6\text{H}_2\text{O}$ 'ın 2 ml metanoldeki çözeltisi ilave edilir. Su banyosu üzerinde 30 dakika kadar kaynatılır. Oluşan kristaller süzülür, asetonla yıkanır, kurutulur. Bordo rengi kristaller halinde $\text{LCo}.3\text{H}_2\text{O}$ elde edilir. Verim 0.2995 g (%79). E.n.>250°C. $\mu_{\text{eff}}=2.43$ B.M.

U.V. (Etanol): 206 nm ($\epsilon=31200$), 225 nm ($\epsilon=34100$), 260 nm ($\epsilon=61940$), 300 nm ($\epsilon=22500$), 402 nm ($\epsilon=9970$)

Su, alkol, kloroform ve DMSO'da çözünür.

3.2.1.1 Kobalt-Oksijen Kompleksleri

Kobalt komplekslerinin moleküler oksijenle olan reaksiyonlarını incelemek için LCo 'nun DMSO'daki çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için önce solvent içinde P_2O_5 bulunan desikatörde bekletilerek kurutulmuştur. 100 mg LCo 10 ml DMSO'da çözülerek aynı desikatörde karıştırmaksızın 2 gün bekletilmiştir. Oluşan kahverengi kristaller süzülerek ayrılmış, eterle yıkanmış ve kuru havada kurutulmuştur. Kristaller, kloroformda gaz çıkışı ile beraber çözünmektedir.

Yüksek verimle elde edilen kristaller bozunmadan uygun solventlerde çözülemediğinden NMR spektrumları alınamamıştır. Kristaller diyamagnetiktir.

3.2.2 Bakır Kompleksi

100 mg (0.5 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alınarak kobalt kompleksinde yapılan işlemler aynen uygulanır. Koyu kahve-rengi kristaller halinde $\text{LCu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ elde edilir. Verim 0.2721 g (%75). E.n. $>250^\circ\text{C}$. $\mu_{\text{eff}}=1.80$ B.M.

U.V. (Etanol): 205 nm ($\epsilon=27000$), 225 nm ($\epsilon=35780$), 255 nm ($\epsilon=45000$), 285 nm ($\epsilon=28400$), 362 nm ($\epsilon=15300$)

Su, alkol, kloroform ve DMSO'da çözünür.

3.2.3 Nikel Kompleksi

125 mg (0.5 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alınarak kobalt kompleksine yapılan işlemler aynen uygulanır. Açık kahverengi kristaller halinde $\text{LNi} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ elde edilir. Verim 0.2668 g (%70). E.n. $>250^\circ\text{C}$. $\mu_{\text{eff}}=\text{Diyamagnetik}$

U.V. (Etanol): 201 nm ($\epsilon=25800$), 241 nm ($\epsilon=34700$), 265 nm ($\epsilon=42900$), 320 nm ($\epsilon=14970$), 405 nm ($\epsilon=8100$)

Su, alkol, kloroform ve DMSO'da çözünür.

3.2.4 Uranil Kompleksi

356 mg (0.5 mmol) $\text{LH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 50 ml %95 etanolde su banyosu üzerinde ısıtarak çözülür. Üzerine 212 mg (0.5 mmol) $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın 10 ml etanoldeki çözeltisi

ilave edilir. Su banyosu üzerinde 30 dakika kadar kaynatılır. Oluşan kristaller süzülür, alkol ve ardından eterle yıkanır, kurutulur. Kırmızı renkli kristaller halinde $\text{LUO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ elde edilir. Verim 0.415 g (%87). E.n. $>250^\circ\text{C}$. $\mu_{\text{eff}} = \text{Diyamagnetik}$

U.V. (Etanol): 202 nm ($\epsilon = 21800$), 220 nm ($\epsilon = 25120$), 252 nm ($\epsilon = 32800$), 298 nm ($\epsilon = 22450$), 342 nm ($\epsilon = 12430$)

Alkol ve DMSO'da çok, su ve kloroformda az çözünür.

3.3 SODYUM VE METAL KOMPLEKSLERİ SENTEZİ

Ligandın hem geçiş metali, hem de Na^+ ihtiva eden komplekslerini hazırlamak için, önce (0.5 mmol) $\text{LH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve öğütülmüş 1 mmol NaNO_3 , karıştırılır. Uygun solventlerde (Co, Cu ve Ni için aseton, uranil için etanol), su banyosu üzerinde 30 dakika kadar ısıtılır. Eşdeğer miktarda (0.5 mmol) metal asetat çözeltisi ilave edilir. 30 dakika kadar kaynatılarak kristaller halinde kompleksler elde edilir.

3.3.1 $\text{LCo} \cdot 2\text{NaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Açık-bordo renkli kristaller. Verim 0.3078 g (%65). E.n. $>250^\circ\text{C}$. $\mu_{\text{eff}} = 2.40 \text{ B.M.}$

U.V. (Etanol): 205 nm ($\epsilon = 48600$), 220 nm ($\epsilon = 33000$), 250 nm ($\epsilon = 60300$), 302 nm ($\epsilon = 21500$), 394 nm ($\epsilon = 9200$)

Su, alkol, kloroform ve DMSO'da çözünür.

3.3.2 LCu.2NaNO₃.4H₂O

Yeşilimtrak-kahverengi kristaller. Verim 0.3235 g (%68). E.n. >250°C. $\mu_{eff}=1.83$ B.M.

U.V. (Etanol): 205 nm ($\epsilon=35900$), 220 nm ($\epsilon=35100$), 258 nm ($\epsilon=40800$), 280 nm ($\epsilon=25500$), 360 nm ($\epsilon=13500$), 550 nm ($\epsilon=160$)

Su, alkol, kloroform ve DMSO'da çözünür.

3.3.3 LNi.2NaNO₃.2H₂O

Sarımtarak-kahverengi kristaller. Verim 0.2778 g (%61). E.n. >250°C. μ_{eff} =Diyamagnetik

U.V. (Etanol): 204 nm ($\epsilon=45500$), 244 nm ($\epsilon=43500$), 261 nm ($\epsilon=52500$), 319 nm ($\epsilon=18500$), 412 nm ($\epsilon=9800$)

Su, alkol, kloroform ve DMSO'da çözünür.

3.3.4 LUO₂.2NaNO₃.3H₂O

Kırmızı renkli kristaller. Verim 0.4560 g (%80). E.n. >250°C. μ_{eff} =Diyamagnetik

U.V. (Etanol): 202 nm ($\epsilon=49000$), 220 nm ($\epsilon=40000$), 251 nm ($\epsilon=50000$), 280 nm ($\epsilon=22700$), 340 nm ($\epsilon=18600$)

Alkol ve DMSO'da çok, su ve kloroformda az çözünür.

3.4 MAGNETİK SUSEPTİBİLİTE ÖLÇÜMÜ VE HESABI

Gouy yöntemiyle komplekslerin magnetik suseptibilitesi ölçülmüş ve LCo kompleksine ait hesaplama şekli aşağıda verilmiştir(3):

Numune tüpü (alansız)	: 4.0989 g
Numune tüpü (alanlı)	: 4.0988 g
Madde+numune tüpü (alansız)	: 4.2091 g
Madde+numune tüpü (alanlı)	: 4.2105 g

Tüpteki madde yüksekliği	l=1.7 cm
Sıcaklık	t=18.5°C
Alan şiddeti	H=7130 Gauss

$$\Delta m = 4.2105 - 4.2091 + 0.0001 = 0.0015 \text{ g}$$

$$m = 4.2091 - 4.0989 = 0.1102 \text{ g}$$

Gram suseptibilite :

$$\chi_g = \frac{2 \cdot l \cdot g \cdot \Delta m}{m \cdot H^2} \quad (3.1)$$

$$\chi_g = \frac{2 \cdot 1.7 \cdot 981 \cdot 0.0015}{0.1102 \cdot 7130^2} = 2.79 \cdot 10^{-6} \text{ cgsu}$$

Molar suseptibilite:

$$\chi_m = M \cdot \chi_g = 759 \cdot 2.79 \cdot 10^{-6} = 2117.6 \cdot 10^{-6} \text{ cgsu}$$

Toplam düzeltme faktörü:

$$\chi_D = \sum n\chi + \sum \lambda \quad (3.2)$$

LCo için Pascal sabitleri:

32 C = 32 (-6.0)	-192.00
42 H = 42 (-2.93)	-123.06
2 N = 2 (-5.55)	-11.10
12 O = 12 (-4.61)	-55.32
Co(II) = 1 (-12.8)	-12.80

$$\sum n\chi = -394.28 \cdot 10^{-6} \text{cgsu}$$

Yapıya ait düzeltmeler:

32 C = 32 (-0.24)	-7.68
2 Benzen = 2 (-1.40)	-2.80
2 (C=N) = 2 (+8.15)	16.30

$$\sum \lambda = 5.82 \cdot 10^{-6} \text{cgsu}$$

$$\chi_D = -388.46 \cdot 10^{-6} \text{cgsu}$$

Düzeltilmiş molar suseptibilite:

$$\bar{\chi}_m = \chi_m - \chi_D \quad (3.3)$$

$$\bar{\chi}_m = 2117.6 \cdot 10^{-6} - (-388.46 \cdot 10^{-6}) = 2506.06 \cdot 10^{-6} \text{cgsu}$$

Magnetik moment:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \cdot \sqrt{\bar{\chi}_m \cdot T} \quad (3.4)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \cdot \sqrt{2506.06 \cdot 10^{-6} \cdot 291.5} = 2.43 \text{ B.M}$$

3.5 POTANSİYOMETRİK ÖLÇÜMLER

Ligandın ve komplekslerin stabilite sabitlerini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon deneyleri yapılmıştır. Bunun için Bjerrum-Calvin pH-titrasyon tekniğinin Irving-Rossotti tarafından adapte edilen şekline uygun bir yol izlenmiştir(72).

3.5.1 Cözeltilerin hazırlanması:

Destile su kullanılarak aşağıdaki çözeltiler hazırlanmıştır:

- A) 0.1 N HCl (Merck titrisol)
- B) 0.1 N NaOH (Merck titrisol)
- C) 1 M KCl (37.25 g KCl/500 ml su)
- D) 0.007 M Ligand (1.264 g $\text{LH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /250 ml su)
- E) 0.010 M Co^{++} (0.238 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /100 ml su)
- F) 0.010 M Cu^{++} (0.1705 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /100 ml su)
- G) 0.010 M Ni^{++} (0.238 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /100 ml su)
- H) 0.010 M UO_2^{++} (0.502 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /100 ml su)

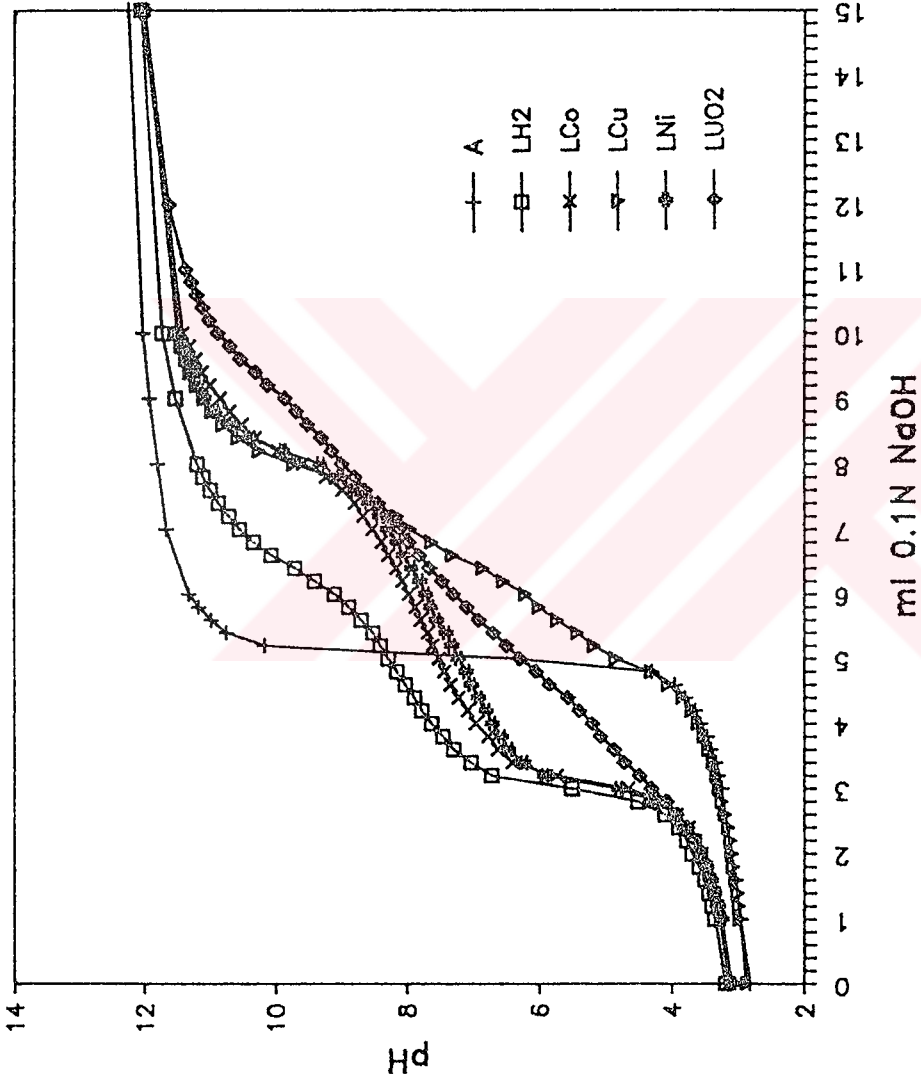
3.5.2 pH Titrasyonları:

Titrasyon A: 10 ml 1M KCl çözeltisi ve 5 ml 0.1 N HCl karıştırılarak su ile 100 ml'ye tamamlanmış, 0.1N NaOH ile titre edilerek pH değişimleri kaydedilmiştir.

Titrasyon B: 10 ml 1M KCl çözeltilisi, 5 ml 0.1 N HCl ve 25 ml 0.007 M Ligand çözeltilisi karıştırılarak su ile 100 ml'ye tamamlanmış ve 0.1N NaOH ile titre edilerek pH değişimleri kaydedilmiştir.

Titrasyon C-F: 10 ml 1M KCl çözeltilisi, 5 ml 0.1 N HCl, 25 ml 0.007 M Ligand ve 10 ml 0.01 M Metal çözeltilisi karıştırılarak su ile 100 ml'ye tamamlanmış ve 0.1N NaOH ile titre edilerek pH değişimleri kaydedilmiştir.

Bu titrasyonlara ait veriler Ek B Tablo B.1 ve Şekil 3.2'de verilmiştir.

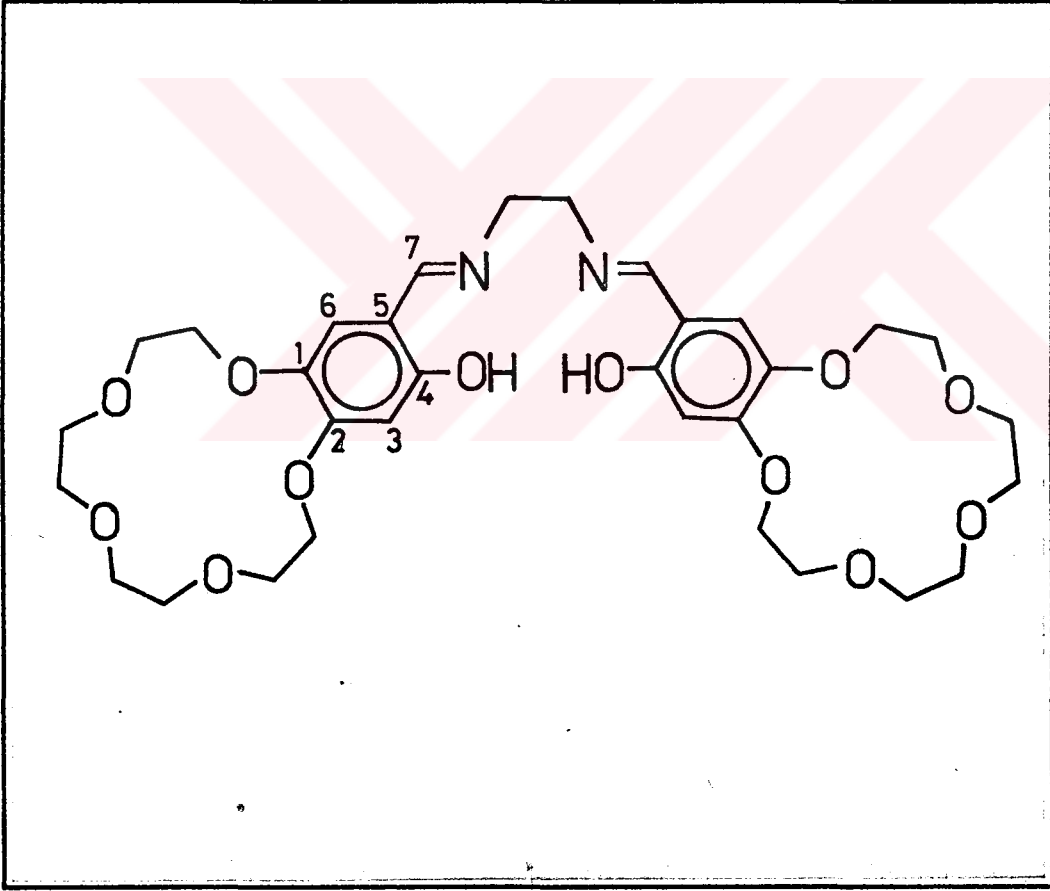


Şekil 3.2) pH titrasyonu eğrisi

BÖLÜM 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 LiGAND

Bu çalışmada ligand olarak kullanılan LH₂'nin yapısı Şekil 4.1'de, sentezine ait şema ise Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1) LH₂ Ligandının Yapısı

4.1.1 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5]

Benzo[15-crown-5] Pedersen'in önerdiği yolla elde edilmiştir. 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5] türevini, fenoller için genel bir sentez yolu olan diazonyum tuzlarının sulu asitlerde veya bakır katalizörlüğünde hidrolizinden elde etmek, meydana gelen maddelerin izole edilemeyecek kadar karmaşık oluşu sebebiyle⁽⁶⁶⁾ mümkün olmamıştır. Bu sebepten, önce asetil türevinin elde edilmesi, bunun Baeyer-Villiger oksidasyonu ile asetoksi türevine geçilmesi ve hidrolizle 4'-hidroksi-benzo[15-crown-5] sentezlenmesi uygun bir yol olarak görülmüştür⁽⁶⁶⁾. Friedel-Crafts asetilleme reaksiyonu için gerekli olan Lewis asidi olarak $AlCl_3$ kullanılması, taç eterle stabil kompleksler oluşturduğundan⁽⁷³⁾ mümkün olamamış, bunun yerine polifosforik asit kullanılmıştır. Polifosforik asit metal içermeyen güçlü bir Lewis asididir⁽⁷⁴⁾.

Asetil türevinin estere dönüştürülebilmesi için Baeyer-Villiger reaksiyonuna uygun olarak %1'lik H_2SO_4 katalizörlüğünde perasetik asit kullanılmıştır. Baeyer-Villiger reaksiyonu, asit katalizörlüğünde bir perasit ile ketonda karbonile komşu bir oksijen sokulması yoluyla ester elde edilmesini sağlar. Katalizörün reaksiyon verimi üzerine önemli etkisi vardır^(64,74). Esterin hidrolizi yoluyla istenilen fenol türevi elde edilmiştir. Bu bileşik, bazik ortamda oksijene karşı oldukça hassastır ve yapısı belirlenemeyen bozunma ürünleri meydana gelir. Bunun için reaksiyon esnasında oksijensiz ortam sağlanmasına özel dikkat sarfedilmesi gerekmektedir.

Benzo[15-crown-5]'in i.r. spektrumunda 3050 cm^{-1} 'deki zayıf absorpsiyon aromatik C-H, 2905 ve 2860 cm^{-1} 'deki

kuvvetli absorpsiyonlar taç eter halkasındaki alifatik C-H, 1255-1220 cm^{-1} bölgesindeki kuvvetli absorpsiyonlar Car-O-Calıf eter, 1125-1040 cm^{-1} bölgesindeki kuvvetli absorpsiyonlar Calıf-O-Calıf eter titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon bantlarıdır.

4'-Asetilbenzo[15-crown-5]'in i.r. spektrumunda bir önceki bileşikteki benzer absorpsiyonlara ilaveten 1665 cm^{-1} 'deki keskin ve kuvvetli yeni absorpsiyon C=O titreşimine ait karakteristik banttır ve bu bant 4'-asetoksibenzo[15-crown-5]'in i.r. spektrumunda 1750 cm^{-1} 'e kaymıştır. 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5] i.r. spektrumunda ise beklenildiği gibi C=O bandı kaybolmuş ve 3160 cm^{-1} 'de geniş ve kuvvetli yeni bir bant meydana gelmiştir. Bu O-H titreşimine ait karakteristik banttır.

TGA+DTA eğrisinde benzo[15-crown-5] 80°C'de endotermik bir pik (erime) vermekte ve 140°C'den itibaren bozunma başlamaktadır. 4'-Asetilbenzo[15-crown-5], 95°C'de endotermik bir pik (erime) vermekte ve 175°C'den itibaren bozunmaya başlamaktadır. 4'-Asetoksibenzo[15-crown-5], 58°C'de endotermik bir pik (erime) vermekte ve 155°C'den itibaren bozunmaya başlamaktadır. 4'-Hidroksibenzo[15-crown-5], 40°C'den 60°C'ye kadar endotermik ve hızlı %10'luk bir ağırlık kaybı (2H₂O), 60°C'den 150°C'ye kadar yine endotermik fakat daha yavaş %5'lik bir ağırlık kaybı (1H₂O) göstermekte ve 170°C'den itibaren bozunmaya başlamaktadır.

4'-Hidroksibenzo[15-crown-5]'in ¹H-nmr spektrumunda 9.01 ppm'de ve D₂O ilavesiyle kaybolan singlet OH protonuna aittir. 6.7 ppm ve 6.2 ppm'de iki dublet görülmektedir. Bunlardan ilki OH'den daha az etkilenmiş durumda olan C₈-H protonuna, ikincisi ise C₅-H protonuna

aittir. 6.37 ppm'deki singlet ise C₃-H protonuna aittir(79). Taç eter halkasındaki alifatik metilen protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 3.99-3.60 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir. 3.36 ppm'deki singlet H₂O'ya aittir.

4.1.2 4'-Hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5]

Bir salisilaldehit türevi olan 4'-hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5] (SA), aromatik halka üzerinde reaktif gruplar ihtiva eden bir taç eter bileşiği olması bakımından önemli bir ara üründür ve literatürde bulunmamaktadır. Substitue-benzo[15-crown-5] sentezi için elektrofilik substitusyon genel bir yol(74,75) olarak görülürse de metal katalizörlüğünde yürütülen Friedel-Crafts tipi reaksiyonlar, taç eter kompleksleri oluşması sebebiyle çok karmaşık reaksiyon ürünleri vermekte(52,76) ve izole etmek mümkün olamamaktadır. Verimin genelde düşük olması ve fenol türevinin bazik ortamda kolay bozulması sebebiyle Reimer-Tieman reaksiyonu doğrudan uygulanmamış, bu tip reaksiyonun asidik ortamdaki benzeri olan Duff reaksiyonunun(74) Smith modifikasyonu(70), anorganik reaktif içermemesi sebebiyle uygun bulunarak(76) uygulanmış ve iyi bir verim elde edilmiştir.

Reaktif olarak heksametilentetramin'in trifluoroasetik asitle kombinasyonunu kullanan bu metotta, reaksiyon önce ArCH₂NH₂ veren bir aminoalkilasyon, ardından ArCH=NH formuna dehidrojenasyon ve nihayet aldehide hidroliz şeklinde bir mekanizma ile yürümektedir(74).

SA'nın ¹H-nmr spektrumunda eterik protonlar için bir önceki fenol türevine göre bir değişiklik görülmezken,

D₂O ilavesiyle kaybolan OH protonu 10.78 ppm'e kaymıştır. 9.95 ppm'de aldehit protonuna ait bir singlet ortaya çıkmıştır. OH protonunun bu kadar zayıf sahaya kayması C=O...H-O köprüsü oluşumunun bir delilidir. Aromatik halka üzerinde aldehit grubuna orto durumda olan C₆-H protonu 7.16 ppm'de bir singlet, fenol grubuna orto durumda bulunan C₃-H protonu 6.51 ppm'de bir singlet göstermektedir.

¹³C-nmr spektrumunda taç eter halkasındaki eterik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri 71.01-68.37 ppm arasında görülmektedir. -CHO ve -O-CH₂ substituentlerine orto durumda bulunan protonlu benzen karbonu (C₆) 117.37 ppm'de görülmektedir. Diğer protonlu benzen karbonu, yani -OH ve -O-CH₂ substituentlerine orto durumda bulunan (C₃) 100.75 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Substituentlerin bağlı olduğu C₁, C₂, C₄ ve C₅ karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırayla 142.36, 113.01, 159.69 ve 157.76 ppm'de, aldehit karbonu (C₇) ise 193.90 ppm'de görülmektedir.

SA'nin i.r. spektrumunda, bir önceki fenol bileşiğine göre alifatik ve aromatik eterler bölgesinde ve C-H titreşimlerinde önemli bir farklılık ortaya çıkmazken, O-H titreşimine ait bant kaybolmuş ve 1635 cm⁻¹'de C=O titreşimine ait yeni bir bant ortaya çıkmıştır. Bu bileşikte C=O bandı karakteristik karbonil bandına göre bir hayli zayıf sahaya kaymıştır ve O-H titreşim bandı görülmemektedir. Bu durum C=O...H-O köprüsü oluşumunun bir başka delilidir(77).

TGA+DTA eğrisinde 105°C'de endotermik bir pik (erime) vermekte ve 180°C'den itibaren bozunma başlamaktadır. Bu eğri H₂O molekülü bulunmadığını da göstermektedir.

UV-görünür bölge spektrumunda gözlenen absorpsiyonlar, aromatik halkaya ve karbonil grubuna aittir. 209, 239 ve 231 nm'deki bantlar aromatik halkaya ait π - π^* geçişlerine, 343 nm'deki daha zayıf bant karbonil grubuna ait n- π^* geçişine atfedilir(80).

4.1.3 1,2-Bis(4'-hidroksibenzo[15-crown-5]-5'-iminil)etan

SA'nin etilendiamin ile kondensasyonu LH₂ ligandını vermektedir. Bu iki taç eter grubu içeren bir N₂O₂-donor liganddır (Şekil 4.1).

Primer aminlerin karbonil bileşikleriyle kondensasyonu ilk defa Schiff tarafından gerçekleştirildiğinden, kondensasyon ürünleri genellikle Schiff bazı olarak anılır. Kondensasyon sırasında oluşan H₂O'nun destilasyon veya azeotrop oluşturan bir solventle ortamdan uzaklaştırılması genellikle tavsiye edilirse de aldehitler suyun uzaklaştırılmasına gerek kalmaksızın yüksek verimle kondensasyona girerler. Aromatik aldehitler aminlerle oldukça stabil azometinler verir. o-Hidroksi benzaldehit türevlerinde molekül-içi hidrojen köprüsü oluşumu stabilizasyonu daha da artırır(78).

LH₂'nin ¹H-nmr spektrumunda eterik protonlar için önceki bileşiklere göre önemli bir değişiklik gözlenmez, sadece beklendiği gibi, metilen gruplarına ait protonların integral değerleri 16H'den 18H'ye artmıştır. Aldehit protonu kaybolup yerine azometin grubuna ait olan (C7-H) 8.12 ppm'de bir singlet ortaya çıkmıştır. D₂O ilavesiyle kaybolan OH protonuna ait pik ise daha da zayıf alana kayarak 13.45 ppm'de ortaya çıkmıştır. Aromatik halkaya ait C₆-H protonu 6.70, C₃-H protonu 6.40 ppm'de birer singlet göstermektedir. Molekül-içi

C=N...H-O köprüsü oluştuğundan OH protonu zayıf sahaya kaymıştır. 3.38 ppm'de H₂O'ya ait bir singlet gözlenmektedir.

¹³C-nmr spektrumunda eterik karbonlara ait kimyasal kayma değerlerinde önemli bir farklılık yoktur (71.03-68.40 ppm). 59.39 ppm'de azometin grupları arasındaki etilen köprüsüne ait karbonlar gözlenmektedir. Azometin oluşumuyla, aldehide göre en önemli değişiklik C7'de meydana gelmiş ve 165.25 ppm'e kaymıştır. ¹H ile etkileşmiş ¹³C-nmr spektrumunda, beklenildiği gibi, bir proton bağlı bulunan C₃, C₆ ve C₇ karbonlarının pikleri ikiye yarılmış, iki proton bağlı olan etilen köprüsündeki karbonlara ait pik ise üçe yarılmıştır. Eterik karbonlarda piklerin dağıldığı alan genişlemiştir, fakat karmaşık olduğundan pikler net olarak sayılamamaktadır.

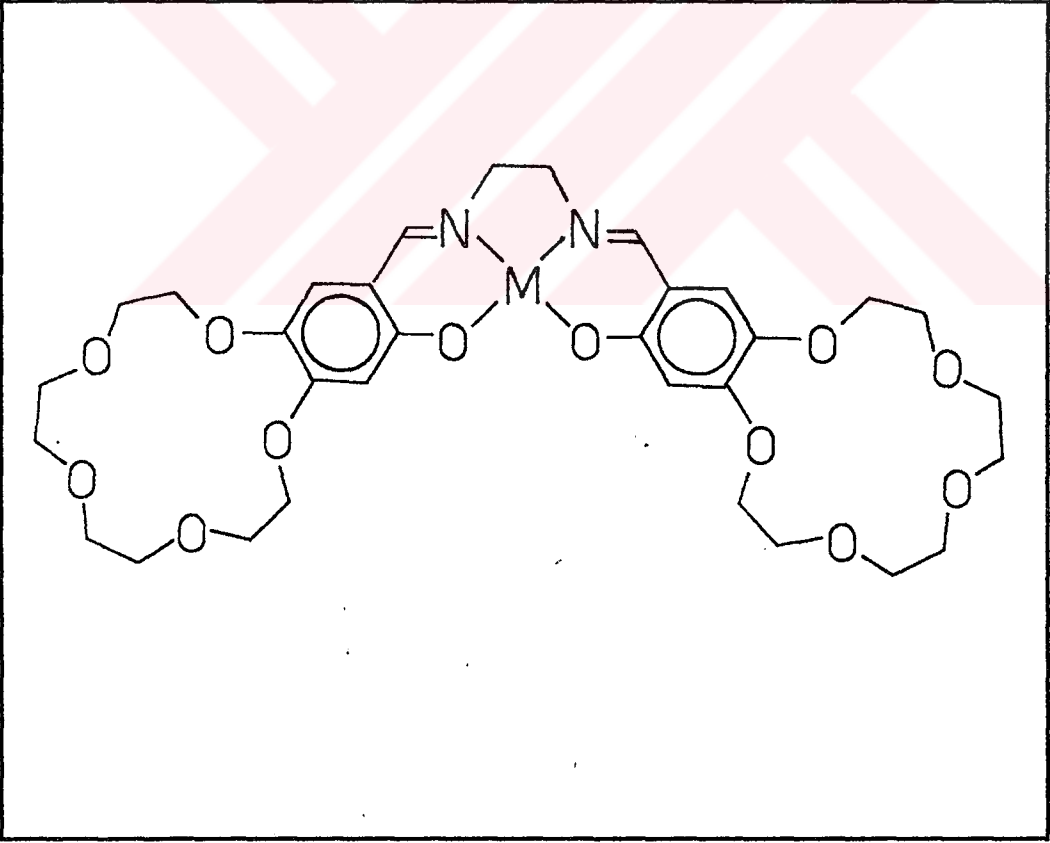
i.r. spektrumunda aldehide göre önemli değişiklik, 1635 cm⁻¹'deki C=O bandının kaybolup 1625 cm⁻¹'de C=N titreşim bandının ortaya çıkmasıdır. C=N...H-O köprüsü oluştuğundan O-H bandı gözlenmemektedir. Köprü durumunda gözlenmesi gerektiği 2800-2900 cm⁻¹ bölgesi(78) ise alifatik C-H titreşimleri tarafından örtülmüş durumdadır.

LH₂'nin TGA+DTA eğrisinde 122°C'de %9.8 ağırlık kaybına tekabül eden (4H₂O) bir endotermik pik ve 165°C'de ağırlık kaybı olmaksızın bir endotermik pik (erime) gözlenmekte ve 255°C'den itibaren bozunma başlamaktadır. Bu eğri molekülün 4H₂O içerdiğini gösteren bir başka delildir.

UV-görünür bölge spektrumunda 206, 230, 285 ve 340 nm'de görülen bantlar π-π* geçişlerine, 406 nm'deki n-π* geçişine aittir(80).

4.2 GECİS METALİ KOMPLEKSLERİ

Ligandın, metal komplekslerini hazırlamak üzere uygun solventlerde, ayrıca baz ilavesine gerek kalmaması için metallerin asetatları kullanılmıştır. Böylece 1:1 oranında kobalt(II) kompleksi (LCo), bakır(II) kompleksi (LCu), nikel(II) kompleksi (LNi) ve uranil(VI) kompleksi (LUO₂) hazırlanmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2) Metal Kompleksleri, M=Co(II), Cu(II), Ni(II)

4.2.1 Kobalt Kompleksleri

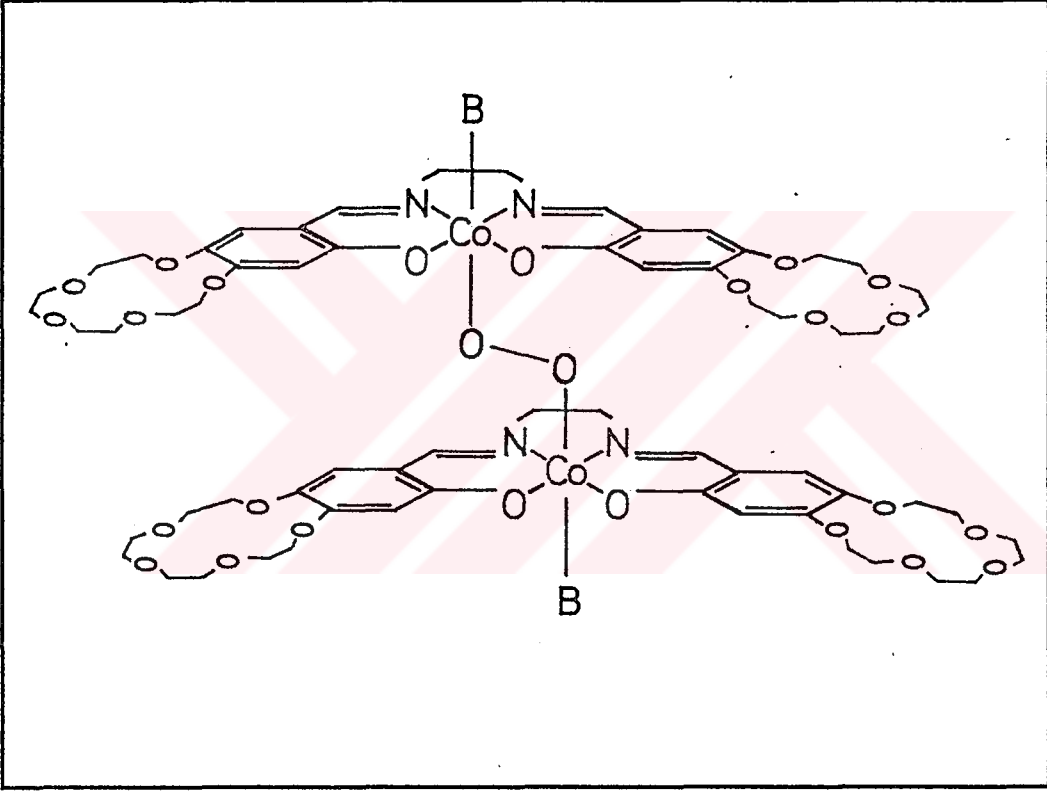
Cosalen tipi kompleksler, Pfeiffer'den beri, moleküler oksijenle reversibil bileşikler verdiğinden çok geniş olarak incelenmiştir. LCo, Cosalenin iki taç eter taşıyan bir temsilcisi gibi görülmekte ise de bu kompleksin TGA+DTA ile yapılan incelemesinden katı halde reversibil oksijen taşıyan bir bileşik olmadığı anlaşılmıştır. i.r. spektrumunda da moleküler oksijene ait bir bant gözlenememiştir.

Cosalen tipi bileşiklerin oksijen köprülü dimerik türleri ya hiç paramagnetizm göstermezler veya çok az gösterirler⁽⁹⁾. LCo paramagnetik ($\mu=2.43$ B.M.) bir maddedir. Co(II)'nin düzlemsel aldimin kompleksleri genellikle 2.2-2.7 B.M. arasında bir paramagnetizm göstermektedir⁽⁴⁾. Buna göre LCo, şekilde de görüldüğü gibi, kare düzlemsel yapıları bir komplekstir.

C_{2v} simetriye sahip düzlemsel N₂O₂ komplekslerinde 10 spin serbest d-d geçişi beklenir. Bunlardan yedisi görünür, üçü yakın i.r. bölgededir⁽⁸⁰⁾. Zayıf olduklarından bu bantları özel şartlarda gözlemek mümkünse de yapılan ölçümlerde bu şartlar sağlanamadığından gözlenememiştir. Yük-transfer ve ligand içi geçişler simetri açısından serbest ve çok daha şiddetli olduğundan gözlenmiştir. Bunlardan 500-350 nm arasındakiler yük transfer karakterli kabul edilir, 350 nm ve daha yüksek enerjili olanlar liganda aittir⁽⁸⁰⁾. Buna göre LCo'da 402 nm'de yük-transfer bandı ortaya çıkmaktadır. 206, 225, 260 ve 300 nm'dekiler ise $\pi-\pi^*$ geçişleridir.

LCo'nun DMSO çözeltisinden elde edilen bileşik diyamagnetiktir. Elementel analiz sonuçları Şekil 4.3'de

görülen μ -perokso yapısına uymaktadır. Bu bileşikte simetri merkezi O-O bağı üzerinde bulunduğundan i.r. spektrumunda perokso türü için bir bant görülmemektedir. Solvent molekülü altıncı koordinasyonu tamamlayarak Co-O bağına stabilize etmiş ve bir oktahedral kompleks meydana gelmiştir.



Şekil 4.3) Dimerik Co-O Kompleksi

4.2.2 Bakır ve Nikel Kompleksleri

Beklendiği ve Şekil 4.2'de görüldüğü gibi bu kompleksler kare düzlemseldir. LNi diyamagnetik, LCu paramagnetiktir ($\mu_{eff}=1.80$ B.M.).

i.r. spektrumlarında görülen C=N titreşiminin LH₂'deki 1625 cm^{-1} değerinden komplekslerde 1610 cm^{-1} 'e

kayması metalin back-donation (metalden liganda elektron kayması) etkisindedir. LNi'nin ^1H -nmr spektrumunda kompleks oluşumuyla OH protonu kaybolmuş ve azometin protonu liganda göre daha kuvvetli alana kaymıştır.

LCu'nun UV spektrumunda yük-transfer bandı 361 nm'de, π - π^* geçişleri ise 205, 225, 255 ve 285 nm'de gözlenmiştir.

LNi'nin UV spektrumunda yük-transfer bandı 405 nm'de, π - π^* geçişleri ise 203, 243, 265 ve 320 nm'de gözlenmiştir.

4.2.3 Uranil Kompleksi

Salen tipi Schiff bazlarının 3d geçiş metali komplekslerinde olduğu gibi, aktinitlerin temsilcisi olarak uranil ile kompleksleri de geniş ölçüde araştırma konusu olmuştur⁽⁸¹⁻⁸⁶⁾.

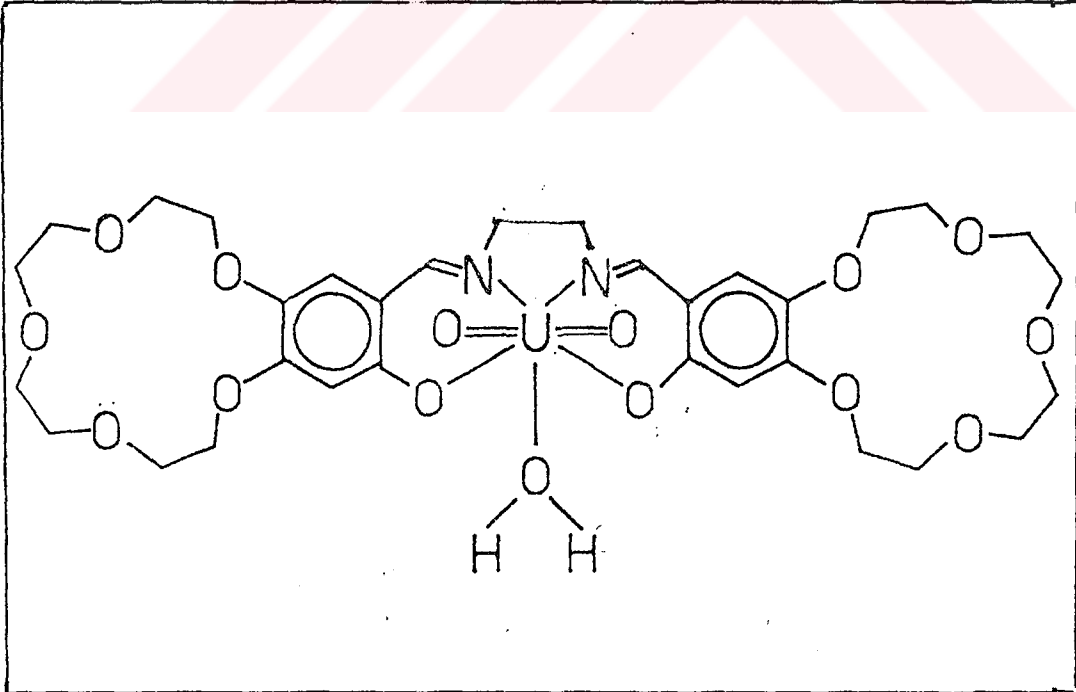
Bandoli ve arkadaşlarının X-ışını çalışmalarından bu tip bileşiklerde, uranil grubunun düzgün olmayan bir beşgen tarafından ekvatoryal olarak çevrelendiği anlaşılmıştır. Beşgenin köşelerinde Schiff bazının iki azot, iki oksijen atomu ile solventten gelen alkol veya suya ait bir oksijen atomu bulunmaktadır. LUO_2 %95 etanolden kristallendirilmiş olmasına rağmen i.r. spektrumunda OH titreşimine atfedilebilecek bant bulunmamaktadır. 890 cm^{-1} de görülen bant asimetrik ($\text{O}=\text{U}=\text{O}$) titreşimine aittir⁽⁸⁵⁾.

^1H -nmr spektrumunda 3.36 ppm'de H_2O protonuna ait kimyasal kayma değeri gözlenmektedir. Bandoli tarafından

belirtilen yapıya benzer şekilde etanol bulunmadığını nmr verileri göstermektedir. Azometin protonu, uranyumun magnetik anizotropi etkisi ile 9.25 ppm'e kaymıştır.

TGA+DTA eğrisinde 40°C'da %1.8 ağırlık kaybına tekabül eden (1H₂O) bir endotermik pik ve 144°C'de %1.9 ağırlık kaybına tekabül eden (1H₂O) ikinci bir endotermik pik görülmektedir. Bu, bir mol suyun koordinasyona girmiş olduğunu gösterir. Bunlara dayanarak LUO₂ için Şekil 4.4'deki yapı önerilmiştir.

UV spektrumunda 336 nm'deki absorpsiyon ligandın π -orbitallerinden uranyumun (5f) orbitallerine yük-transferine aittir⁽⁸⁶⁾. 202, 220, 251 ve 298 nm'dekiler liganda ait π - π^* geçişleridir.



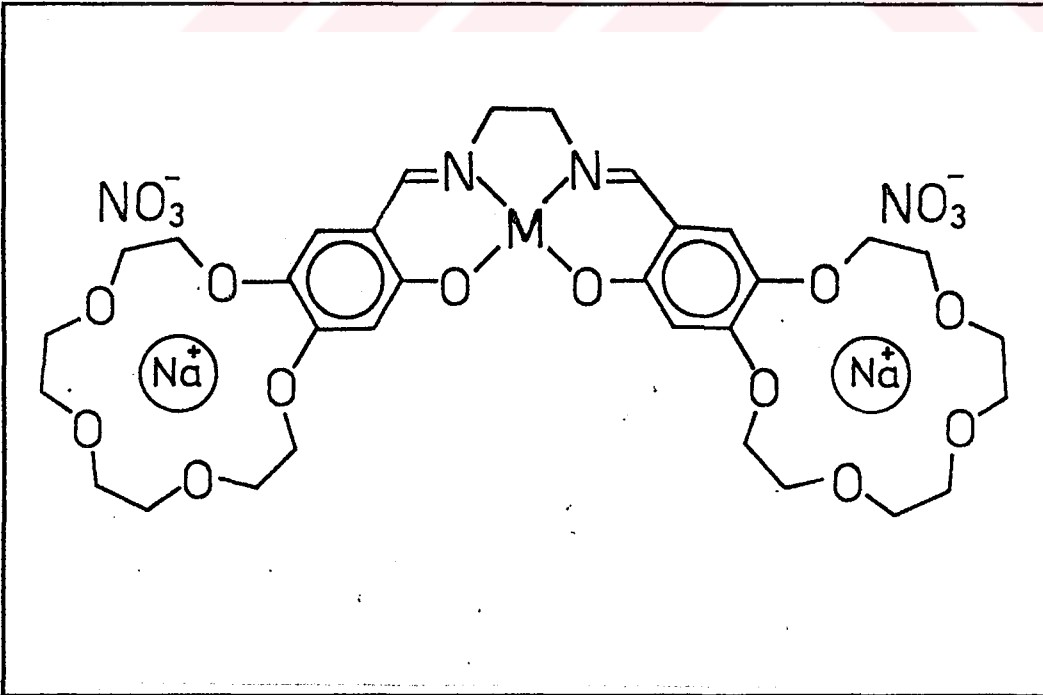
Şekil 4.4) LUO₂'nin Yapısı

4.3 SODYUM VE GEÇİŞ METALİ İÇEREN KOMPLEKSLER

Bu kompleksler, önce ligandın uygun solventte 1:2 oranında NaNO_3 ile kaynatılması, daha sonra metal asetatın ilavesiyle hazırlanmıştır. Na^+ iyonu taç eterlerin oyuna girmiştir (Şekil 4.5).

Sadece geçiş metali içeren komplekslerdekine göre renkleri biraz daha açık olan bu komplekslere ait elementel ve enstrümental analiz değerleri Ek A'daki tablolarda görülmektedir.

i.r. spektrumlarında, farklı olarak 2420 ve 1380 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyonlar NO_3^- grubuna aittir.



Şekil 4.5) Sodyum ve Geçiş Metali içeren Kompleksler

4.4 STABİLİTE SABİTLERİ

4.4.1 Ligand-Proton Stabilite Sabitleri

Şekil 3.2'den de görüleceği gibi, asitli ortamda ligand, azot atomları üzerinde proton bağlamaktadır. Bu durumda ligand ile proton arasındaki ilişkiyi şu denklemlerle ifade edebiliriz:



Bunlara ait denge sabitlerini de şu ifadelerle verebiliriz:

$$K_{A1} = \frac{[LH^-]}{[L^{2-}][H^+]} \quad (4.5)$$

$$K_{A2} = \frac{[LH_2]}{[LH^-][H^+]} \quad (4.6)$$

$$K_{A3} = \frac{[LH_3^+]}{[LH_2][H^+]} \quad (4.7)$$

$$K_{A4} = \frac{[LH_4^{2+}]}{[LH_3^+][H^+]} \quad (4.8)$$

Ligandla assosiyeye olan protonların ortalama sayısı olan \bar{n}_A şu ifadeyle verilir(72):

$$\bar{n}_A = y + \frac{(v_1 - v_2)(N^0 + E^0)}{(V^0 + v_1)[B_7^0]} \quad (4.9)$$

Bu denklemde,

y : Orijinal ligandda dissosiyeye olabilecek toplam proton sayısını,

v_1 ve v_2 : Aynı pH değerine erişmek için sırayla asit ve asit+ligand karışımına ait harcanan NaOH hacmini,

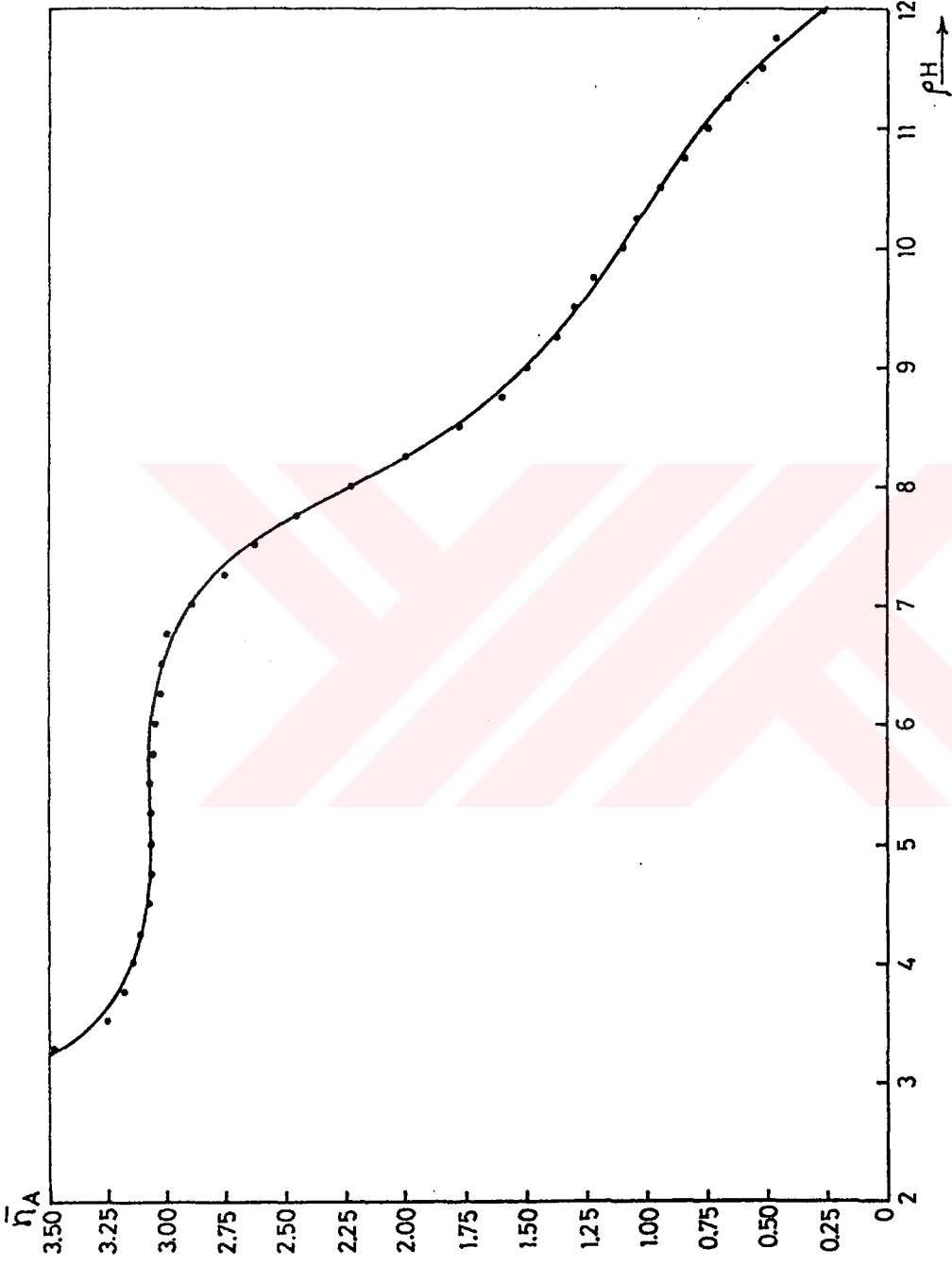
N° : Titrasyonda kullanılan NaOH normalitesini,

E° : Başlangıç serbest asit konsantrasyonunu,

V° : Karışımın başlangıç hacmini,

$[Bt^\circ]$: Ligandın başlangıç toplam konsantrasyonunu ifade eder.

Buradan hesaplanan \bar{n}_A değerleri ile tekabül ettiği pH değerleri (Tablo B.3) arasında çizilen grafiğe oluşum eğrisi denir (Şekil 4.6). Oluşum eğrisinde $\bar{n} \approx 3$ değerinin altında ve üstünde iki farklı bölge görülmektedir.



Şekil 4.6) Ligandın Protonasyon Eğrisi

$N > 3$ olan sistemlerde stabilite sabitlerinin hesaplanması basit metodlarla yapılamaz, daha karmaşık metodlar gerekir^(87,88). Oluşum eğrisinde, KA_4 diğerlerinden yeterince farklı olduğundan, ayrı bir bölge oluşturmuştur. KA_1 , KA_2 ve KA_3 birbirini etkileyecek yakınlıkta olduklarından, oluşum eğrisinin $\bar{n} < 3$ olduğu bölgede bir süreklilik görülmektedir.

Bu durumda KA_4 için yarı- \bar{n} değerinde interpolasyon metodu uygulanabilir⁽⁸⁷⁾. Buna göre Şekil 4.6'den,

$$\log K_n = pH_{n-0.5} \quad (4.10)$$

okunarak $\log KA_4 = 3.2$ değeri bulunmuştur.

Stabilite sabitlerinin hesabı, yarı- \bar{n} değerinde interpolasyon metodu ve bilgisayar programı yardımıyla ardışık yaklaşımlar metoduna⁽⁸⁷⁾ göre yapılmıştır. Bu metodda kullanılan denklem şudur:

$$\log K_n = pH_{\pi} + \log \left(\frac{\sum_{t=0}^{i=n-1} (\pi-t)\beta_t [H]^t}{\sum_{t=n}^{i=N} (t-\pi)\beta_t [H]^{t-1} / K_n} \right) \quad (4.11)$$

Elde edilen değerler Tablo B.4'de verilmiştir.

4.4.2 Metal-Ligand Stabilite Sabitleri

Metalin ligandla kademeli olarak kompleks oluşturduğunu kabul ederek (1.1)-(1.6) denklemlerini yeni bir şekilde şöyle yazabiliriz:





$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (4.15)$$

Metalle assosiyе olan ligandın ortalama sayısı \bar{n} ,

$$\bar{n} = \frac{(v_3 - v_2)(N^o + E^o)}{(V^o + v_1)\bar{n}_1[M_T^o]} \quad (4.16)$$

ifadesiyle verilir(72). Değişik pH değerlerinde hesaplanan \bar{n} değerleri Tablo B.3'de verilmiştir.

Bu \bar{n} değerlerine tekabül eden serbest ligand konsantrasyonunun logaritmasının tersi (pL) şu formüle(72) göre hesaplanmıştır:

$$pL = \log \left(\frac{\sum_{n=0}^{n-1} \beta_n^H \{1/(\text{antilog pH})\}^n}{([L_T^o] - \bar{n} \cdot [M_T^o])} \cdot \frac{V^o + v_3}{V^o} \right) \quad (4.17)$$

Bu şekilde hesaplanan pL değerlerinden (Tablo B.3) stabilite sabitlerini bulmak için yarı- \bar{n} değerinde interpolasyon(87) metoduna ve bilgisayar programı yardımıyla ardışık yaklaşımlar metoduna(87) göre hesaplamalar yapılmıştır. Bunun için şu denklemler kullanılmıştır:

$$K_1 = \frac{1}{[L]} \cdot \frac{\pi}{(1 - \pi) + (2 - \pi)K_2[L]} \quad (4.18)$$

$$K_2 = \frac{1}{[L]} \cdot \frac{\pi + (\pi - 1)K_1[L]}{(2 - \pi)K_1[L]} \quad (4.19)$$

Bu iki denklem (4.11) denkleminin $N=2$ için özel halidir.

Bu şekilde hesaplanan değerler, Tablo B.5'de verilmiştir.

Tabloların incelenmesinden görüldüğü gibi, hesaplama metodları arasında uyarlılık bulunmaktadır. Stabilité açısından $LCu > LUO_2 > LNi > LCo$ sırası görülmektedir. Bu sıra Irving-Williams sıralamasıyla⁽⁸⁹⁾ uyarlılık göstermektedir. LCo ve LNi $pH < 6$ durumunda stabil olmayıp LH_2 ve metal iyonuna dönüşmektedir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1) Pedersen tarafından bulunan Benzo[15-crown-5]'den itibaren 4 kademedeki, taşıdığı fonksiyonel gruplar sebebiyle önemli bir ara ürün olan 4'-hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5] sentezlenmiştir (Şekil 3.1). Bu sentez yolunda, taç eterlerle stabil kompleksler oluşturmaları sebebiyle metal katalizörler uygun değildir.

2) 4'-Hidroksi-5'-formilbenzo[15-crown-5]'in etilen diamin ile muamelesinden 1,2-bis(4'-hidroksi-benzo[15-crown-5]-5'-iminil)etan elde edilmiştir (Şekil 4.1). Bu ligand hem N₂O₂-donor oluşu hem de iki taç eter ünitesi taşıması sebebiyle çok değişik kompleksler oluşturmaya yatkındır. Co(II), Cu(II) ve Ni(II) ile kare düzlemsel kompleksler (Şekil 4.2), UO₂(VI) ile ise düzlem beşgen şeklinde kompleks (Şekil 4.4) vermektedir. Ayrıca Na⁺ iyonu da taç eterlerin oyuğuna girebilmektedir (Şekil 4.5).

3) Bu ligandla oluşan kobalt kompleksi (LCo), Cosalen kompleksinin benzeri olmasına rağmen, katı halde reversibil oksijen taşıyan bileşik izole edilememiştir. Bu, taç eter gruplarının sebep olduğu sterik engellerden olabilir. Uygun çözeltilerde oksijen köprülü (μ -perokso tipi) bağlanma olmaktadır (Şekil 4.3).

4) Ligand ve kompleksleri değişik organik solventlerde ve suda iyi çözünmektedirler. Bundan faydalanarak sulu çözeltilerde ligandın protonasyon stabilite sabitlerini, komplekslerin de oluşum stabilite sabitlerini hesaplamak için potansiyometrik ölçümler

yapılmıştır. Bu değerleri kullanarak iki ayrı metotla stabilite sabitleri hesaplanmış ve metotlar arasında uyum olduğu görülmüştür (Tablo B.4 ve Tablo B.5).

5) Stabilite açısından $LCu > LUO_2 > LNi > LCo$ sırası bulunmuştur. LCo ve LNi , $pH < 6$ durumunda stabil olmayıp LH_2 ve metal iyonuna dönüşmektedir (Şekil 3.2).

KAYNAKLAR

- [1] PURCELL, K. F., Kotz, J. C., Inorganic Chemistry, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 1977
- [2] BASOLO, F., Pearson, R. G., Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley, New York, 1960
- [3] BEKAROĞLU, Özer, Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972
- [4] COTTON, F. A., Wilkinson, G. Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Ed., Intersciences Publ., New York, 1972
- [5] GRIFFITH, J. S., Orgel, L. E., Ligand-Field Theory, Quart. Revs., vol.11, pp.381-393, 1957
- [6] CALVIN, M., Bailes, R. N., Wilmarth, W. K., The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. I. J. Am. Chem. Soc., vol.68, pp.2254-2256, 1946
- [7] BARKELEW, C. H., Calvin, M., The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. II. The Rates of the Oxygenation of the Solid Compounds, J. Am. Chem. Soc., vol.68, pp.2257-2262, 1946
- [8] WILMARTH, W. K., Aranoff, S., Calvin, M., The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. III. Cycling Properties and Oxygen Production, J. Am. Chem. Soc., vol.68, pp.2263-2266, 1946
- [9] CALVIN, M., Barkelew, C. H., The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. IV. Magnetic Properties, J. Am. Chem. Soc., vol.68, pp.2267-2273, 1946
- [10] HUGHES, E. W., Wilmarth, W. K., Calvin, M., The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. V. Equilibrium with the Solid Compounds, J. Am. Chem. Soc., vol.68, pp.2273-2278, 1946
- [11] HARLE, O. L., Calvin, M., The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. VI. Equilibrium in Solution, J. Am. Chem. Soc., vol.68, pp.2612-2618, 1946
- [12] BAILES, R. H., Calvin, M., The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. VII. Preparation, J. Am. Chem. Soc., vol.69, pp.1886-1893, 1947

- [13] VOGT, L. H., Faigenbaum, H. M., Wiberley, S. E., Synthetic Reversible Oxygen-carrying Chelates, Chem. Revs., vol.63, pp.269-277, 1963
- [14] BAYER, E., Schretzmann, P., Reversible Oxygenierung von Metallkomplexen, Struct. Bonding, vol.2, pp.181-250, 1967
- [15] FALLAB, S., Reactions with Molecular Oxygen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol.6, pp.496-507, 1967
- [16] FLORIANI, C., Calderazzo, F., Oxygen Adducts of Schiff's Base Complexes of Cobalt Prepared in Solution, J. Chem. Soc. (A), pp.949-953, 1969
- [17] CRUMBLISS, A. L., Basolo, F., Monomeric Oxygen Adducts of N,N'-Ethylenebis(acetyl-acetonimino)ligandcobalt(II). Preparation and Properties, J. Am. Chem. Soc., vol.92, pp.55-60, 1970
- [18] DIEMENTO, D., Hoffman, B. M., Basolo, F., Electron Spin Resonance Studies of 1:1 Cobalt-Oxygen Adducts, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp.467-468, 1970
- [19] VALENTINE, J. S., The Dioxygen Ligand in Mononuclear Group VIII Transition Metal Complexes, Chem. Revs., vol.73, pp.235-245, 1973
- [20] COSTA, G., Mestroni, G., Stefani, L., Organometallic Derivatives of Cobalt(III) Chelates of bis(Salicylaldehyde)ethylenediimine, J. Organometal. Chem., vol.7, pp.493-501, 1967
- [21] CESAROTTI, E., Gullotti, M., Pasini, A., Ugo, R., Optically Active Complexes of Schiff's Bases. Part 5. An Investigation of Some Solvent and Conformational Effects on the Equilibria Between Cobalt(II) Schiff-base Complexes and Dioxygen, J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp.757-763, 1977
- [22] NAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd Ed., John Wiley, New York, 1978
- [23] SMITH, T. D., Pilbrow, J. R., Recent Developments in the Studies of Molecular Oxygen Adducts of Cobalt(II) Compounds and Related Systems, Coord. Chem. Revs., vol.39, pp.295-383, 1981
- [24] OKUR, A.i., Bekâroğlu, Ö., The Reactions of N,N'-bis(2-Aminobenzoyl)ethylenediamine and N,N'-bis(Salicylideneiminobenzoyl)-ethylenediamine with Some Metals, Bull. Tech. Univ. Istanbul, vol.34, pp.34-47, 1981

- [25] DiKMAN, E., Sarıkahya, Y., Bekâroğlu, Ö., Reactions of Nitrous Oxide with CoSalen and New Complexes from CoSalen, Chim. Acta Turcica, vol.2, pp.90-99, 1974
- [26] ÖZKALAY, Y., Sarıkahya, Y., Sarıkahya, F., Investigation of Some Characteristics of Molecular O₂ Binding Complexes and Their Reactions in Nitrogen Oxide Atmosphere, Chim. Acta Turcica, vol.11, pp.291-299, 1983
- [27] AYMES, D. J., Paris, M. R., Mutin, J. C., Sur les Complexes du Co(II) Transporteurs d'Oxygene a l'Etat Solide. No.1. Etude Thermodynamique du Systeme 'Fluomine Solide-Oxygene Gazeux', J. Mol. Catal., vol.18, pp.315-328, 1983
- [28] AYMES, D. J., Paris, M. R., Soustelle, M., Sur les Complexes du Co(II) Transporteurs d'Oxygene a l'Etat Solide. No.2. Etude Cinetique de l'Oxygenation et de la Desoxygenation de la Fluomine, J. Mol. Catal., vol.18, pp.329-349, 1983
- [29] BOTSIVALI, M., Evans, D. F., Missen, P. H., Upton, M. W., Studies on Singlet Oxygen in Aqueous Solution. Part 2. Water-soluble Square-planar Nickel Complexes as Quenchers, J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp.1147-1149, 1985
- [30] ASHMAWY, F. M., McAuliffe, C. A., Parish, R. V., Tames, J., Water Photolysis. Part 1. The Photolysis of Coordinated Water in $[MnL(H_2O)_2][ClO_4]_2$ (L=dianion of tetradentate O₂N₂-donor Schiff bases). Model for the Manganese Site in Photosystem II of Green Plant Photosynthesis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp.1391-1397, 1985
- [31] MABAD, B., Cassoux, p., Tuchagues, J. P., Hendrickson, D. N., Manganese(II) Complexes of Polydentate Schiff Bases. 1. Synthesis, Characterization, Magnetic Properties, and Molecular Structure, Inorg. Chem. vol.25, pp.1420-1431, 1986
- [32] GÜL, A., Okur, A. i., Cihan, A., Tan, N., Bekâroğlu, Ö., Synthesis of 4',5'-bis-(Salicylideneimino)benzo[15-crown-5] and its Complexes with Uranyl(VI), Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., vol.16, pp.871-884, 1986
- [33] HERRON, N., A Cobalt Oxygen Carriers in Zeolite Y. A Molecular "Ship in a Bottle", Inorg. Chem., vol.25, pp.4714-4717, 1986

- [34] PEDERSEN, C. S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., vol.89, pp.7017-7036, 1967
- [35] CHRISTENSEN, J. J., Eatough, D. J., Izatt, R. M., The Synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Chem. Revs., vol.74, pp.351-384, 1974
- [36] VÖGTLE, F., Weber, E., Neutrale Organische Komplexliganden und ihre Alkalikomplexe. I-Kronenether, Cryptanden, Podanden, Kontakte, vol.77, pp.11-28, 1977
- [37] VÖGTLE, F., Weber, E., Elben, U., Neutrale Organische Komplexliganden und ihre Alkalikomplexe. III- Biologische Wirkungen Synthetischer und Natürlicher Ionophore, (Teil A), Kontakte, vol.78, pp.32-42, 1978
- [38] WEBER, E., Vögtle, F., Progress in Crown Ether Chemistry, Kontakte, vol.81, pp.24-36, 1981
- [39] HAINES, A. H., Hodgkisson, I., Smith, C., Benzo-15-Crown-5 Derivatives. Synthesis and Properties as Ion-extraction and Ion-transport Agents, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, pp.311-318, 1983
- [40] KIKUKAWA, K., He, G. X., Abe, A., Goto, T., Arata, R., Ikeda, T., Wada, F., Matsuda, T., New Applications of Crown Ethers. Part 6. Structural Effects of bis(Benzocrown Ether)s and Substituted Benzocrown Ethers on Solvent Extraction and Complexation of Alkali-metal Cations, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, pp.135-141, 1987
- [41] PATAI, J. (Ed.), The Chemistry of Ethers. Crown Ethers. Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues - Part 1, John Wiley, New York, 1980
- [42] HÖGBERG, J. A. G., Cram, D. J., Benzocrown Amino Ethers, J. Org. Chem., vol.40, pp.151-152, 1975
- [43] REINHOUDT, D. N., Gray, R. T., Smith, C. J., Veenstra, M. I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, vol.32, pp.1161-1169, 1976
- [44] PEDERSEN, C. J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J. Org. Chem., vol.36, pp.254-257, 1971
- [45] LOCKART, J. C., Thompson, M. E., Ligands for the Alkali Metals. Part 3. Further Examples of Nitrogen-containing "Crown" Compounds, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, pp.202-204, 1977

- [46] WESTER, N., Vögtle, F., Macrocyclische Cryptandsysteme mit Grossen, Flexiblen und Partiell Endolipophilen Hohlräumen, Chemische Berichte, vol.112, pp.3723-3727, 1979
- [47] PEDERSEN, C. J., Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers, J. Am. Chem. Soc., vol.92, pp.386-391, 1970
- [48] TRUTER, M.R., Structures of Organic Complexes with Alkali Metal Ions, Struct. Bonding, vol.16, p.71, 1973
- [49] BRIGHLI, M., Fux, P., Langrange, J., Langrange, P., Discussion on the Complexing Ability of the Uranyl Ion with Several Crown Ethers and Cryptands in Water and in Propylene Carbonate, Inorg. Chem., vol.24, pp.80-84, 1985
- [50] 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., pp.1678-1680, 1986
- [51] FRENSDORFF, H. K., Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent Cations, J. Am. Chem. Soc., vol.93, pp.600-606, 1971
- [52] HYDE, E. M., Shaw, B. L., Sheperd, I., Complexes of Platinum Metals with Crown Ethers Containing Tertiary Phosphine-substituted Benzo Groups, J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp.1696-1705, 1978
- [53] ODEL, K. J., Hyde, E. M., Shaw, B. L., Sheperd, I., Transition Metal-Carbon Bonds. XLIV. Organo-Transition Metal Complexes Containing Crown Ether Groups, J. Organometal. Chem., vol.168, pp.103-114, 1979
- [54] SHAW, B. L., Sheperd, I., Complexes of Palladium and Platinum with Substituted Benzo[15-crown-5] Ethers Containing Nitrogen-donor Ligand Atoms, J. Chem. Soc., Dalton Trans., p.1634, 1979
- [55] THANABAL, V., Krishnan, V., Synthesis of Azo Coupled Crown Ethers Containing Transition Metal and Other Chromophoric Environments and Their Ion Complexation Properties, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem., vol.11, p.659, 1981

- [56] GÜL, A., Bekâroğlu, Ö., Syntheses of N,N'-bis-(4'-Benzo[15-crown-5])diaminoglioksim and its Complexes with Copper(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II), and Uranyl(VI), J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp.2537-2541, 1983
- [57] KARADENİZ, K., Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Four New Macrocyclic vic-Dioximes, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem., vol.13, pp.1029-1045, 1983
- [58] BANK, C., Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of 2,3-bis(Hydroxyimino)-1,4,7,10-tetraaza(5,6)-(11,12)dibenzocyclo-dodeca-5,11-diene, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem., vol.13, pp.1047-1058, 1983
- [59] KORAY, A. R., Ahsen, V., Bekâroğlu, Ö., Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 932-933, 1986
- [60] GÜL, A., Okur, A. i., Can, Ş., Bekâroğlu, Ö., A Simple Synthesis of 2,2'-Azobis-([15-crown-5]eno[g]quinoxaline), Chem. Berichte, vol.119, pp.3810-3812, 1986
- [61] AHSEN, V., Yilmazer, E., Gül, A., Bekâroğlu, Ö., Preparation of a Novel Polymeric Copper Phthalocyanine Containing Crown Ether Moieties and its Alkali Metal Binding Property, Macromol. Chem., Rapid Commun., vol.8, pp.243-246, 1987
- [62] AHSEN, V., Gökçeli, F., Bekâroğlu, Ö., Synthesis of S,S'-bis(4'-Benzo[15-crown-5])dithio-glioxime and its Complexes with Cu(II), Co(II), Pd(II), Pt(II), and Pt(IV), J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp.1827-1831, 1987
- [63] SIRLIN, C., Basio, L., Simon, J., Ahsen, V., Yilmazer, E., Bekâroğlu, Ö., Ion Channel Containing Mesophases. Structural Characteristics of Condensed Phases of Crown-ether-substituted Phthalocyanines, Chem. Phys. Letters, vol.139, pp.362-364, 1987
- [64] FIESER, L. F., Fieser, M., Reagents for Organic Synthesis, John Wiley, 1967
- [65] GARDNER, P. D., Organic Peracid Oxidation of Some Enol Esters Involving Rearrangement, J. Am. Chem. Soc., vol.78, pp.3421-3424, 1956

- [66] WADA, F., Arata, R., Goto, T., Kikukawa, K., Matsuda, T., New Application of Crown Ethers. III. Synthesis of 4'-Hydroxybenzo- crown Ethers and Their bis(Benzocrown Ether)s Linked by Poly(oxyethylene) Chain, Bull. Chem. Soc. Jpn., vol.53, pp.2061-2063, 1980
- [67] GREENSPAN, F. P., The Convenient Preparation of Per-acids, J. Am. Chem. Soc., vol.68, p.907, 1946
- [68] GREENSPAN, F. P., MacKellar, D. G.,/Analysis of Aliphatic Peracids, Anal. Chem., vol.20, pp.1061-1063, 1948
- [69] VOGEL, A. I., Practical Organic Chemistry, 3rd Ed., Longman Group, London, 1972
- [70] SMITH, W. E., Formylation of Aromatic Compound with Hexamethylenetetramine and Trifluoroacetic Acid, J. Org. Chem., vol.37, pp.3972-3973, 1972
- [71] HOLTZCLAW, H. F., (Ed.), Inorganic Syntheses, vol.VIII, McGraw-Hill, New York, 1966
- [72] BANERJEE, A., Dey, A. K., Metal Chelats of Uranium(VI) and Thorium(IV) with Disodium-1;8-dihydroxy-naphthalene-3,6-disulphonate. A Potantiometric Study, J. Inorg. Nucl. Chem., vol.30, pp.995-1003, 1968
- [73] WADA, F., Matsuda, T., Benzo-15-Crown-5-Aluminium Chloride Complexes of Unusual Stability, Bull. Chem. Soc. Jpn., vol.53, pp.421-423, 1980
- [74] MARCH, J., Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., McGraw-Hill, 1983
- [75] OLAH, G. A., Ohannesian, L., Arvanaghi, M., Formylating Agents, Chem. Revs., vol.87, pp 671-686, 1987
- [76] WADA, F., Hirayama, H., Namiki, H., Kikukawa, K., Matsuda, T., New Applications of Crown Ethers. II. Synthesis of 4'-Formyl benzocrown Ethers, Bull. Chem. Soc. Jpn., vol.53, pp. 1473-1474, 1980
- [77] PATAI, S., (Ed.), The Chemistry of the Carbonyl Group, John Wiley, New York, p.15, 1966
- [78] PATAI, S., (Ed.) The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond, John Wiley, New York, p.166, 1970
- [79] BALCI, M., Nükleer Magnetik Resonans, istanbul, 1986

- [80] TOPALOĞLU, I., Soykan S., Özkalay Y., Salen ve Cosalen Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi, Spektroskopi Dergisi, cilt. VI, s.25-33, 1985
- [81] COMYNS, A.E., The Coordination Chemistry of the Actinides, Chem. Revs., vol.60 pp.115-146, 1960
- [82] BANDOLI, G., Cattalini, L., Clemente, D.A., Vidali, M., Vigato, P. A., Aquoglyoxal-(2-hydroxyanil)₂UO₂, J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.344, 1972
- [83] BANDOLI, G., Clemente, D.A., Croatto, U., Vidali, M., Vigato, P. A., Preparation and Crystal and Molecular Structure of [NN'-o-Phenylene-bis(salicylideneiminato)UO₂(EtOH)], J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp.1330-1331, 1971
- [84] BANDOLI, G., Clemente, D.A., Croatto, U., Vidali, M., Vigato, P. A., Crystal and Molecular Structure of [NN'-Ethylenebis(salicylideneiminato)(methanol)dioxouranium], J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp.2331-2335, 1973
- [85] KIM, B., Miyake, C., Imoto, S., Uranyl Complexes with Bis(β-Diketone)diimine, J. Inorg. Nucl. Chem., vol.37, pp.963-969, 1975
- [86] VIDALI, M., Vigato, P. A., Casellato, U., Mixed Uranyl Complexes Containing Multidentate Schiff Bases, J. Inorg. Nucl. Chem., vol.37, pp.955-961, 1975
- [87] IRVING, H., Rossotti, H. S., Methods for Computing Successive Stability Constants from Experimental Formation Curves, J. Chem. Soc., pp.3397-3405, 1953
- [88] INCZEDY, J., Analytical Application of Complex Equilibria, John Wiley, 1976
- [89] RITCEY, G. M., Ashbrook, A. W., Solvent Extraction. Part 1, Elsevier, Amsterdam, 1984.

EKLER

EK A Ligand ve komplekslerin elementel ve enstrümental analizlerine ait tablolar

EK B Ligand ve komplekslerin stabilite sabitleri hesabı ile ilgili tablolar

Tablo A.1 Ligand ve komplekslerin elementel analizleri
(Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.)

Bileşik	Renk	Verim					Analiz(%)				
		%	C	H	N	M	Na				
SA	Beyaz	64	57.46 (57.69)	6.61 (6.41)	-	-	-				
LH ₂ .4H ₂ O	Parlak sarı	86	53.20 (53.33)	6.94 (7.22)	3.69 (3.89)	-	-				
LCo.3H ₂ O	Bordo rengi	79	50.68 (50.59)	6.04 (6.32)	3.42 (3.69)	7.61 (7.77)	-				
[(LCo)2O2(DMSO)2]	Kahve- rengi	92	51.26 (51.06)	5.68 (6.01)	3.52 (3.50)	7.45 (7.38)	-				
LCu.H ₂ O	Koyu- kahve.	75	52.36 (52.78)	6.20 (6.05)	4.02 (3.85)	8.85 (8.73)	-				
LNi.3H ₂ O	Kahve- rengi	70	50.22 (50.59)	6.12 (6.32)	3.50 (3.69)	7.93 (7.77)	-				
LUO ₂ .2H ₂ O	Kırmızı	87	40.55 (40.34)	4.51 (4.83)	3.14 (2.94)	24.87 (25.00)	-				
LCo.2NaNO ₃ .4H ₂ O	Koyu kırmızı	65	40.33 (40.55)	5.08 (5.28)	5.73 (5.91)	6.31 (6.23)	4.72 (4.86)				
LCu.2NaNO ₃ .4H ₂ O	Yeşil- kahve.	68	40.53 (40.35)	5.45 (5.25)	5.64 (5.88)	6.53 (6.67)	4.76 (4.83)				
LNi.2NaNO ₃ .2H ₂ O	Sarı- kahve.	61	42.57 (42.15)	5.34 (5.05)	6.07 (6.15)	6.61 (6.47)	4.91 (5.05)				
LUO ₂ .2NaNO ₃ .3H ₂ O	Portakal kırmızı	80	33.17 (33.68)	4.10 (4.21)	4.66 (4.91)	21.02 (20.88)	4.11 (4.04)				

Tablo A.2 Ligand ve Komplekslerin karakteristik i.r. bandları (cm⁻¹)
(KBr tablet)

Bileşik	$\nu_{(H_2O)}$	$\nu_{(CH)_grup}$	$\nu_{(NO_2)}$	$\nu_{(C-N)}$	$\nu_{(NO_2)}$	$\nu_{(M-O-C)}$	$\nu_{(C-O-C)}$	Diğer
Benzo[15-crown-5]	3445	2940, 2860				1290-1225	1125-1040	
4'-Asetil- benzo[15-crown-5]	3410	2950, 2870				1290-1210	1130-1045	$\nu_{(C=O)}$
4'-Asetoksi- benzo[15-crown-5]	3410	2940, 2860				1290-1205	1130-1040	$\nu_{(C=O)}$
4'-Hidroksi- benzo[15-crown-5]	3440	2940, 2860				1300-1240	1120-1030	$\nu_{(O-H)}$
SA	3420	2910, 2860				1280-1230	1130-1040	$\nu_{(C=O)}$
LH ₂ .4H ₂ O	3420	2920, 2860		1625		1300-1225	1125-1040	
LCo.3H ₂ O	3440	2920, 2870		1610		1280-1230	1130-1060	
LCu.H ₂ O	3420	2900, 2860		1610		1290-1220	1155-1050	
LNi.3H ₂ O	3440	2910, 2860		1610		1290-1230	1130-1050	
LUO ₂ .2H ₂ O	3420	2910, 2860		1610		1290-1225	1125-1050	$\nu_{(O-U-O)}$
LCo.2.NaNO ₃ .4H ₂ O	3420	2910, 2860	2420	1610	1380	1290-1225	1130-1060	
LCu.2NaNO ₃ .4H ₂ O	3420	2920, 2860	2420	1610	1380	1290-1225	1120-1050	
LNi.2NaNO ₃ .2H ₂ O	3420	2910, 2860	2420	1610	1380	1290-1230	1130-1050	
LUO ₂ .2NaNO ₃ .3H ₂ O	3420	2910, 2860	2420	1610	1380	1290-1225	1120-1050	$\nu_{(O-U-O)}$

Tablo A.3 Ligand ve komplekslerin ^1H -nmr spektrumu verileri

Bileşik	-OH ^b	H-C=O	H-C=N	Harom	Halif	H-OH
4'-Hidroksi- benzo[15-crown-5]	9.01(1H, s)			6.7 (1H, d) 6.37(1H, s) 6.2 (1H, d)	3.99-3.60(16H, m)	3.36(6H, s)
SA	10.78(1H, s)	9.95(1H, s)		7.16(1H, s) 6.51(1H, s)	4.11-3.63(16H, m)	
LH ₂ .4H ₂ O	13.45(1H, s)		8.12(1H, s)	6.70(1H, s) 6.40(1H, s)	4.13-3.66(18H, m)	3.38(4H, s)
LN1.3H ₂ O			7.61(1H, s)	6.75(1H, s) 6.20(1H, s)	3.97-3.60(18H, m)	3.33(3H, s)
LUO ₂ .2H ₂ O			9.25(1H, s)	7.14(1H, s) 6.48(1H, s)	4.39-3.64(18H, m)	3.36(2H, s)
LN1.2NaNO ₃ .2H ₂ O			7.62(1H, s)	6.76(1H, s) 6.21(1H, s)	3.97-3.60(18H, m)	3.33(2H, s)
LUO ₂ .2NaNO ₃ .3H ₂ O			9.27(1H, s)	7.18(1H, s) 6.50(1H, s)	4.40-3.64(18H, m)	3.35(3H, s)

a SiMe₄'e göre kimyasal kaymalar (δ) ppm olarak verilmiştir.

(30°C, solvent: CDCl₃), s=singlet, m=multiplet

b D₂O ilavesiyle kaybolur.

Tablo A.4 Ligand ve komplekslerin ^{13}C -nmr spektrumu verileri a, b

Bileşik	C7	C4	C5	C1	C6	C2	C3	CH ₂ -O	CH ₂ -N
SA	193.90	159.69	157.76	142.36	117.37	113.01	100.75	71.01-68.37	
LH ₂ .4H ₂ O	165.25	159.20	154.20	141.66	116.83	110.69	101.73	71.03-68.40	59.39
	(166.37) (163.22)	(159.39)	(154.20)	(141.66)	(118.92) (115.81)	(110.69)	(103.12) (99.96)	(73.61-65.15)	(61.35) (58.55) (55.81)
LN1.3H ₂ O	162.60	159.53	157.89	139.88	116.30	111.95	103.96	71.08-67.70	58.27
	(162.60)	(161.05)	(157.89)	(139.88)	(117.72) (114.66)	(111.92)	(105.38) (102.23)	(73.62-64.75)	(55.39)
LUO ₂ .2H ₂ O	166.99	166.23	156.00	139.75	119.52	115.09	104.08	70.32-67.80	63.88

a SiMe₄'e göre kimyasal kaymalar (δ) ppm olarak verilmiştir.

(30°C, solvent: CDCl₃)

b Parantez içindeki değerler ^1H ile etkileşmiş kimyasal kaymaları gösterir.

Tablo B.1 Potansiyometrik Titrasyon Verileri
(Asit, Ligand ve Kompleksler)

0.1 N NaOH ml	Titr. A pH	Titr. B pH	Titr. C pH	Titr. D pH	Titr. E pH	Titr. F pH
0.00	2.82	3.19	3.13	2.87	3.09	3.10
1.00	2.96	3.35	3.28	2.98	3.24	3.26
1.20		3.39	3.30	2.99	3.29	3.32
1.40		3.44	3.35	3.01	3.35	3.37
1.60	3.03	3.50	3.42	3.04	3.40	3.43
1.80		3.58	3.48	3.08	3.47	3.49
2.00	3.10	3.69	3.54	3.10	3.56	3.59
2.20		3.77	3.64	3.12	3.65	3.67
2.40		3.89	3.74	3.15	3.80	3.77
2.60	3.20	4.10	3.92	3.20	3.95	3.93
2.80		4.51	4.12	3.25	4.25	4.08
3.00	3.24	5.51	4.65	3.29	4.80	4.31
3.20	3.29	6.72	5.73	3.33	5.92	4.49
3.40	3.33	7.03	6.41	3.38	6.23	4.72
3.60	3.40	7.29	6.63	3.45	6.46	4.87
3.80	3.46	7.45	6.77	3.52	6.57	5.08
4.00	3.56	7.62	6.96	3.61	6.71	5.20
4.20	3.64	7.77	7.08	3.70	6.80	5.40
4.40	3.79	7.88	7.22	3.84	6.92	5.57
4.60	3.95	8.02	7.34	4.06	7.02	5.85
4.80	4.30	8.15	7.43	4.32	7.10	6.05
5.00	6.32	8.28	7.51	4.85	7.22	6.30

Tablo B.1 (Devamı)

5.20	10.16	8.40	7.61	5.18	7.32	6.50
5.40	10.74	8.51	7.68	5.43	7.40	6.70
5.60	10.97	8.69	7.79	5.73	7.55	6.92
5.80	11.16	8.88	7.87	6.01	7.64	7.10
6.00	11.31	9.10	7.97	6.22	7.71	7.30
6.20		9.40	8.07	6.55	7.80	7.47
6.40		9.70	8.16	6.86	7.93	7.66
6.60		10.06	8.28	7.32	8.05	7.81
6.80		10.33	8.38	7.63	8.15	7.97
7.00	11.57	10.54	8.52	7.95	8.29	8.11
7.20		10.70	8.66	8.15	8.41	8.29
7.40		10.86	8.79	8.43	8.58	8.43
7.60		10.98	8.98	8.74	8.78	8.63
7.80		11.09	9.23	9.08	9.01	8.78
8.00	11.78	11.18	9.57	9.73	9.31	8.99
8.20			9.96	10.25	9.88	9.14
8.40			10.30	10.57	10.36	9.30
8.60			10.50	10.80	10.64	9.51
8.80			10.69	10.97	10.90	9.68
9.00	11.91	11.51	10.83	11.09	11.07	9.85
9.20			10.99	11.20	11.19	10.12
9.40			11.11	11.30	11.27	10.30
9.60			11.20	11.36	11.35	10.53
9.80			11.30	11.43	11.42	10.69
10.00	12.01	11.71	11.40	11.48	11.47	10.87

Tablo B.2 Belli pH değerleri için harcanan NaOH çözeltisi hacimleri

pH	v_1	v_2	v_{31Co}	v_{31Cu}	v_{31Mn}	v_{31UO_2}
3.25	3.20	0.65	1.10	2.80	0.80	1.00
3.50	3.75	1.60	1.75	3.80	1.90	1.80
3.75	4.20	2.15	2.30	4.30	2.35	2.30
4.00	4.50	2.50	2.60	4.60	2.65	2.70
4.25	4.70	2.75	2.80	4.80	2.85	2.95
4.50	4.80	2.90	2.90	4.90	2.95	3.20
4.75	4.85	2.95	3.00	5.00	3.00	3.45
5.00	4.90	3.00	3.05	5.10	3.00	3.80
5.25	4.90	3.00	3.05	5.30	3.05	4.05
5.50	4.90	3.00	3.10	5.45	3.10	4.30
5.75	4.90	3.05	3.15	5.65	3.20	4.55
6.00	4.90	3.05	3.20	5.80	3.30	4.80
6.25	4.90	3.10	3.30	6.00	3.50	5.05
6.50	4.95	3.15	3.45	6.15	3.75	5.20
6.75	4.95	3.20	3.70	6.30	4.10	5.45
7.00	4.95	3.40	4.00	6.45	4.55	5.70
7.25	4.95	3.65	4.40	6.60	5.05	5.95
7.50	5.00	3.90	4.85	6.75	5.60	6.25
7.75	5.00	4.20	5.35	6.90	6.10	6.60

Tablo B.2 (Devamı)

8.00	5.00	4.60	5.95	7.10	6.55	6.90
8.25	5.00	5.00	6.45	7.30	7.00	7.20
8.50	5.00	5.40	6.90	7.45	7.35	7.50
8.75	5.00	5.70	7.20	7.65	7.60	7.80
9.00	5.00	5.90	7.50	7.75	7.80	8.10
9.25	5.00	6.10	7.70	7.85	7.95	8.35
9.50	5.00	6.25	7.90	7.95	8.10	8.65
9.75	5.05	6.40	8.05	8.00	8.20	8.85
10.00	5.05	6.60	8.20	8.10	8.25	9.10
10.25	5.10	6.75	8.35	8.20	8.35	9.35
10.50	5.15	7.00	8.60	8.35	8.45	9.65
10.75	5.30	7.30	8.85	8.55	8.65	9.95
11.00	5.50	7.70	9.20	8.85	8.95	10.35
11.25	5.85	8.20	9.60	9.30	9.35	10.85
11.50	6.40	9.00	9.90	10.00	10.05	11.50

Tablo B.3 Belli pH değerleri için hesaplanan \bar{x}_A , \bar{x} ve pL değerleri

pH	LH ₂	LCo		LCu		LNi		LUO ₂	
	\bar{x}_A	pL	\bar{x}	pL	\bar{x}	pL	\bar{x}	pL	\bar{x}
3.25	3.48	21.83	0.13	21.99	0.63	21.80	0.04	21.82	0.10
3.50	3.24	20.96	0.05	21.16	0.69	20.97	0.09	20.96	0.06
3.75	3.18	20.13	0.05	20.34	0.68	20.14	0.06	20.14	0.05
4.00	3.15	19.33	0.03	19.54	0.67	19.34	0.05	19.35	0.06
4.25	3.12	18.56	0.02	18.76	0.66	18.56	0.03	18.57	0.06
4.50	3.09	17.79	0.00	17.99	0.65	17.79	0.02	17.81	0.10
4.75	3.09	17.04	0.02	17.23	0.66	17.04	0.02	17.07	0.16
5.00	3.09	16.28	0.02	16.49	0.68	16.24	0.00	16.34	0.26
5.25	3.09	15.53	0.02	15.77	0.75	15.53	0.02	15.62	0.34
5.50	3.09	14.78	0.03	15.03	0.79	14.78	0.03	14.89	0.42
5.75	3.06	14.03	0.03	14.31	0.85	14.04	0.05	14.17	0.49
6.00	3.06	13.29	0.05	13.59	0.90	13.30	0.08	13.45	0.57
6.25	3.03	12.55	0.07	12.88	0.96	12.57	0.13	12.73	0.64
6.50	3.03	11.83	0.10	12.16	0.99	11.85	0.20	12.01	0.68
6.75	3.00	11.12	0.17	11.46	1.03	11.16	0.30	11.32	0.75
7.00	2.89	10.42	0.21	10.77	1.06	10.48	0.40	10.63	0.80
7.25	2.74	9.75	0.27	10.09	1.08	9.83	0.51	9.96	0.84
7.50	2.63	9.12	0.36	9.44	1.08	9.22	0.65	9.33	0.89
7.75	2.46	8.54	0.47	8.83	1.10	8.66	0.77	8.76	0.98

Tablo B.3 (Devamı)

8.00	2.23	8.01	0.61	8.27	1.12	8.13	0.88	8.21	1.03
8.25	2.00	7.51	0.73	7.74	1.15	7.64	1.00	7.71	1.10
8.50	1.77	7.05	0.85	7.23	1.16	7.19	1.10	7.25	1.19
8.75	1.60	6.60	0.94	6.79	1.22	6.76	1.19	6.87	1.31
9.00	1.49	6.23	1.08	6.35	1.25	6.38	1.28	6.62	1.48
9.25	1.37	5.86	1.17	5.95	1.28	6.02	1.35	6.19	1.64
9.50	1.29	5.56	1.28	5.60	1.32	5.74	1.44	-	1.87
9.75	1.23	5.27	1.34	5.23	1.30	5.42	1.46		
10.00	1.11	5.06	1.43	4.96	1.35	5.13	1.48		
10.25	1.06	4.89	1.51	4.69	1.37	4.89	1.51		
10.50	0.94	5.21	1.69	4.48	1.43	4.65	1.53		
10.75	0.86	-	1.80	4.24	1.45	4.44	1.56		
11.00	0.75			4.12	1.53	4.51	1.66		
11.25	0.67			4.13	1.63	4.61	1.71		
11.50	0.53			-	1.85	-	1.94		

Tablo B.4. Ligandın Protonasyon sabitleri
($\mu=0.1$ M KCl, 25°C)

Metod	log KA1	log KA2	log KA3	log KA4	log β_4
Yarı- α değerinde interpolasyon	11.6	9.0	7.7	3.2	31.5
Ardışık yaklaşımlar	11.45	9.46	7.60	3.20	31.71

Tablo B.5. Komplekslerin Oluşum Sabitleri
($\mu=0.1$ M KCl, 25°C)

Metod		LCo	LCu	LNi	LUO ₂
Yarı- α değerinde interpolasyon	log K ₁	8.4	18.5	9.9	14.2
	log K ₂	4.9	4.5	5.2	6.4
	log β_2	13.3	23.0	15.1	20.6
Ardışık yaklaşımlar	log K ₁	8.93	17.56	10.39	13.59
	log K ₂	5.05	5.19	5.34	6.60
	log β_2	13.98	22.75	15.73	20.19

.OZGEÇMİŞ

Şevket CAN, 1955 yılında Denizliye bağlı Çameli ilçesi Kolak köyünde doğdu. Köyünde Gayret ilkokulunu 1965 yılında, Isparta Ş.A.İ.K. Lisesini 1972 yılında bitirdi. İ. Ü. Kimya Fakültesinden Kimya Yüksek Mühendisi olarak 1978 yılında mezun oldu. Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Nükleer Yakıt Teknolojisi Bölümünde 1.8.1979 tarihinde başladığı görevini halen sürdürmektedir. Askerliğini 1981 yılında 4 aylık kısa dönem olarak yapmıştır. İngilizce bilmektedir.