

29491

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

TAÇ ETER GRUBU TAŞIYAN (KARIŞIK) AZOT-OKSİGEN DONORLÜ YENİ MAKROSİKLIK
LİGANTLARIN SENTEZİ ve KOMPLEKS OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Yüksek Lisans (Kimya)"

Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 28.5.1993

Tezin Sözlü Savunma Tarihi: 8.7.1993

Tezin Danışmanı: Doç.Dr. Yaşar GÖK

Jüri Üyesi: Prof.Dr.Mustafa ÖZDEMİR

Jüri Üyesi: Doç.Dr.H.Basri ŞENTÜRK

Enstitü Müdürü: Prof.Dr. Temel SAVAŞKAN

HAZİRAN-1993

TRABZON

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında yapılmıştır.

Yaptığım bu çalışmada, tez konusunu belirleyen ve planlayan, çalışma süresince her türlü yardımını esirgemeyen tez danışmanım saygıdeğer hocam, Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı Doç.Dr. Yaşar GÖK'e , Elementel Analizler konusundaki yardımlarından dolayı Doç.Dr. Hamide ERTEPİNAR'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm, sentezlenen yeni maddelerin IR spektrumlarını alan ve tezin yazılmasına yardımcı olan sayın Arş.Gör. Salih Zeki YILDIZ'a da en içten teşekkürlerimi sunarım.

HAZİRAN 1993

İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Not: Bu çalışmanın bir kısmı "Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry". (USA) dergisine yayın olarak gönderilmiştir.

ÖZET

3,4;9,10-Dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5)-1,12-diaza-5,8-dioksasiklotetradekan [L₂]'nin sentezi için 3,4;9,10-Dibenzo-13,14-benzo(15-crown-5) 1,12-diaza-5,8-dioksasiklotetradekan-1,11-dien [L₁] kullanılmıştır. Bu madde ise 1,4-Bis (2'-formilfenil)-1,4-dioksabutan'ın 4',5'-Diaminobenzo (15-crown-5) ile muamelesinden elde edilmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metallерinin N₂O₂ donör setlerini içeren L₁ ve L₂ makrosikliklerinin reaksiyonları incelendi. Fiziksel ölçümler sonucunda bu halkaların tümünün adı geçen geçiş metalleri ile 1:1 oranında kompleks oluşturduğu görüldü. Yeni makrosikliklerin yapısı ve geçiş metalleri ile verdikleri kompleksler Elementel Analiz, ¹H, ¹³C-NMR, IR, UV-VIS ve Kütle Spektrofotometresi ile açıklanmıştır.

SUMMARY

3,4:9,10-Dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5) -1,12-diaza-5,8-dioxacyclo-tetradecane [L₂] has been synthesized from 3,4:9,10-dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5)-1,12-diaza-5,8-dioxacyclotetradecane-1,11-diene [L₁] which was synthesized by treating 1,4-bis (2'-fomylphenyl)-1,4-dioxabutane with 4',5'-diaminobenzo (15-crown-5). The interaction of Cu(II), Ni(II) and Co(II) with two macrocycles L₁ and L₂, each containing N₂O₂ donor set, has been investigated. Physical measurements indicate that all of these rings form 1:1 complexes mentioned transition metal ions. The structure of new macrocycles and their transition metal complexes are propased to elemental analysis, ¹H, ¹³C-NMR, IR, UV-VIS and Mass spectromety.

ÖNSÖZ.....	I
ÖZET.....	II
SUMMARY.....	III
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Makrosiklik ve Şelat Halkaları.....	6
2.2. Makrosiklik Kavite Büyüklüğüne Etki Eden Faktörler.....	6
2.3. Diğer Faktörler.....	10
3. MAKROSİKLIK SİSTEMLERDE DOYMAMIŞLIK.....	13
3.1. Doymamışlığın Sonuçları.....	13
3.2. Doymamışlık ve Nadir Bulunan Koordinasyon Geometrilere.....	15
3.3. Değişik Makrosiklik Sistemler.....	16
3.3.1. Donör Olarak As, N, S, P İçeren Halka Sistemleri.....	16
3.3.2. Tüm N Donör Sistemleri.....	17
3.3.3. Diğer Donör Sistemleri.....	21
4. DENEYSEL KISIM.....	25
4.1. Kullanılan Aletler.....	25
4.2. Ligantların Sentezi.....	26
4.2.1. 1,4-Bis (2'-formilfenil)-1,4-dioksabutan Sentezi.....	26
4.2.2. 4',5'-Diaminobenzo (15-crown-5) Sentezi.....	26
4.2.3. 3,4:9,10-Dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5)-1,12-diaza-5,8- dioksasiklotetradekan-1,11-dien Sentezi.....	27
4.2.4. 3,4:9,10-Dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5)-1,12-diaza-5,8- dioksasiklotetradekan Sentezi.....	28
4.3. Komplekslerin Sentezi.....	29
4.3.1. [NiL(ClO ₄) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	29
4.3.2. [CuL(ClO ₄) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	30
4.3.3. [CoL(SCN) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	31
4.3.4. [NiL(SCN) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	32

4.3.5. [CuLH ₂ (ClO ₄) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	33
4.3.6. [CuLH ₂ Cl ₂] Kompleksinin Sentezi.....	33
4.3.7. [NiLH ₂]Cl ₂ Kompleksinin Sentezi.....	34
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	36
6. KAYNAKLAR.....	39
7. EKLER.....	44
7.1. Tablo 1.....	45
özGEÇMİŞ.....	46



1. GİRİŞ

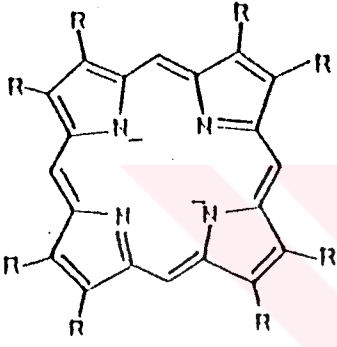
Makrosiklik ligandların metal-iyon kimyasının anlaşılabilmesi bazı biyokimyasal alanlarda önem kazanmaktadır. Makrosiklik ligandlar, ortaklanmış yada siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren çok dişli ligandlardır. Genellikle, makrosiklik ligandlar üç donör atom içerirler ve makrosiklik halka minimum dokuz atomdan meydana gelir. Makrosiklik ligantların metal-iyon kimyası, günümüzde inorganik kimyanın büyük bir kolunu oluşturmakta ve bu alandaki ilginç gelişmeler artan bir yoğunlukla devam etmektedir.

Doğal olanlar kadar sentetik makrosikliklerin büyük bir kısmı hakkında da ileri derecede çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar siklik ligand komplekslerinin bazı müstesna özelliklerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bilhassa makrosiklik kompleks oluşumunun spektral, elektrokimyasal, yapısal, kinetik ve termodinamik özellikleri üzerinde dikkate değer çalışmalar yapılmıştır.

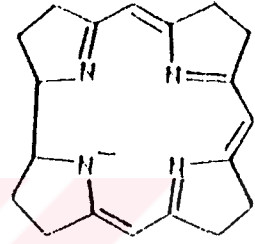
Makrosiklik ligand komplekslerini içeren bazı temel biyolojik sistemler mevcuttur. Böyle sistemlerin önemi fotosentez mekanizmasında yada memelilerde ve diğer solunum sistemlerindeki oksijen taşınması olaylarında ortaya çıkar. Aynı zamanda, bu sistemlerin metal-iyon kimyasının araştırılması içinde bir motivasyon sağlar. Sentetik makrosikliklerin, biyolojik sistemler için model olarak kullanılabilmesi bu araştırmalara hız kazandırmıştır.

Siklik ligandlar sayesinde kinetik ve termodinamik kararlılıkları artmış olan bu önemli komplekslerin doğal makrosiklik türevleri için geçerli sebepler vardır. Metal iyonu her biyolojik sistemde olduğu gibi, metalleştirmeyi önleyici reaksiyonlar tarafından makrosiklik yapının kavitesinde kuvvetle tutulur.

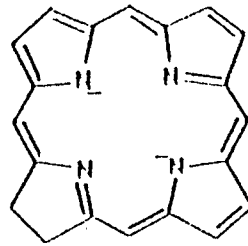
B₁₂ vitamininin korrin halkası ile birlikte (Şekil 1.1) klorofilde bulunan magnezyum kompleksi (Şekil 1.2), daha önceden bahsedilen klorin ve demir içeren kan proteinlerinin porfirin halkası üzerinde (Şekil 1.3) uzun yıllardan beri çalışmalar yapılmaktadır.



Şekil 1.1
B₁₂ Vitamini

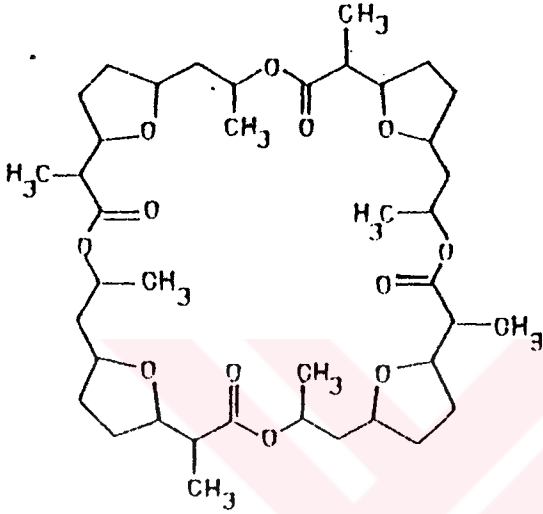


Şekil 1.2
Magnezyum Kompleksi

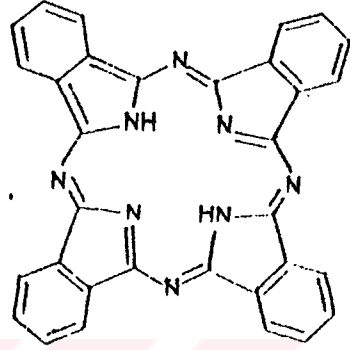


Şekil 1.3
Porfirin Halkası

Bununla beraber konjuge sistemlerdeki gibi, tabiatta oldukça farklı yapıda birkaç siklik organik ligand da mevcuttur. Seçici olarak potasyumu bağlayan antibiyotik nonaktin (Şekil 1.4) en son gruba bir örnektir. Bu antibiyotik potasyum iyonunun hücre zarı ve suni yağ fazlarından geçmesini sağlar.



Şekil 1.4
Antibiyotik Nonaktin



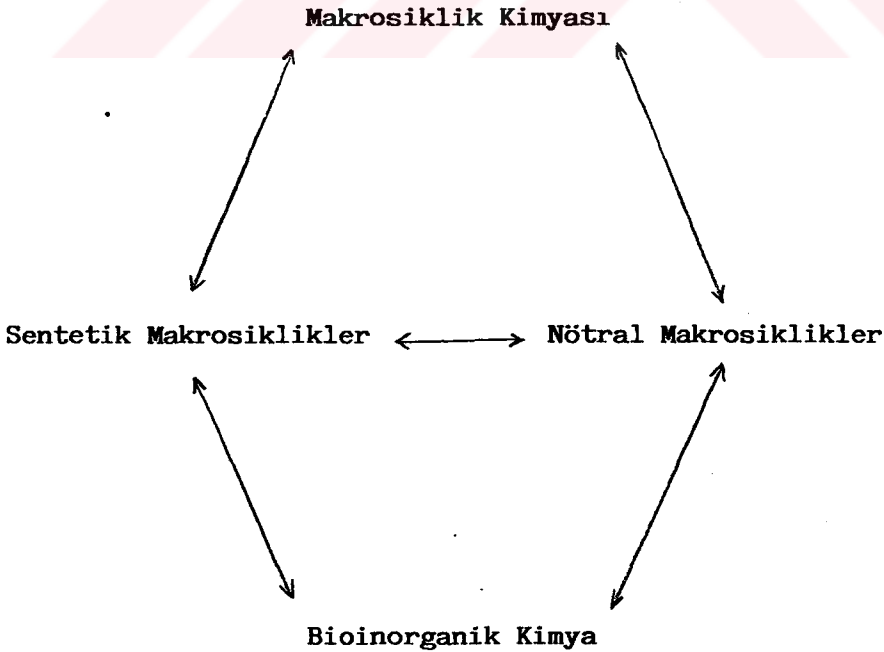
Şekil 1.5
Ftalosyanin

1960 yılına kadar, sentetik siklik ligant kategorilerinden sadece biri iyi araştırılmıştı. Bunlar, yüksek konjugasyonlu ftalosyaninlerdi. Ftalosyanin (Şekil 1.5) ve onun türevleri doğal porfirin sistemlerine benzeyen, sağlam bir yapı içerirler. Ftalosyanin ligandlarının geniş metal iyon kimyası, hem ilginç hem de çok fonksiyonludur. Mesela, spesifik ftalosyaninler yarı iletken özellik gösterdikleri gibi, kimyasal transformasyonların değişiminde de katalizör özellik gösterirler. Bunun yanında, biyokimyasal sistemlerin aydınlatılması için yapılan model çalışmalarında da irdelenmişlerdir. Bunlara ilave olarak ftalosyaninler boyar madde olarak kullanıldıkları için ticari önemlerinden dolayı çokça araştırılan maddelerdir. Mesela, bakır ftalosyanin ve substitue türevleri mavi ve mavi-free, pigment ve boyar madde olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptirler (bu renkler farklı özellik gösterirler). Şiddetli

renklerden ayrı olarak, komplekslerde göze çarpan direnç kaybı şöyle özetlenebilir: Bunlar, alkaliler ve asitlere karşı sürekli bir inertlik, ışığa karşı sağlamlık ve yüksek termal karaklılıktır. Tüm bu özellikler, pigmentler ve boyar maddelerin kullanımında istenen bir durumdur (1).

1960 dan bu yana, diğer sentetik makrosikliklerin çok büyük bir kısmının eldesi, makrosiklik sistemlerin bütün alanlarını ilgilendiren büyük bir artışı beraberinde getirmiştir. Daha sonra, doğal ve sentetik makrosikliklerin kompleksleşme çalışmaları sonucunda biyolojik sistemlerdeki ve bunun gibi bir çok bioinorganik sistemlerdeki metal iyonun fonksiyonunun belirlenmesi sağlanmıştır. Böylece, bu iki alan arasında işbirliği ile büyük bir gelişme kaydedilmiştir.

Bu iki alan arasındaki işbirliğini şöyle gösterebiliriz:



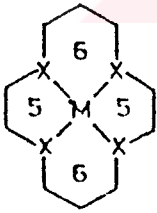
Doğal makrosikliklerin, 6rnek yapılarının hazırlanması ile yapılan araştırmalar neticesinde sentetik makrosiklikleride içerisine alan araştırmaların 6nemli bir kısmı aydınlatılmıştır. Bütün bu gayretler genelde, çok iyi başarılarla sonuçlanmasa bile, yeni makrosiklik ligand kimyasının gelişmesi doğal sistemlerin incelenebileceği kıymetli bir zemin hazırlamıştır.

Biyolojik anlatımlardan farklı olarak, makrosiklik ligand kimyasının durumu diğer alanlardaki bir takım g6r6şlerle uygunluk g6stermektedir. Hakikaten g6n6m6zde, diğer alanlardaki araştırmaları da içerisine alan olağan6st6 bir b6y6me g6zlenmektedir. Bu gelişmelere řu 6rnekleri verebiliriz: Metal iyon katalizi, organik sentezler, metal-iyon ayırımı, analitik matodlar, end6striyel, tıbbi ve diğer uygulamalar (2, 3).

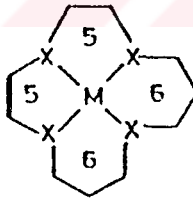
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Makrosiklik ve Şelat Halkaları

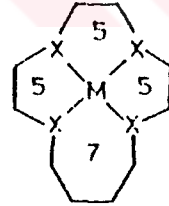
Basit çok dişli ligandlar gibi, makrosiklik ligandlar içerisindeki donör atomlar arasında belli bir mesafe vardır. Şöyleki; beş, altı, yedi üyeli şelat halkalarının koordinasyonuna bakıldığında bunların metal iyonundan meydana geldiği görülür. Makrosiklik halkalar, dokuz veya onüç üyeden meydana gelmiş olup bu üyeler arasında en az üçü donör özellik göstermelidir. Böylece, makrosiklik yapı dört donör atom içerdiği zaman, halka büyüklüğü çoğunlukla oniki ve onyediy üyeli olmaktadır. Buna benzer makrosiklik yapı beş donör atom içerdiği zaman, halka büyüklüğü onbeş ile yirmi bir, altı donör atom içerdiği zaman ise halka büyüklüğü onsekiz ile yirmi beş üyeli olmaktadır. Ondört üyeli makrosikliklerin metal komplekslerine örnek olarak farklı şelat halkalı bir modeli aşağıda verebiliriz (Şekil 2.1.1, 2.1.3).



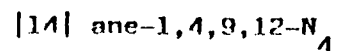
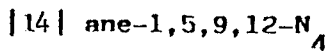
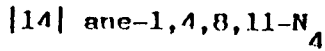
Şekil 2.1.1



Şekil 2.1.2



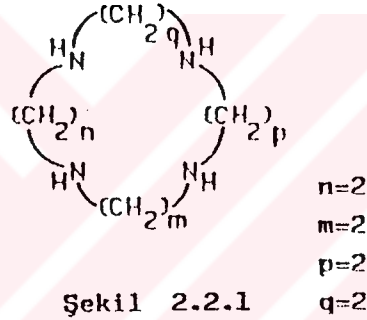
Şekil 2.1.3



2.2. Makrosiklik Kavite Büyüklüğüne Etki Eden Faktörler

Makrosiklik ligantın halka büyüklüğü, önemli bir yapısal parametredir. Siklik metal kompleksleri ve bunların yerini tutan siklik

olamayan ligandların meydana getirdiği metal komplekslerinin özellikleri büyük ölçüde makrosiklik halka büyüklüğünü değiştiren önemli bir faktördür. Günümüzde, makrosiklik sistemlerin çoğunun x-ray difraksiyonu çalışmalarının büyük bir kısmı böyle sistemlerdeki kavite büyüklüğüne etki eden parametrelerin çoğunun tayin edilmesine imkan vermektedir. Bir siklik ligantın halka büyüklüğü, makrosiklik halka içerisindeki atomların sayısı ile belirlenir. Bir metal iyonu tarafından uygun şekillerde oluşturulan örnek bir tetraaza makrosikliğinin koordinasyonu için moleküler mekanik işlemlerinde kullanılmak üzere tamamen doymuş optimum halka büyüklüğü hesaplanmıştır (Şekil 2.2.1).

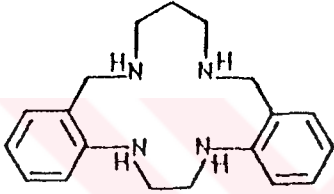


|12| ane N₄

Bu hesaplar, ayrı ayrı ligandlar içerisindeki atomların pozisyonlarına göre minimum gerilme enerjileri hesaplanarak türetilmiştir. Sonuçlar, makrosiklik halka içerisinde her bir ilave atom için merkezi boşluğun yarıçapında 0.10 ile 0.15 Å' luk muntazam bir artışın olduğunu gösterir. Hesaplamalara göre, yarıçap serbest liganttaki makrosiklik boşluğun doğal değişimini yansıtır. Bütün bu işlemler, metallerin koordinasyonunun bir hali olan halka genişlemesi ve halka büzülmesine izin vermez. Makrosiklik yapıdaki ligandların kavite büyüklüklerinin bulunabilmesi için daha basit bir yöntem de, sistematik olarak çeşitli halka büyüklüğü gibi daha önceden anlatılmış koordine makrosiklikler için meydana getirilen kavite

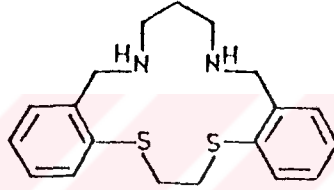
büyükülüğünün kıyas edilmesi yöntemidir (4). Makrosiklik halkadaki, atom sayısının artışı; makrosiklik oyuk büyüklüğünün artışı sağlar ki bu beklenen bir durumdur. Böylece, flexible (oynak) yapıdaki makrosiklik komplekslerin belirli bir ligand serisi boyunca birbirine komşu halkalar için ileri sürülen daha büyük halkaların büzülmesi ve daha küçük halkaların genişlemesi metal iyonunun her bir kompleks içerisinde düzenlenmesiyle neticeye ulaşmaktadır. Bununla beraber, metal iyonunun koordinasyon sayısının değişimi ve şelat halkasının gerilme enerjisi (kararlılık enerjisi) oluşacak olan makrosiklik kompleksin geometrisi hakkında bilgi edinmemize yardımcı olmaktadır. Altı veya yedi üyeli büyük halkalar durumunda halka üyeleri arasındaki itme azalacak ve rahat bir yapı oluşacaktır. Bu tür komplekslerde söz konusu metal ile makrosiklik halka arasındaki denge, mevcut makrosiklik büyüklüğü ortaya koyacaktır. Ligand sert bir iskeletten oluştuğu zaman, yarıçapa ait büzülme ve genişleme kabiliyeti azalır. Böyle durumlarda metal ile donör atom arasındaki bağ uzunluğu oldukça kısılacak veya normal değerinden daha uzun hale getirilerek oluşturulabilecektir. Böylece, çoğu porfirin nikel komplekslerinde Ni-N bağlarının ilgili diamagnetik Ni komplekslerindeki (N_4-4 tane donör azot ihtiva eden sistemlerde) Ni-N bağ uzunluğundan daha büyük olduğu tespit edilmiştir (5). Makrosiklik halka içerisindeki atomların sayısı, doğal donör atomlardaki makrosiklik bir halkanın sahip olduğu kavite hacmine etki edebilir. Belirli bir ligand iskeleti içerisindeki daha büyük bir donör atomun küçük bir donör atomun yerine geçmesi sonucunda, metal iyonuna uygun kavite hacminin etkileneceği ümit edilir. Mesela, azotun daha büyük bir atom olan kükürt ile substitusyonunda (kısmi bir dönüşüm söz konusudur) makrosiklik halkada oluşan karbon-kükürt bağı karşılaştırılan (yerine geçen) karbon-azot bağından daha uzun olacaktır. Böylece, makrosiklik bağ kavitesinde büyük hacimli donör atomların küçük hacimli donör atomlarla olan substitusyonunda indirgenme meydana gelmesine rağmen, bu etki makrosiklik halka çevresindeki artışı (indirgenme sonucunda kavitede meydana gelen

proton sayısındaki artış) daha büyük yada daha küçük bir dereceye kadar dengeleyebilmektedir. Böyle dönüşümler taktirinde, $[NiCl_2L]$ tipindeki komplekslerin yapısına benzetilmesiyle doğru bir tanımlama yapılır (Şekil 2.2.2, 2.2.3). Burada ligantımız dört tane donör azot atomu yada iki tane donör kükürt ile birlikte iki tane donör azot atomu içermektedir. Hesaplamalar, böyle komplekslerdeki bağ kavitesinin çok benzer sonuçlar vereceğini ileri sürmektedir. Ayrıca, elde edilen değerler yüksek spinli bir Ni (II) kompleksi için hemen hemen ideale yakın sonuçlardır.



Şekil 2.2.2

7,8:13,14-Dibenzo-1,5,9,12-
tetraazasiklopentadekan



Şekil 2.2.3

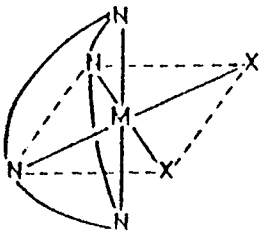
7,8:13,14-Dibenzo-1,5-
diaza-9,12-ditiasiklopentadekan

Donör atomların hibridizasyonu makrosiklik kavite büyüklüğünü etkileyebilir. Siklik bir ligand içerisinde ligantın sp^3 donör amin atomlarının yerine, sp^2 hibridize haldeki imin donörleri girerse imin gruplarını içeren şelat halkasında birbirine komşu donörler arasındaki mesafe azaldığı için normal olarak makrosiklik kavite hacmi oldukça büyük bir redüksiyona (indirgenmeye) sebebiyet verir. Bu yüzden sp^2 hibrit orbitalleri, sp^3 hibrit orbitallerine oranla daha fazla s karakteri içerdiklerinden difüzyıcı (yayılmacı) özellikleri azalacaktır. Buradan uygun metal orbitali ile overlap yapmaları metal-nitrogen bağ uzunluğunda bir kısalmaya sebebiyet verecektir. Ayrıca kaçınılmaz bir durumda, sp^2 hibridizasyonu sonucunda, ligantın π bağ formasyonu (oluşumu) metal için

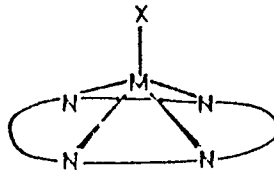
beklenen bir durumdur. Bu oluşum, metal-nitrogen bağına oldukça kısaltacaktır.

2.3. Diğer Faktörler

Makrosiklikler, açık zincirli analogları ile karşılaştırıldığında sıklık tabiatlarından kaynaklanan ilave sterokimyasal bir zorlama gösterirler. Koordinasyonda oluşan değişik şelat halkalarının tabiatı, makrosiklik halka hacminin tümü ve sayısı gibi bir çok faktöre bağlı olan bu zorlamalar donör atomlarının pozisyonunu hem birbirine hem de merkezi metal iyonuna bağlı olarak etkileyecektir. Böyle zorlamalar, sıklık mümkün olabilecek koordinasyon hallerinin ve koordine olmuş makrosikliğin kavite boşluğuna girebilmesi için çok büyük ise (bu durumda istenen kompleksleşme meydana gelir), makrosiklik bileşik ya bükülecek ya da metal, halkanın donör düzleminden uzaklaşacaktır. Şekil 2.3.1 bükülmüş sisteme bir örnektir. Sterik olarak çok sağlam halkalar için bu tür ligand bükülmesi, enerjice metal iyonunun halkanın donör düzleminden uzaklaşmasına elverişli olmayacaktır. Bu durumda metal Şekil 2.3.2'de gösterildiği gibi sık sık bir aksiyal liganta bağlanır.



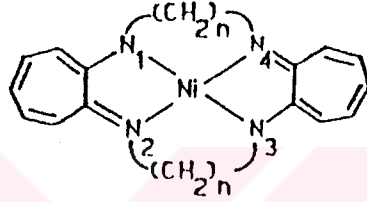
Şekil 2.3.1
[12] ane $N_4 M X_2$



Şekil 2.3.2
[12] ane $N_4 M X$

Makrosiklikler, koordinasyon işlemi sırasında makrosiklik halka gerginliğinin artışından dolayı, metal iyonlarının her biri için az da olsa koordinasyon geometrilerinin oluşumuna sebebiyet verir. Böyle bir

etki ondört, onaltı, onsekiz ve yirmi üyeli "tropocoronand"makrosikliklerinin Ni komplekslerinin yapısındaki değişikliklerle gösterilmiştir(Şekil 2.3.3) (6). Ondört üyeli halka yapısındaki bir kompleksin koordinasyon geometrisi yaklaşık olarak planardır. Halbuki halka büyüklüğündeki artış, tetrahedral bir geometriye doğru adım adım bir bükülmenin olduğunu gösterir (bu olay Ni'de daha az yaygındır). Planarlıktan bükülmeye geçiş daha büyük halkalı şelat serilerinin oluşmaya başlamasıyla birlikte sterik etkilerin artışının kesin bir sonucudur. En büyük (20 üyeli) halka türleri 85°'lik bir açı ile N_1-Ni-N_2 ve N_3-Ni-N_4 düzlemleri arasında oluşur.



Şekil 2.3.3

|Tropokoronand N_4 |

Makrosiklik kompleksler içersinde beklenenden daha uzun veya daha kısa olan metal iyonu-donor atomu bağ uzunluklarına ilaveten, böyle bağlar arasındaki alışılmamış açısal durumlarda belirlenmiştir. Böyle etkiler, önceden ortaya atılan alışılmamış özelliklerin ana sebebidir. Zira belirli bir kompleksin özellikleri onun kararlılığını yansıtacaktır. Diğer taraftan, merkez kavitenin elektronik ve sterik faktörleri metal iyonunun bağlanabilmesi için önemlidir. Kavite ile metal iyonu arasındaki oluşum yeterli derecede uygun olmadığında beklenmeyen özellikler ortaya çıkabilir. Bu durum karşısındaki yaklaşım, entatic-space hipotezi adı altında açıklanmıştır. Bu hipotez, bir çok sistemde gözlemlendiği gibi, metal iyonunun ilginç koordinasyon geometrisine sahip metaloenzimlerinin reaktivitesinin artış sebebini açıklar (7). Aslında, makrosiklik komplekslerdeki metal atomları, siklik olmayan ligand komplekslerindeki metal atomlarından farklı elektronik seviyelere sahiptirler. Aynı şekilde, siklik komplekslerdeki ideal olmayan metal-donor bağ uzunlukları ile

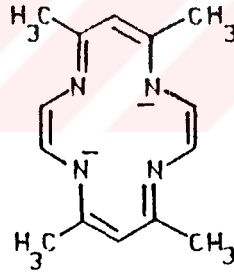
ilgili alışılmamış elektrokimyasal davranışlar, çok iyi bir şekilde ispatlanmıştır. Burada, bir metalin sahip olduğu yüksek oksidasyon basamağını kararlı hale getirmek için küçük makrosiklik halkalara karşı belli bir yönelim (eğilim) vardır (yani metalin yüksek oksidasyon basamağında kararlı olabilmesi için daha küçük makrosiklik halkalar ile reaksiyon verme yatkınlığı gösterecektir).

Alışılmamış kinetik ve termodinamik özellikler gözlemlense dahi, makrosiklik kaviteye metal iyonu yerleştirildiği zaman bu koordinasyon geometrisini stabil (kararlı) kılmakta ve yapı için ideal bir durum oluşturmaktadır.

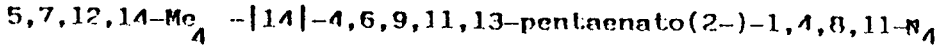
3. MAKROSİKLIK SİSTEMLERDE DOYMAMIŞLIK

3.1. Doymamışlığın Sonuçları

Makrosiklik halka içerisindeki doymamışlık, halkanın tabiatı için büyük sterik ve elektronik sonuçlara sahip olabilir. Doymamışlığın büyüklüğü, esneklik kaybıyla sonuçlanır (bu kayıp, koordinasyonun bir kaç modunun sınırlanmış bir halidir). Esneklikte daha ileri derecedeki bir kayıp, makrosiklik etkideki bir artışa vesile olacaktır. Mesela, eğer makrosiklik kavite içerisinde, bir metal iyonu barındırılıyorsa, esneklik kaybı ligantın ortamdaki ayrılmasını zorlaştırır. Bu zorlaştırma, sistemin kinetik stabilitesindeki artışı sağlar. Doymamış yapıdaki büyük kütleli makrosikliklerin çoğu sentezlenmiştir. Buna güzel bir örnek olarak, Şekil 3.1.1'i verebiliriz. Zira Şekil 3.1.1'de görüldüğü gibi, kompleksleşme farklı derecelerde olmakta; bu yüzden de değişik türde halka yapısı oluşmaktadır (8, 9).



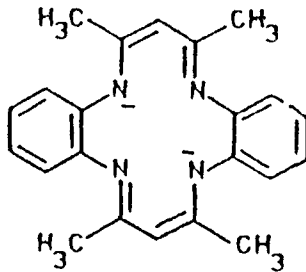
Şekil 3.1.1



Makrosiklik ligandların siklik karakterinin bir sonucu olarak, $(4n+2)\pi$ elektronu içeren Hückel aromatik sisteminin oluşacağı ihtimal dahilindedir. Porfirinler, böyle ligand gruplarından birini oluşturur.

Dolayısıyla, böyle aromatiklik özel bir siklik ligand ve onun siklik olmayan analogu arasındaki farkın artışına ilave bir katkı görevi görebilir. Kompleks üzerindeki rijidlik artışının muhtemel etkilerinden

başka, aynı zamanda bu tip halkalarla birlikte elektron delokalizasyonunun artışı (zenginleşmesi) siklik kompleksin doğasını etkileyebilir. Böyle halkaların, elektron çukuru olarak hareket etme kapasitesi; alışılmamış oksidasyon basamağına sahip kararlı metal iyonları ile böyle bir çok ligantın kabiliyetine bağlıdır. Değişik sistemler için elektron spin rezonansı ve diğer incelemeler göstermiştir ki birbiri ardına yoğun elektron transferi metal iyonu ve makrosiklik ligant arasında oluşur. Yüksek konjugasyonlu makrosiklik ligantlar, planar olduğunda; yayılmış haldeki π elektron bulutunun overlapının olduğu yapılan bir seri yapısal incelemeler sonucunda kesinlik kazanmıştır. Böyle büyük halka sistemleri için planarlıktan sapmalar kolaylıkla ölçülebilir. Mesela, porfirinler planar ve planar olmayan "ruffled" şekillerin her ikisinde de ligant içeren metal kompleksleri oluşturur. Porfirinin bu non-planar şekli, özel komplekslerde birlikte bulunan metal-azot bağ uzunluğunun mesafe birimlerinde tartışılmaktadır (10). Planarlıktan benzer bükülmeler, (ayrılmalar) konjuge sentetik halka sistemlerinde de görülebilir. Mesela, tetraaza makrosikliği (Şekil 3.1.2) bir seri geçiş metal iyonları ile onun kompleksindeki sandalye konfigürasyonuna uyar. Bilhassa, dört donör atom planar düzlemde kalır (11). Bu durumda ligantın planar olmayan düzleme hareketi, metil substituentleri ve aromatik halkalar arasındaki sterik etkileşimden kaynaklanır.



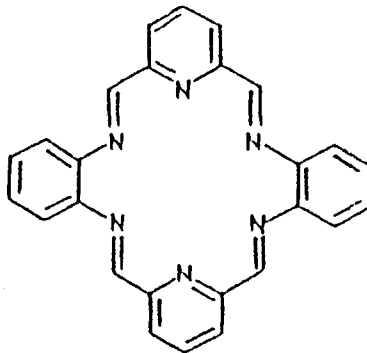
Şekil 3.1.2

2,3:9,10-Dibenzo-5,7,12,14-Me₄-5,7,12,14-tetraenato (2-)-1,4,8,11-N₄

3.2. Doymamışlık ve Nadir Bulunan Koordinasyon Geometrileri

Doymamış makrosikliklerin tabiatında var olan rijidlik, az da olsa koordinasyon geometrilerinin benimsenmesine yardımcı olabilir. Mesela, yüksek spinli bir Fe (II) kompleksi makrosiklik düzlem içerisinde metal iyonunu ihtiva eder (burada Fe iyonu beş ya da yedi N atomuyla koordine olabilir). Böylece, su molekülleri tarafından işgal edilen koordinasyon mevkileri kompleks geometrisinin daha az yaygın bir hali olan pentagonal bipiramidal geometrik şeklin oluşmasına neden olur (12). Bipiridil içeren makrosiklik analoglar ve onların kompleksleri (fenantrolin fragmenti yerine) metal iyonlarının sırasına göre (periyodik tablodaki dizilişlerine göre) sentezlenmiştir. Böyle komplekslerin çoğunda metalin koordinasyon geometrisi, pentagonal bipiramidal ve pentagonal pramidallik gösterir.

Benzer bir durumda (Şekil 3.2.1) sexadandate makrosikliğinin alışılmamış geometriler gösteren Pb (II) ve Cd (II) komplekslerinde görülmektedir. Bu geometriler oldukça kullanışsızdır (13). Pb (II)'nin stereokimyasına bakıldığında hegzagonal yapının aksiyal mevkilerinden biri, bir su molekülü tarafından doyurulmuş olup, diğer koordinasyon mevkileri merkez atomunun yalnız kalmış elektron çiftleri ile doyurulmuştur. Cd (II) kompleksinin koordinasyon sayısı sekiz olup burada aksiyal pozisyonları işgal eden bir perklorat grubu ile bir su molekülü görülmektedir. Burada, Cd iyonu merkezi olarak makrosiklik kavite içerisinde tutulamaz. Fakat kendisinden daha küçük bir hacimli iyonla yer değiştirerek kaviteden çıkar.

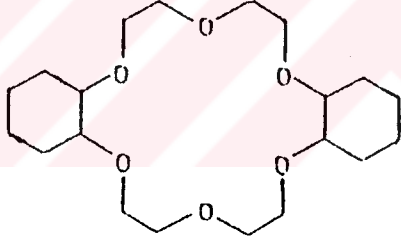


Şekil 3.2.1

3.3. DEĞİŞİK MAKROSİKLIK SİSTEMLER

Donor atoma göre, makrosiklik ligandlar iki kısma ayrılabilir. Birinci grupta başlıca azot, kükürt, fosfor ya da arsenik atomları donor atom olarak bulunur. Bu makrosiklikler, geçiş ve diğer ağır metal iyonlarına karşı önemli bir affinite , alkali ve toprak alkali metallere karşı ise daha az affinite gösterirler. Bu açıklama böyle ligantların ve onların komplekslerinin seçimliliği için bir kısıtlama getirmektedir.

İkinci grup ligantlar donor olarak eter fonksiyonu gösteren geniş bir siklik grup bileşikleri içerir. Şekil 3.3.1 böyle bir tip liganta örnektir. Böyle "Crown" polieterleri genellikle alkali ve toprak alkalilere karşı güçlü bir kompleks verme yeteneğine sahiptir. Buna karşın geçiş metali iyonlarına karşı birleşme eğilimi daha azdır.



Şekil 3.3.1

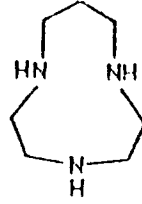
Disiklohegza krown-6

3.3.1. Donor Olarak As, N, S, P İçeren Halka Sistemleri

Aşağıdaki bölümde tanımlanan materyalleri temel alarak; bir kaç makrosiklik halka tipine örnek vermek uygun olacaktır. Bugüne kadar tanımlanan makrosiklik halkalar göz önüne alındığında, bunlar içerisinde basit makrosiklik halkaların çeşitli yapısal farklılıklar gösterdiği ortaya çıkar. Böyle sistemler çok küçük bir seçimlilik gösterir.

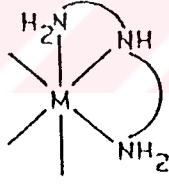
3.3.2. Tüm N Donor Sistemleri

N_3 donör makrosikliği (Şekil 3.3.2.1) on tane atoma sahiptir ve bir metal iyonunu tam olarak sarmayacak kadar küçüktür (14). Görüldüğü gibi, bir oktahedral kompleks sisteminde üç azot donör atomunun oluşturduğu düzlemin merkezinde metal iyonu yer alacak şekilde ligand koordine olmuştur. Böylece, bu ligand sistemi, benzeri olan açık zincirli türevlerine zıt olarak yüzeysel (facial) bir koordinasyonla sınırlandırılmıştır. Açık zincirli türevler ya yüzeysel ya da boylamsal (meridional) durumlarda koordine olabilirler (Şekil 3.3.2.2, 3.3.2.3).



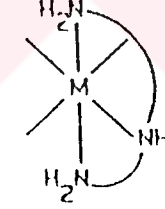
Şekil 3.3.2.1

|10| ane-1,4,7- N_3



facial

Şekil 3.3.2.2



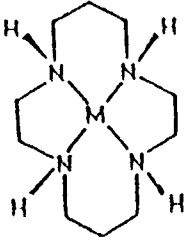
meridional

Şekil 3.3.2.3

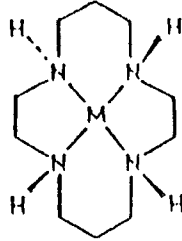
14 üyeli makrosiklik olan 1,4,8,11-tetrazasiklotetradekan (siklam) pek çok araştırmalara konu olmuştur. Bu yapı bir çok metal iyonunu sarmayacak yeterli genişliğe sahiptir. Mesela, x-ışınları difraksiyonu çalışmaları bu ligantın Ni (II), Ni (III), Co (II), Cu (II) ve Tc (V) komplekslerinin transplanar durumda olduğunu göstermiştir (15). Makrosiklik halkanın doğal esnekliği, farklı çaplardaki metal iyonunun koordinasyonuna yardım eder. Çünkü, halka genişlemesi veya büzülmesi kolayca meydana gelebilir. Esneklik aynı zamanda metal iyonunun etrafını sarmayacak şekilde

bir ligantın koordine olmasına izin verir. Mesela, oktahedral bir metal iyonunun dört pozisyonu. Böyle sarılmış konfigürasyonlar, $cis-[CoCl_2(siklam)]Cl$ (16) ve $cis-[Co(1,2-diaminoetan)(siklam)]Cl_3$ (17) yapılarında görülür.

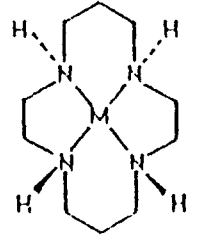
Bir sekonder aminden daha büyük bir amin içeren koordine olmuş ligantlar için kiral (Chiral) azot donör gruplarının farklı kombinasyonları mümkündür. Siklam için farklı ihtimaller Şekil 3.3.2.4, 3.3.2.8'de gösterilmiştir (18). Bununla birlikte hiç bir kombinasyon eşit enerjili değildir. Kompleksteki beş veya altı üyeli şelat halkalarının kendine has enerjisi her birinin bireysel konformasyon yeteneklerine bağlı olacaktır. Bir düzlemdeki koordinasyon için beş veya altı üyeli şelat halkaları, Gausch ve Sandalye konformasyonu kararlılıklarına sahip olduğunda, en düşük enerjili yapıyı verecektir. Şekil 3.3.2.6'daki yapı sadece beş üyeli halkanın her iki Gausch yapısına ve altı üyeli halkanın her iki sandalye yapısına karşılık gelir (bkz. Şekil 3.3.2.9). Bir seri x-ışınları incelemesi, Şekil 3.3.2.6 ile gösterilen düzenlenmenin deneysel olarak meydana geldiğini gösterir. Sarılmış ligant kompleksleri durumunda Şekil 3.3.2.8'de gösterilen -NH- grubu önermeleri kuvvetle muhtemel şelat halkası konformasyonlarını oluşturur.



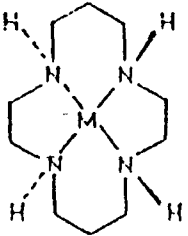
Şekil 3.3.2.4



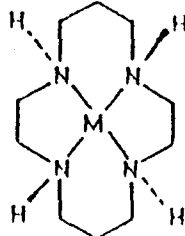
Şekil 3.3.2.5



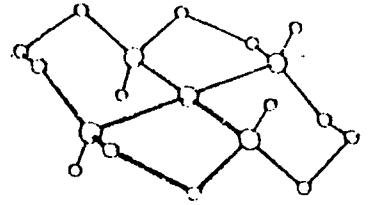
Şekil 3.3.2.6



Şekil 3.3.2.7

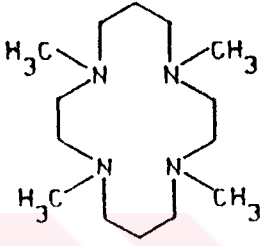


Şekil 3.3.2.8



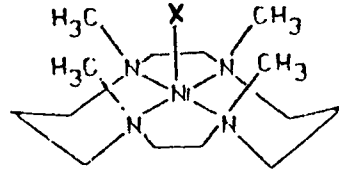
Şekil 3.3.2.9

Farklı bir siklam olan azottetrametilat siklam (Şekil 3.3.2.10) (19) beşli koordinasyona sahip olan metal kompleksi oluşumuna meyillidir (20). X-ışınları difraksiyonu çalışmaları sonucunda, $[\text{NiLN}_3]^+$ ve $[\text{ZnLC1}]^+$ yapılarının her ikisinin aksiyal pozisyonda bulunan tek dişli ligandlarla karepramidal yapı gösterdikleri bulunmuştur (21). Çözeltide Ni^{++} ve Zn^{++} komplekslerinin NMR incelemeleri aksiyal hareketliliği içeren trigonal bipiramid yapıda olduğunu göstermiştir (22). Nikel kompleksi (serbest liganttan direkt olarak hazırlanır) Şekil 3.3.2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3.2.10

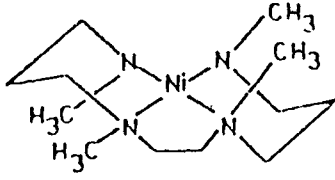
1,4,8,11-Me₄-1,4,8,11-
tetrazasiklotetradekan



Şekil 3.3.2.11

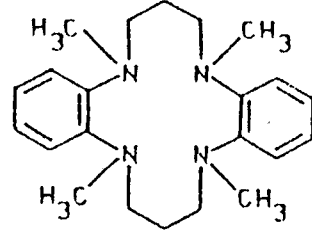
Piramidal Ni(II) kompleksi

Burada metil grupları N_4 düzleminin köşelerine yönelmiştir ve böylece azot donörlerinin kiral konfigürasyonu R,S,R,S ile gösterilir. Bu yapı, nikelin halka içerisine girme mekanizmasına çok uygundur. Hacimli metil gruplarının halkanın metal iyonundan uzağındaki kısmına yerleştiği farzedilir. Buna zıt olarak, $[\text{Ni}(\text{siklam})]^{++}$ dimetilsulfoksit içerisinde metil iyodür kullanılarak metilatlandırılır (23). Daha sonra katı ürünün R,S,S,R diastereomer olduğu Şekil 3.3.2.12'de görülür. Bu yapı siklamın haberci kompleksinin bulunduğu Şekil 3.3.2.9 yapısına benzer. Termodinamik açıdan tercih edilen konformasyonla ilgili küçük bir şüphe vardır. Siklam ve diğer substituentlerin halkaya eklenmesi suretiyle alifatik ligantların üstünde aromatik grupların bulunması genellikle ligantın esnekliğini azaltır. Mesela, bir ligantın (Şekil 3.3.2.13) sınırlandırılmış konformasyonel esnekliği, siklama göre daha yavaş olan metal iyonu kompleksleşmesini gösterir (24).



Şekil 3.3.2.12

Kiral Ni(II) kompleksi

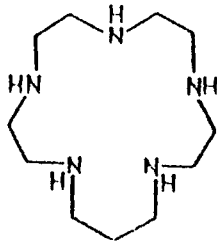


Şekil 3.3.2.13

2,3:9,10-Dibenzo-1,4,8,11-
Me₄-siklotetradekan

Makrosiklik kimyasının ilk zamanlarında N₄ donör siklik sistemlerinin sentezi üzerinde durulmuş, fakat sentetik prosedürler Şekil 3.3.2.14' deki dörtlü donörlardan daha etkili olan halka türlerinin elde edilmesi ile gelişmiştir. Şekil 3.3.2.14' deki yapı substitue olmamış alifatik N_n donör sistemlerine (3.3.2.1, 3.3.2.2 ve diğer şekiller) bir örnektir. Bu donör sistemleri, yıllar süren çalışmalar sonucunda hazırlanmıştır. Yapıların sadeliğinden dolayı, böyle halkalar yapısal olarak daha karmaşık olan makrosikliklerin temeli olarak kabul edilmiştir.

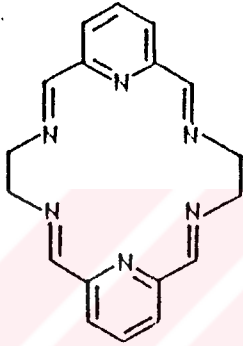
Şekil 3.3.2.14 ile gösterilen yapının esnekliği, yapısında bulunan ve halkaların genel rijidliğine sebep olan 2, 2', 2'' terpidil fragmentlerine bağlıdır (25). Bu ligand, potansiyel olarak onbeş dişlidir. Çünkü,



Şekil 3.3.2.14

1,4,8,11,14-pentaazasiklohegzadekan

sterik etkiler ligand kavitesinde bulunan bir metale koordine olmuş metil grupları içeren iki azotun bulunmasına müsaade etmez. Daha önceden anlatıldığı gibi, genel olarak ligandların yapısındaki gerginlikten dolayı bu tip ligandların meydana getirecekleri komplekslerin geometrileri ligantların tabiatına bağlı olarak büyük bir farklılık gösterecektir. Bütün donör atomları azot olan makrosiklik halkalar iyi bir verimle hazırlanmış olup; bu halkaların shifft bazı türevleri hazırlanmıştır (Şekil 3.3.2.15) (26).



Şekil 3.3.2.15

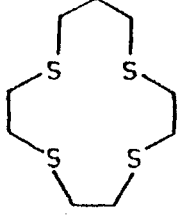


3.3.3 Diğer Donör Sistemleri

Bütün donör atomları azot olan halkalar genel olmasa da sülfür donör atomlarını içeren makrosiklikler yaygın bir şekilde sentezlenmiştir. Şekil 3.3.3.1, 3.3.3.4 bu tip örneklerin dördünü tanımlar.

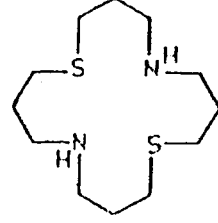
Daha önceden anlatıldığı gibi, oniki ve onaltı üyeli halka büyüklüğünü içeren S_4 yapıllı makrosikliklerin bir serisi Şekil 3.3.3.1'de görüldüğü gibi onüç üyeli halka olarak türetilmiştir. N_4 analoglarına gelince, bu ligand serilerinde bu tip bir ligantın davranışı koordinasyon üzerinde halka büyüklüğünün nasıl etkili olacağı araştırılmıştır (27). Benzer bir şekilde, karışmış donör türleri (Şekil 3.3.3.2) daha önce anlatılmış N_2S_2 makrosiklik sistemlerinin bir üyesidir. Bu tür ligandlar,

cis pozisyonundaki sülfür izomerleri ile birlikte kompleksleşme üzerine halka büyüklüğünün nasıl bir etkide bulunabileceğini anlama imkanı sağlamıştır.



Şekil 3.3.3.1

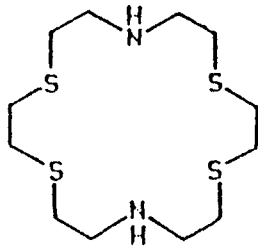
1,4,7,10-tetratiyasiklotridekan



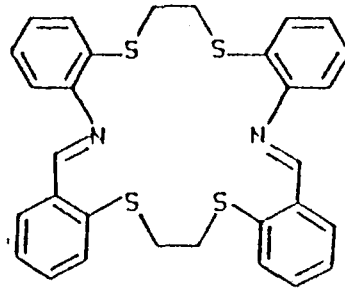
Şekil 3.3.3.2

1,9-diaza-5,13-ditiya
siklohegzadekan

Bükülme kabiliyetinden dolayı, Şekil 3.3.3.3'de gösterilen makrosiklik, (28) oktahedral bir metal iyonu çevresinde $\text{Fac-N}_2\text{S}_4$ kompleksi muhtemel üç koordinasyon şekline sahiptir. Verilen bir metal için tüm izomerler aynı enerjiye sahip olamayacaktır. Bu nedenle, bu üç yapı (izomer hal) deneysel olarak görülemeyebilir. Konjuge ligandlar içerisinde üç donör atom (S-N-S) sistemi bulunduran Şekil 3.3.3.4 ile gösterilen makrosiklik halkanın diğerlerine göre farklılık gösterdiği; yani, bu üç donör atomun geri bağlanmaya neden olduğu için halka kararlılığının arttığı belirlenmiştir. Bu iki konjuge yapı planar



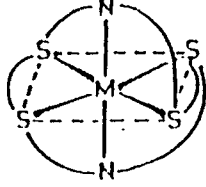
Şekil 3.3.3.3

1,10-diaza-4,7,13,16-
tetratiyaoktadekan

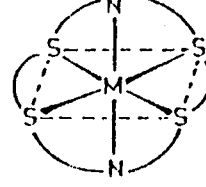
Şekil 3.3.3.4

5,6:9,10:15,16:19,20-tetra
benzo-1,4,11,14-tetratiya-
7,18-diaza siklo dikosa
5,7,9,15,17,19-seksta ene

geometriye doğru bir eğilim gösterecektir. Öyle ki, yalnızca Şekil 3.3.3.5'e benzeyen bir konfigürasyon şekli, eğer donör atomların tümü konjuge halde kalıp değişmiyorsa o zaman oktahedral bir metal iyonu çevresinde meydana gelecektir.



Şekil 3.3.3.5

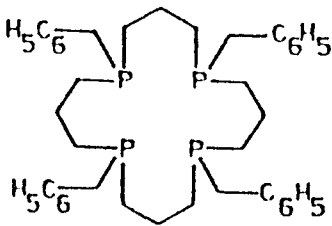


Şekil 3.3.3.6

Fac- N_2S_4 kompleksi

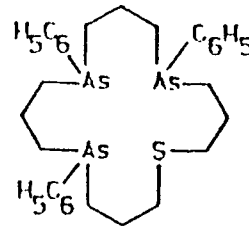
Oktahedral kompleks

Kükürt ve diğer büyük donör atomları ihtiva eden makrosiklikler (mesela, üç fosfor veya üç arsenik atomu) bilinmesine rağmen bu ligandların metal iyon kimyasından çok az bahsedilmektedir. Bu tür heteroatomlar ihtiva eden ligandların hazırlanmasında sık sık güçlükler ile (sentetik) karşılaşmaktadır. Bu yapılara örnek olarak (Şekil 3.3.3.7) (29), (Şekil 3.3.3.8) (30) ve (Şekil 3.3.3.9) (31) verilebilir.



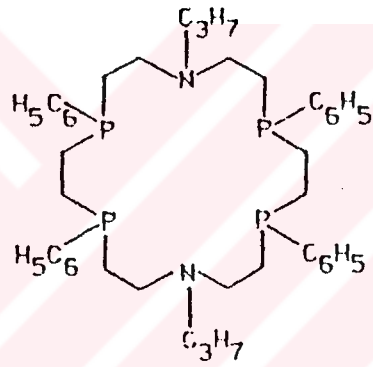
Şekil 3.3.3.7

$P-ph_4$ | 16 | p_4

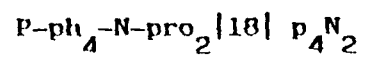


Şekil 3.3.3.8

$As-ph_3$ | 16 | As_3S



Şekil 3.3.3.9



4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Aletler

1. Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer 177 K.T.Ü.
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvarı.
2. Ultraviyole-Visible (UV-VIS) Spektrofotometresi: GBC 911 K.T.Ü.
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvarı.
3. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektrofotometresi:
 - a) Bruker 200 MHz TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü-Gebze.
 - b) Bruker AM-300 (Leicester-İngiltere).
 - c) Varian Gemini-200 (Atatürk Üniversitesi-Erzurum).
4. Elementel Analiz Cihazı:
 - a) Perkin-Elmer 240C Elemental Analyzer TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü-Gebze.
 - b) Hewlett Packart 185 CHN Analyzer (O.D.T.Ü).
 - c) Butterworth Laboratories Ltd. (Middlesex, İngiltere).
5. Concept H Series Mass Spectrometer (Leicester-İngiltere).

4.2. Ligantların Sentezi

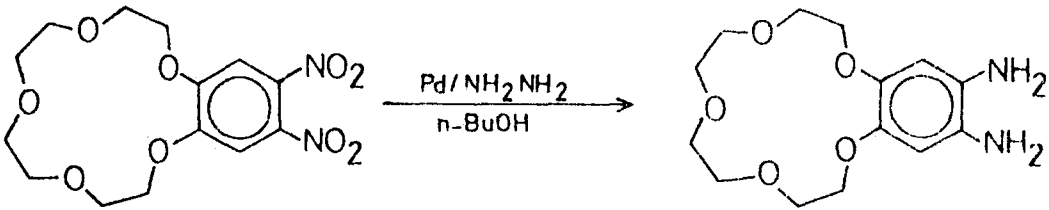
4.2.1. 1,4-Bis (2'-formilfenil)-1,4-dioksabutan Sentezi:

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (32).

18.3 gr (150 mmol) salisil aldehitin 15 ml alkoldeki çözeltisine 6 gr (150 mmol) NaOH in 300 ml sudaki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım, ılık bir çözelti halini alıncaya kadar ısıtıldı ve bu ılık çözeltiliye 13.8 gr (75 mmol) 1,2-dibromoetanın 225 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi ve karışım N₂ altında 44 saat sürekli karıştırılarak reflux edildi. Oluşan ham ürün evapore edildi ve kloroform-eter karışımından kristallendirildi. E.n= 129°C dir. Verim 13.76 gr, (% 66).

4.2.2. 4',5'-Diaminobenzo (15-crown-5) Sentezi:

3.58 gr (10 mmol) 4',5'-dinitro benzo-(15-crown-5) 200 ml sıcak n-butanolde çözüldü ve üzerine 0.600 gr %10 Pd/C ilave edilerek reflux başlayıncaya kadar ısıtıldı. Reflux başladıktan sonra 25 ml %100 NH₂NH₂.H₂O damla damla ilave edildi ve köpükler renksizleştikten sonra (yaklaşık 20 dakika sonra) toplam reaksiyon 50 dakika reflux edildi , sıcakken siyah banttıan süzöldü ve 50 ml kalıncaya kadar teksif edilip, soğutuldu. Renksiz kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Kristaller süzöldü ve eter ile yıkanarak eter içerisinde saklandı. E.n= 129°C dir. Verim 2.68 gr, (%90).

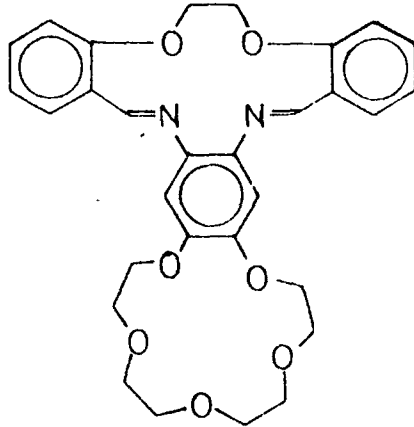
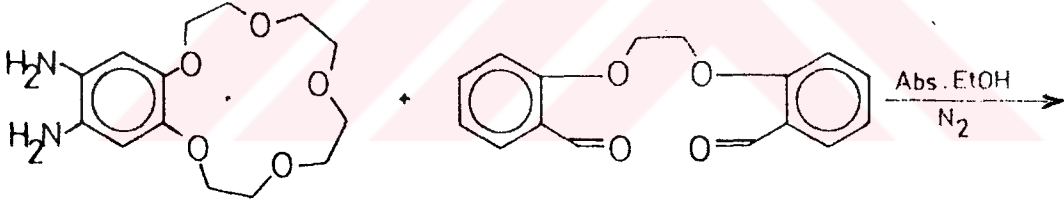


Şekil 4.2.2.1

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.11 (s, 4H, NH_2), 3.63 (s, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.72 (t, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.94 (t, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.25 (s, 2H, ArH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 140.47, 128.96, 104.54, 69.89, 69.85, 69.53, 69.12 . IR (KBr, cm^{-1}): 3350 (NH_2), 1620 (NH_2), 3020 (Ar-H), 2890 (C-H), 1255-1230, 1150-1120 . UV-VIS (CHCl_3): λ_{max} : 345 nm ($\log\epsilon = 2.65$), 285 nm ($\log\epsilon = 3.17$), 256 nm ($\log\epsilon = 3.49$) .

4.2.3. 3,4:9,10-Dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5) -1,12-diaza-5,8-dioksasiklotetradekan-1,11-dien Sentezi [L]:

1.35 gr (5 mmol) 1,4-Bis (2'-formilfenil)-1,4-dioksabutan'ın 150 ml absole alkoldeki çözeltisine 1.49 gr (5 mmol) 4',5'-diaminobenzo (15-crown-5) partiküller halinde ilave edildi. Meydana gelen karışımın homojenlik kazanabilmesi için ortama 100 ml daha mutlak etanol ilave edildi ve karışım N_2 altında sürekli karıştırılarak 60 saat reflux edildi. Meydana gelen ham ürün evapore edildi ve alkol-etilasetat karışımından kristal lendirildi. E.n= 275°C dir. Verim 1.70 gr, (% 64).

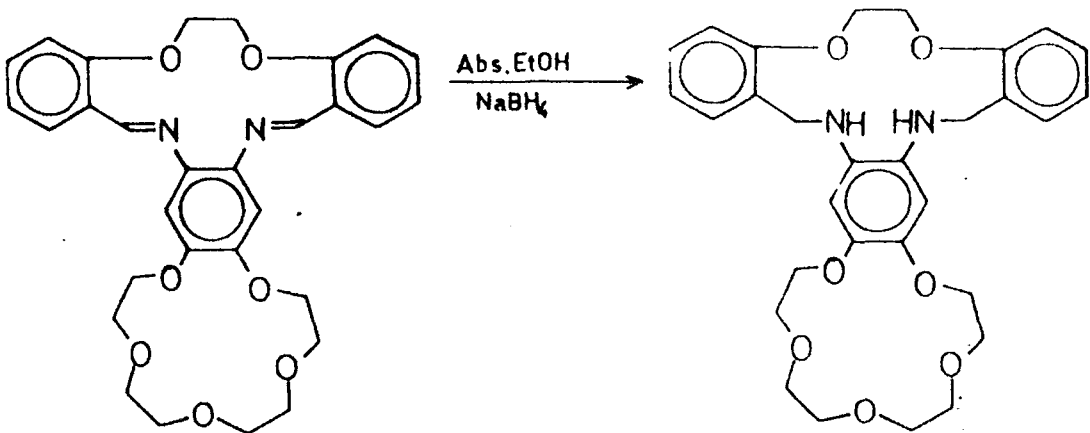


Şekil 4.2.3.1

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.98 (s, 2H, CH=N), 7.25 (m, 6H, Ar-H), 6.90 (t, 2H, Ar-H), 6.71 (d, 2H, Ar-H), 4.45 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.15 (t, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.01 (t, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.72 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 161.14, 157.13, 150.62, 146.26, 145.99, 137.30, 131.23, 129.97, 128.46, 124.91, 124.40, 122.36, 121.08, 120.78, 114.16, 104.45, 96.62, 77.52, 77.09, 76.67, 73.43, 70.93, 70.87, 70.53, 70.46, 69.59. M.S (m/z); 532 (64.8). IR (KBr, cm^{-1}): 3060 (Ar-H), 2910 (CH), 1655 (C=N), 1600 (C=C), 1270-1230 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$).

4.2.4. 3,4:9,10-Dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5) -1,12-diaza-5,8-dioksasiklotetradekan Sentezi[LH₂]:

0.48 gr (0.9 mmol) 3,4-9,10-dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5)-1,12-diaza-5,8-dioksasiklotetradekan 150 ml absale alkolde çözüldü ve çözelti karışımı 45°C ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıktaki çözeltiye 0.3402 gr (9 mmol) NaBH_4 partiküller halinde ilave edildi ve geri soğutucu altında 3 saat reflux edildi. Bu süre sonucunda sıcakken siyah bandtan süzüldü ve kuruluğa kadar evapore edildi. Su ile doyurularak reaksiyona girmeyen NaBH_4 'ün parçalanması sağlandı ve çözelti o haliyle kloroform ile birlikte ekstrakte edildi. Ortamdaki suyu uzaklaştırmak için çözelti MgSO_4 içerisinde iki gün bekletildi, bu süre sonucunda MgSO_4 mavi bandtan süzüldü, kloroform 5 ml kalıncaya kadar evapore edildi ve buzlukta çökmesi sağlandı. Çöken kısım süzüldü ve geri kalan kısım kloroform-eter karışımından çöktürülerek elde edildi. E.n= 282°C dir. Verim 0.25 gr, (% 52).



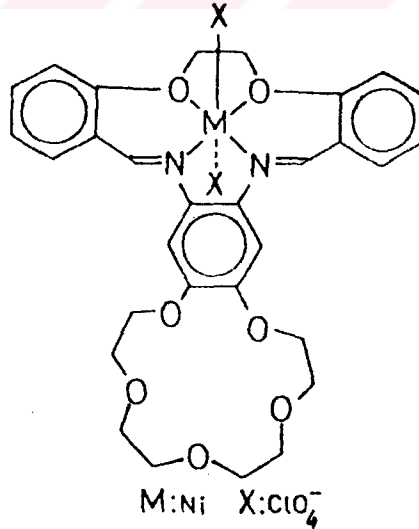
Şekil 4.2.4.1

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.45 (t, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 6H, Ar-H), 6.75 (t, 2H, Ar-H), 5.11 (s, 2H, NH), 4.47 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.13 (t, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.05 (t, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.91 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.70 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 156.18, 148.75, 147.18, 145.29, 136.89, 131.94, 131.74, 130.58, 125.35, 122.95, 121.69, 121.33, 114.76, 111.40, 104.76, 97.26, 78.16, 77.52, 76.89, 73.93, 71.50, 71.44, 71.09, 71.02, 69.80 . M.S (m/z): 536 (28.2). IR (KBr, cm^{-1}): 3360 (N-H), 3020 (Ar-H), 2900 (C-H), 1600 (C=C).

4.3. Komplekslerin Sentezi

4.3.1. $[\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2]$ Kompleksinin Sentezi:

0.073 gr (0.2 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un 20 ml etanoldeki çözeltisi, 0.1064 gr (0.2 mmol) liganın 40 ml etanoldeki çözeltisine damla damla ilave edildi. Meydana gelen çözelti 20 ml ye kadar teksif edildi, soğutuldu ve çöken sarı kristaller süzüldü. Alkol ve dietileter ile yıkanarak vakumda P_2O_5 altında kurutuldu. E.n= 210°C , verim 0.0536 gr, (%42.9).

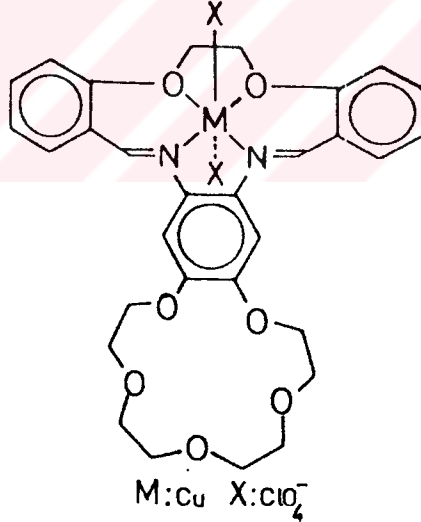


Şekil 4.3.1.1

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ : 7.80 (d, 2H, CH=N), 7.32 (m, 6H, Ar-H), 7.12 (d, 2H, Ar-H), 6.85 (m, 2H, Ar-H), 4.35 (s, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.95 (s, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.70 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). IR (KBr, cm^{-1}): 3035 (Ar-H), 2905 (C-H), 1625 (C=N), 1595 (C=C), 1120-1060. UV-VIS (EtOH): λ_{max} : 354 nm ($\log\epsilon= 3.07$), 318 nm ($\log\epsilon= 3.81$), 309 nm ($\log\epsilon= 3.92$), 230 nm ($\log\epsilon= 3.53$).

4.3.2. $[\text{CuL}(\text{ClO}_4)_2]$ Kompleksinin Sentezi:

0.074 gr (0.2 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un 40 ml etanoldeki çözeltisi, 0.1064 gr (0.2 mmol) ligantın 40 ml etanoldeki çözeltisine damla damla ilave edildi. Meydana gelen çözelti karışımı 20 ml ye kadar teksif edildi, soğutuldu ve çöken beyaz kristaller süzüldü. Alkol ve dietileter ile yıkanarak vakumda P_2O_5 altında kurutuldu. E.n= 244°C dir. Verim 0.0593 gr, (% 37.3).

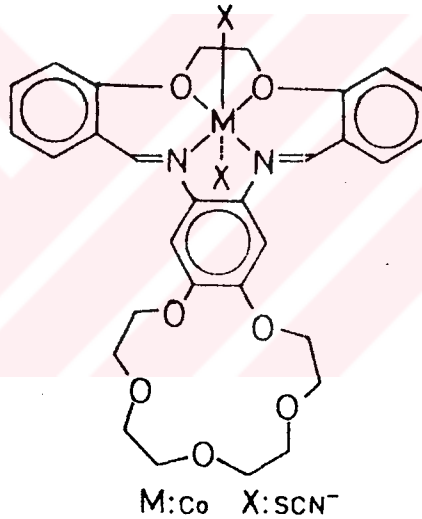


Şekil 4.3.2.1

IR (KBr, cm^{-1}): 3042 (Ar-H), 2900 (C-H), 1620 (C=N), 1100-1045. UV-VIS (EtOH): λ_{max} : 350 nm ($\log\epsilon= 2.85$), 318 nm ($\log\epsilon= 2.32$), 275 nm ($\log\epsilon= 2.82$), 270 nm ($\log\epsilon= 2.61$).

4.3.3. [CoL(SCN)₂] Kompleksinin Sentezi:

0.1064 gr (0.2mmol) ligand 30 ml sıcak etanolde çözüldü. Ayrı bir ortamda 0.058 gr (0.2 mmol) Co(NO₃)₂.6H₂O 15 ml sıcak etanolde çözüldü. Bunun üzerine 0.039 gr (0.4 mmol) KSCN ilave edildi. Oluşan Co(SCN)₂ çözeltide kaldı, diğerleri çöktü. Çözelti karışımı bu haliyle bir süzgeç kağıdından süzülerek ligand çözeltisine damla damla ilave edildi ve 20 ml ye kadar deriştirildi, soğutuldu ve çöken mavi kristaller süzüldü. Alkol ve dietileter ile yıkanarak vakumda P₂O₅ altında kurutuldu. E.n= 253°C dir, verim 0.1410 gr, (% 98).

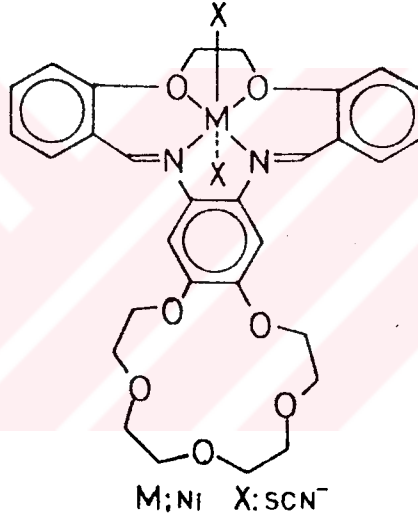


Şekil 4.3.3.1

IR (KBr, cm⁻¹): 3035 (Ar-H), 2900 (C-H), 2040 (SCN⁻), 1620 (C=N), 1590 (C=C). UV-VIS (DMF): λ_{max}: 350 nm (logε= 3.01), 305 nm (logε= 3.44), 276 nm (logε= 3.39), 270 nm (logε= 3.42).

4.3.4. [NiL(SCN)₂] Kompleksinin Sentezi:

0.1064 gr (0.2 mmol) ligand 30 ml sıcak etanolde çözüldü. Aynı ortamda 0.058 gr (0.2 mmol) Ni(NO₃)₂.6H₂O 15 ml sıcak etanolde çözüldü. Bunun üzerine 0.039 gr (0.4 mmol) KSCN ilave edildi. Oluşan Ni(SCN)₂ çözeltilde kaldı, diğerleri çöktü. Çözelti karışımı bu haliyle bir süzgeç kağıdından süzülerek ligand çözeltisine damla damla ilave edildi ve 20 ml ye kadar deriştirildi, soğutuldu ve çöken sarı kristaller süzüldü. Alkol ve dietileter ile yıkanarak vakumda P₂O₅ altında kurutuldu. E.n= 260°C, verim 0.0801 gr, (% 56.7).

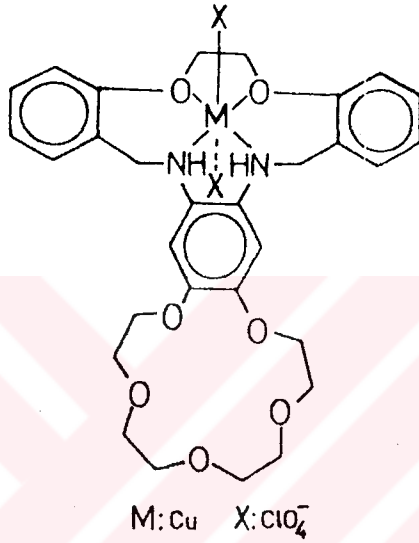


Şekil 4.3.4.1

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 7.88 (s, 2H, CH=N), 7.35 (m, 6H, Ar-H), 7.22 (d, 2H, Ar-H), 6.78 (m, 2H, Ar-H), 4.47 (s, 4H, PhOCH₂CH₂O), 4.01 (s, 4H, PhOCH₂CH₂O), 3.82 (m, 8H, OCH₂CH₂O). IR (KBr, cm⁻¹): 3030 (Ar-H), 2900 (C-H), 2045 (SCN⁻), 1625 (C=N), 1590 (C=C). UV-VIS (EtOH): λ_{max}: 347 nm (logε= 3.23), 305 nm (logε= 3.71), 274 nm (logε= 3.49), 270 nm (logε= 3.42).

4.3.5. [CuLH₂(ClO₄)₂] Kompleksinin Sentezi:

0.037 gr (0.1 mmol) Cu(ClO₄)₂.6H₂O 5 ml sıcak n-butanolde çözüldü. Üzerine 0.0536 gr (0.1 mmol) liganın 3 ml sıcak metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözelti biraz deriştirildikten sonra soğutuldu, sarı kristaller süzüldü ve alkol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda P₂O₅ altında kurutuldu. E.n= 207°C dir. Verim 0.0476 gr, (% 59.6).

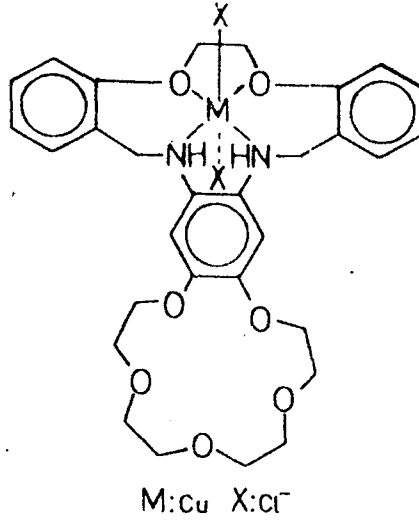


Şekil 4.3.5.1

IR (KBr, cm⁻¹): 3020 (Ar-H), 2910 (C-H), 1620 (C=N), 1590 (C=C), 1110-1050 (ClO₄). UV-VIS (EtOH): λ_{max}: 350 nm (logε= 3.13), 318 nm (logε= 3.60), 275 nm (logε= 3.49), 270 nm (logε= 3.40).

4.3.6. [CuLH₂Cl₂] Kompleksinin Sentezi:

0.017 gr (0.1 mmol) CuCl₂.2H₂O 5 ml sıcak n-butanolde çözüldü. Üzerine 0.0536 gr (0.1 mmol) liganın 3 ml sıcak metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözelti biraz deriştirildikten sonra soğutuldu, kavun içi kristaller süzüldü ve alkol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda P₂O₅ altında kurutuldu. E.n= 165°C dir. Verim 0.037 gr, (% 55.4).

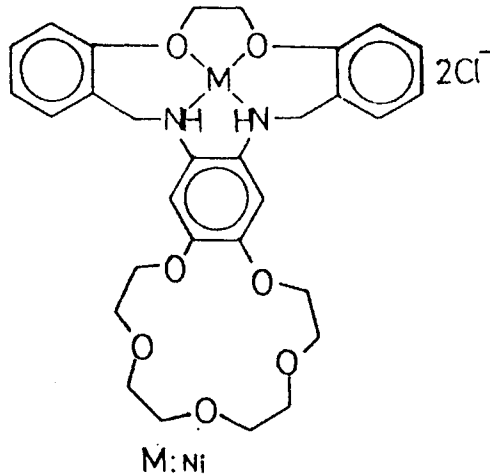


Şekil 4.3.6.1

IR (KBr, cm^{-1}): 3360 (N-H), 3040 (Ar-H), 2900 (C-H), 1605 (N-H), 1590 (C=C). UV-VIS (EtOH): λ_{max} : 354 nm ($\log \epsilon = 2.82$), 306 nm ($\log \epsilon = 3.79$), 277 nm ($\log \epsilon = 3.53$), 255 nm ($\log \epsilon = 3.47$).

4.3.7. [NiLH₂]Cl₂ Kompleksinin Sentezi:

0.0225 gr (0.1 mmol) NiCl₂·6H₂O 5 ml sıcak n-butanolde çözüldü. Üzerine 0.0536 gr (0.1 mmol) ligantın 3 ml sıcak metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözelti biraz deriştirildikten sonra soğutuldu, beyaz kristaller süzüldü ve alkol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda P₂O₅ altında kurutuldu. E.n= 213°C dir. Verim 0.0363 gr, (% 54.2).



Şekil 4.3.7.1

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ : 7.60 (m, 6H, Ar-H), 7.42 (t, 2H, Ar-H), 7.00 (m, 2H, Ar-H), 5.10 (s, 2H, NH), 4.50 (s, 4H, CH_2CH_2), 4.10 (s, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.96 (s, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.82 (s, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.52 (s, 4H, CH_2). IR (KBr , cm^{-1}): 3350 (N-H), 3045 (Ar-H), 2875 (C-H), 1610 (N-H), 1595 (C=C). UV-VIS (EtOH): λ_{max} : 354 nm ($\log\epsilon = 2.67$), 304 nm ($\log\epsilon = 3.76$), 277 nm ($\log\epsilon = 3.50$), 262 nm ($\log\epsilon = 3.40$).

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada; öncelikle taç eter grubu taşıyan bir diaminin sentezi ılımlı şartlarda sağlanmış ve daha sonrada ilk adımda 3,4:9,10-Dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5)-1,12-diaza-5,8-dioksasiklotetradekan-1,11-dien (L) sentez edilmiş, ikinci adımda bu yeni makrosiklik bileşiğin indirgenmesi ile 3,4:9,10-Dibenzo-13,14-benzo (15-crown-5)-1,12-diaza-5,8-dioksasiklotetradekan (LH₂) hazırlanmıştır. Son basamakta ise sentez edilen yeni makrosikliklerin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri oluşturulmuş ve her basamak ¹H, ¹³C-NMR, IR, UV-VIS, Kütle Spektrometresi ve Elementel Analiz verileri ile izlenmiştir.

4',5'-Dinitrobenzo (15-crown-5)'in n-butanoldeki çözeltisinin %10 Pd/C ile hidrazin hidrat beraberinde indirgenmesinden 4',5'-Diaminobenzo (15-crown-5) elde edilmiştir. İndirgenme ürünün ¹H ve ¹³C-NMR değerleri indirgenmenin tamamlandığını göstermektedir. ¹H-NMR spektrumunda -NH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değerlerinin 3.11 ppm'de ortaya çıkması ve IR spektrumunda -NH₂ gerilme ve eğilme titreşimlerinin sırası ile 3350 ve 1620 cm⁻¹ de görülmesi aminli yapının oluştuğunu ortaya koymaktadır. ¹³C-NMR değerlerinin literatürde (33, 34) verilen değerlere uygunluk göstermesi 4',5'-Diaminobenzo (15-crown-5)'in oluştuğunu göstermektedir.

1,4-Bis (2'-formilfenil)-1,4-dioksabutan ile 4',5'-diaminobenzo (15-crown-5)'in kondenzasyonu sonucunda; aldehite ait (C=O) gerilme, diamine ait (NH₂) gerilme ve eğilme titreşimleri kaybolmakta, buna karşılık azometin (C=N) grubuna ait gerilme titreşimleri 1655 cm⁻¹ de ortaya çıkmaktadır. Kondenzasyondan sonra amine ait δ= 3.11 ppm deki kimyasal kayma değerlerinin kaybolması, taç eter grubunun bileşikteki varlığını gösteren δ= 4.45-3.72 ppm aralığında 16H'lık kimyasal kayma değerlerinin varlığı yine taç eter grubuna ait ¹³C-NMR spektrumunda δ= 70.93-69.59 ppm değerlerinin varlığı makrosiklik oluşumu göstermektedir.

Ayrıca bu maddeye ait (L) kütle spektrometresi değeri [M.S(m/z):532] nin konstitusyonla tam bir uyum halinde oluşu ve elementel analiz

değerlerindeki uyuşma teklif edilen yapının doğruluğunu göstermektedir.

Sentezlenen makrosiklik bileşiğin (L), NaBH_4 ile mutlak etanollü ortamda indirgenmesinden bu bileşiğe ait IR spektrumunda azometin grubuna ait gerilme titreşimi değerleri kaybolmakta, buna karşılık sekonder aminin varlığını gösteren gerilme titreşimi 3360cm^{-1} de ortaya çıkmaktadır. İndirgenme sonucu oluşan bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda azometin grubuna ait $\delta = 7.98$ ppm deki rezonansın kaybolmasına karşılık sekonder amin oluşumuna delalet eden kimyasal kayma değerinin $\delta = 5.11$ ppm de görülmesi indirgenmenin yeni ürünün oluşumu ile sonuçlandığını göstermektedir. Yeni bileşiğe ait elementel analiz değerleri ve kütle spektrumu değeri $[\text{M.S(m/z):}554(\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O})]$ yazılan konstitusyonun doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca, bu yeni ürüne (LH_2) ait $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri indirgenmemiş yapıya (L) ait değerlerle benzerlikler arz etmektedir.

Makrosiklik ligandların (L ve LH_2) Ni(II) komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerleri ligandlarla büyük paralellikler göstermektedir. Ancak azometin protonuna ve sekonder amin protonuna ait kimyasal kayma değerlerinde küçük kaymalar dikkat çekmektedir. Aynı gruplara ait IR spektrumlarında da görülen kaymalar azotların metaller ile koordinasyona girmesi sebebiyledir. Bu üç Ni(II) kompleksinden $[\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2]$ ve $[\text{NiLH}_2(\text{SCN})_2]$ 'nin polar çözücülerde kolay disosiyasyon olmaması ancak $[\text{Ni}(\text{LH}_2)]\text{Cl}_2$ kompleksinin kolay disosiyasyon olması, ilk iki kompleks de anyonların koordinasyona iştirak ederek oktahedral (distorsiyon olmuş) bir yapı oluşturmalarına karşılık sonuncu kompleks kare düzlem bir yapı oluşturmasındandır.

Polar çözücülerde kolay disosiyasyon olmayan Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin durumu paramagnetik olmalarından dolayı NMR spektrumlarının alınmaması sebebiyle IR spektrumları ile izlenebilmektedir. Bu komplekslere ait IR değerleri ligandlara ait değerler ile benzerlik göstermekte, ancak azometin (C=N) ve sekonder amin ($-\text{NH}$) değerlerinde, kaymalar ortaya çıkmaktadır. Bu kaymalar, azot atomlarının donör olarak davranmalarından dolaydır. Polar çözücülerde kolay disosiyasyon olmama anyonların koordinasyona iştirak ettiklerini ve oktahedral yapılar oluşturmalarını göster-

mektedir.

Değerlendirmeler ışığında teklif edilen yapıların doğruluklarının analitik ve spektral verilerle desteklendiği sonucuna varılmıştır.



6. KAYNAKLAR

- (1) Melson, G. A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum press, New York, (1979).
- (2) Izattand, R. M. ve Christansen, J. J., Synthesis of Macrocycles, Wiley-Inter Science, New York, (1987).
- (3) Lindoy, L. F., The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, Cambridge University Press, Cambridge, (1989).
- (4) Henrick, K., Tasker, P.A. ve Lindoy, L.F., The Specification of Bonding Cavities in Macrocyclic Ligands, Progress in Inorganic Chemistry, 33 (1985) 1-58.
- (5) Hoard, J. L., In Porphyrins, Elsevier Metalloporphyrins, ed. K. M. Smith. Amsterdam, 8 (1975).
- (6) Imajo, S., Nakanishi, K., Roberts, M. ve Lippard, S. J., Tropocoronands, a New Class of Metal-Complexing Macrocycles Derived from Aminotroponeiminates, Journal of The American Chemical Society, 105 (1983) 2071-3.
- (7) Vallee, B. L. ve Williams, R. J. P., METALLOENZYMES: The Entatic Nature of Their Active Sites, Proceedings of The National Academy of Science U.S.A, 59 (1968) 498-505.
- (8) Truex, T. J. ve Holm, R. H., Synthesis and Properties of Tetraaza [14] tetraene and Tetraaza [14] hexaene Macrocyclic Complexes, Journal of The American Chemical Society, 94 (1972) 4529-38.
- (9) Ogawa, S. ve Shiraishi, S., A Tautomerisable Macrocyclic Compound containing Two Aza-bridged 2,2'-Bipyridine Moieties, Journal of The Chemical Society, Perkin Transactions I, (1980) 2527-30.
- (10) Goedken, V. L., Pluth, J. J., Peng, S. M. ve Bursten, B., Structure Relationships between the Four-Coordinate, S=1, Macrocyclic Complex, $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4)]$, and the Neutral Ligand, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$, Journal of The American Chemical Society, 98 (1976) 8014-21.

- (11) Bishop, M. M., Lewis, J., O'Donoghue, T. D., Raithby, P. R. ve Ramsden, J. N., Chemistry of Polydentate Ligands. Part 8. Preparation and Properties of Iron (II) Complexes with Quinquedentate Macrocyclic Ligands. Crystal and Molecular Structure of a Compound where High-spin Fe^{II} sits in the Ligand Cavity. Electrochemistry of a Series of Complexes with the Macrocycles, Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions, (1980) 1390-6.
- (12) Drew, M. G. B., Cabral, J. DeO., Cabral, M. F., Esho, F. S. ve Nelson, S. M., Alkaline Earth, Lead (II), and Cadmium (II) Complexes of a Nitrogen Analog of [18] annulene; X-ray Crystal Structure of the Lead and Cadmium Complexes, Journal of The Chemical Society, Chemical Communications, (1979) 1033-5.
- (13) Koyama, H. ve Yoshino, T., Syntheses of Some Medium Sized Cyclic Triamines and Their Cobalt (III) Complexes, T. Bulletin of The Chemical Society, Japan, 45 (1972) 481-4.
- (14) Zuckman, S. A., Freeman, G. M., Troutner, D. E., Volkert, W. A., Holmes, R. A., Van Derveer, D. G. ve Barefield, E. K., Preparation and X-ray Structure of trans-Dioxo (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) technetium (V) Perchlorate Hydrate, Inorganic Chemistry, 20 (1981) 2386-9.
- (15) Gök, Y. ve Yıldız, S. Z. Yayına Gönderilmiş Çalışma., (1993).
- (16) Lai, T. F. ve Poon, C. K., Crystal Structure of cis-(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane) ethylenediaminecobalt (III) Chloride Trihydrate, Inorganic Chemistry, 15 (1976) 1562-6.
- (17) Bosnich, B., Poon, C. K. ve Tobe, M. L., Complexes of Cobalt (III) with a Cyclic Tetradentate Secondary Amine, Inorganic Chemistry, 4 (1965) 1102-8.
- (18) Barefield, E. K. ve Wagner, F., Metal Complexes of 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, N-Tetramethylcyclam, Inorganic Chemistry, 12 (1973) 2435-9.

- (19) Micheloni, M., Paoletti, P., Burki, S. ve Kaden, T. A., Spectrophotometric and Thermodynamic Studies of Solvents and Unidentate Ligands Interaction with the Pentacoordinate Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} Complexes of 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, Helvetica Chimica Acta, 65 (1982) 587-94 and references there in.
- (20) Alcock, N. W., Herron, N. ve Moore, P., Comparison of the Structure and Dynamic Properties of Aniono (1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) Zinc (II) Perchlorate Complexes in Nitromethane Solutions, and the Crystal and Molecular Structure of the Chloro-complex, Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions, (1978) 1282-8.
- (21) Herron, N. ve Moore, P., Equilibrium and Structural Studies of Nickel (II) Complexes of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane in coordinating Solvents and Nitromethane Solution: Isolation of bis (Solvento) Adducts of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca Nickel (II) Perchlorate, Inorganic Chimica Acta, 36 (1979) 89-96.
- (22) Wagner, F. ve Barefield, E. K., N-Alkylation of Macrocyclic Secondary Amine Complexes of Nikel (II), Inorganic Chemistry, 15 (1976) 408-17.
- (23) Klaehn, D. D., Paulus, H., Grewe, R. ve Elias, H., Copper (II) and Nickel (II) Complexes of the Tetra-N-methylated Macrocycle Dibenzocyclam: Synthesis, Crystal Structure, and Kinetics of Formation and Substitution, Inorganic Chemistry, 23 (1984) 483-90.
- (24) Constable, E. C., Khan, F. K., Lewis, J., Liptrot, M. C. ve Raithby, P. R., The Preparation and Coordination Chemistry of 2,2':6',2''-Terpyridine Macrocycles. Part 4. Structural Characterisation of an Intermediate in a Transient Template Reaction, Journal of The Chemical Society, Dalton Transactoins, (1985) 333-5.

- (25) Abid, K. K., Fenton, D. E., Casellato, U. ve Vigato, P. A., The Template Synthesis and Crystal and Molecular Structure of a Sexidentate Schiff-base Macrocyclic Complex of Samarium (III), [Sm(C₁₈H₁₈N₆)(NO₃)(OH)(H₂O)]NO₃.2MeOH, Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions, (1984) 351-4.
- (26) Pett, V. B., Diaddario, L. L., Dockal, E. R., Corfield, P. W., Ceccarelli, C., Glick, M. D., Ochrymowycz, L. A. ve Rorabacher, D. B., Ring Size Effects on the Structure of Macrocyclic Ligand Complexes: Copper (II) Complexes with 12-16-Membered Cyclic Tetra-thia Ethers, Inorganic Chemistry, 22 (1983) 3661-70.
- (27) Micheloni, M., Paoletti, P., Siegfried-Hertli, L. ve Kaden, T. A. Solution Chemistry of Macrocycles. Part 4. Thermodynamics of Protonation and Complexation of several N₂S₂ Macrocycles, Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions, (1985) 1169-72.
- (28) Lindoy, L. F. ve Busch, D. H., Nickel (II) and Cobalt (II) Complexes of a New Sexadentate Macrocycle, Journal of The American Chemical Society, 91 (1969) 4690-3.
- (29) Kauffmann, T. ve Ennen, J., Makrocyclische, Luftbestandige Acht-Und Sechselektronenliganden Fur Ubergangsmetalle, Tetrahedron Letters, (1981) 5035-8.
- (30) Mealli, C., Sabat, M., Zanobini, F., Ciampolini, M. ve Nardi, N. Macrocyclic Polyphosphane Ligands. Iron (II), Cobalt (II), and Nickel (II) Complexes of (4RS, 7RS, 13SR, 16SR)-Tetraphenyl-1,10-dipropyl-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraphosphacyclo-octadecane: Crystal Structures of Their Tetraphenylborate Derivatives, Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions, (1985) 479-85.
- (31) Schori, E., Jagur-Grodzinski, J. ve Shporer, M., Kinetics of Complexation of Macrocyclic Polyethers with Sodium Ions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. II. Solvent Effects, Journal of The American Chemical Society, 95 (1973) 3482.

- (32) Armstrong, L. G. ve Lindoy, L. F., Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands. Nickel (II) Complexes of a New Series of Cyclic Ligands Derived from Salicylaldehyde, Inorganic Chemistry, 14 (1975) 1322-5.
- (33) Gök, Y., An Improved Synthesis of 4',5'-Diaminobenzo(15-Crown-5), Organic Preparation and Procedures International, 22 (1990) 641.
- (34) Sakata, K. ve Annoura, T., The Characterization and Spectroscopic Properties of Nickel (II) and Copper (II) Complexes of 2,3,11,12-bis (1',4',7',10',13'-pentaoxatridecamethylene) -5,14-dihydro-7,16-diethyldibenzo [b,i]-[1,4,8,11] tetraazamacrocyclic and Crown Ether Functionalities, Inorganic Chimica Acta, 176 (1990) 123.



7. EKLER

Tablo 1. Taç Eter Grubu Taşıyan Azot-Oksijen Karışık Donorlü Makrosiklik Ligantların ve Komplekslerinin Analitiksel ve Fiziksel Verileri (Bulunan).

<u>Bileşik</u>	<u>E.N.</u> , (<u>°C</u>)	<u>Renk</u>	<u>(%) Analiz</u>		
			<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>
L	275	Sarı	67.67 (67.39)	6.02 (5.86)	5.26 (5.02)
LH ₂	282	Beyaz	67.16 (66.92)	6.72 (6.51)	5.22 (4.95)
[NiL(ClO ₄) ₂]	210	Sarı	45.59 (45.21)	4.05 (3.77)	3.55 (3.24)
[CuL(ClO ₄) ₂]	244	Beyaz	45.28 (45.04)	4.03 (3.81)	3.52 (3.29)
[CoL(SCN) ₂]	253	Mavi	54.32 (54.11)	4.53 (4.32)	7.92 (7.63)
[NiL(SCN) ₂]	260	Sarı	54.34 (54.07)	4.53 (4.28)	7.92 (7.71)
[CuLH ₂ (ClO ₄) ₂]	207	Sarı	44.94 (44.68)	4.74 (4.53)	3.50 (3.26)
[CuLH ₂ Cl ₂]	165	Kavun içi	53.49 (53.25)	5.65 (5.42)	4.16 (3.91)
[NiLH ₂ Cl ₂]	213	Beyaz	53.99 (53.66)	5.55 (5.33)	4.20 (3.97)

ÖZGEÇMİŞ

26.02.1969 tarihinde Trabzon'da doğdu. 1980 yılında Kurtuluş ilkokulunu, 1983 yılında Kanuni Ortaokulunu ve 1986 yılında da Trabzon Lisesini bitirdi. 1985-86 öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi ve 1990 yılında mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Programına başladı.

1993 yılında Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen bu görevine devam etmektedir.