

39085

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

YENİ MAKROSİKLIK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

VE İYON SEÇİMLİLİĞİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ümmühan OCAK

OCAK 1994

TRABZON

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMAN MERKEZİ
TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

YENİ MAKROSİKLIK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

VE İYON SEÇİMLİLİĞİNİN İNCELENMESİ

Kimyager Ümmühan OCAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Yüksek Lisans (Kimya)"

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10.01.1994

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 28.01.1994

Tez Danışmanı : Doç.Dr. H.Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Yaşar GÖK

Enstitü Müdürü : Prof.Dr.Temel SAVAŞKAN

OCAK 1994

TRABZON

ÖNSÖZ

Bu çalışma K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Yüksek Lisans Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın Yüksek Lisans Tezi olarak seçiminde ve çalışmalarım süresince, değerli bilgileriyle bana yön veren, yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç.Dr. H.Basri Şentürk'e ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Doç.Dr. Yaşar GÖK'e ve yine değerli yardımlarını gördüğüm Yrd.Doç.Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında büyük yardımını gördüğüm Arş.Gör. Halit KANTEKİN'e ve IR spektrumlarını alan Arş. Gör. S. Zeki YILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Trabzon, Ocak 1994

Ümmühan OCAK

Not: Bu çalışmanın bir kısmı; Journal of Chemical Research (İngiltere) dergisine yayına gönderilmiştir.

ÖZET	V
SUMMARY	VI
1. GENEL BİLGİLER	1
2. OKSİMLER	6
2.1. Oksimlerin Adlandırılması	6
2.2. Oksimlerin Özellikleri	7
2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu	8
2.4. Oksimlerin Eldesi	10
2.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilaminle Reaksiyonundan	10
2.4.2. Ketiminlerin Hidroksilaminle Reaksiyonundan	11
2.4.3. Nitrosolama Metoduyla	11
2.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden	11
2.4.5. Primer Aminlerin Hidrojenperoksit ile Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi Metoduyla	12
2.4.6. Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan	12
2.4.7. o-Asetil-Benzensülfon Hidroksamik Asid'in Alkillen mesi ve Hidrolizi ile Gerçekleştirilen Oksim Sentezi	13
2.4.8. Disiyan-di-N-Oksit Katılması	13
3. CROWN ETERLER	15
4. OKSİM KOMPLEKSLERİ	19
4.1. Siklik Olmayan Oksim Kompleksleri	19
4.2. Makrosiklik Oksim Kompleksleri	25

5. DENEYSEL KISIM	27
5.1. Kullanılan Aletler	27
5.2. Ligandın Sentezi	28
5.2.1. Benzo [15-crown-5] Sentezi	28
5.2.2. 4'-Nitrobenzo [15-crown-5] Sentezi	28
5.2.3. 4'-Aminobenzo [15-crown-5] Sentezi	28
5.2.4. N,N'-Bis (o-karbometoksifenil)diaminogliksim (H ₂ L ₁) Sentezi	29
5.2.5. N,N'-Bis[o-(N-benzo-15-crown-5)-karbomil]diamino- gliokgliksim (H ₂ L ₂) Sentezi	30
5.3. Komplekslerin Sentezi	32
5.3.1. Kloro(piridin)-bis{{N,N'-bis{2-[N-benzo (15-crown-5)]-karbomil}diaminogliksimato}} Kobalt (III), [Co(HL ₂) ₂ (Py)Cl] Sentezi	32
5.3.2. Kloro(piridin)-{{1,1,8,8,-tetrafloro-bis{{N,N'- di{2'-[N-benzo(15-crown-5)karbomil]}}-2,7,9,14- tetraoksa-3,6,9,13-tetraaza-1,8-diboro-siklo- tetradekan-3,5,10,12-tetraen}}}}Kobalt (III), [Co(HL ₂ BF ₂) ₂ (Py)Cl] Sentezi	33
5.4. Ekstraksiyon	34
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	35
7. KAYNAKLAR	38
8. ÖZGEÇMİŞ	41

ÖZET

Yeni Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi ve İyon Seçimliliğinin İncelenmesi.

Bu çalışmada 4'-aminobenzo(15-crown-5) ve substitue diaminoglioksimin reaksiyonundan crown eter grupları ihtiva eden yeni bir (E,E)-dioksim bileşiği sentezlenmiştir. Substitue diaminoglioksim ise metilantranilat ve (E,E)-dikloroglioksim kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen (E,E)-dioksimin kobalt (III) kompleksi aksiyal ligand olarak klorür iyonları ile beraber piridin kullanılmasıyla sentezlenmiştir. Bu kompleksin bortriflorür etileter kompleksi ile muamele edilmesi sonucu BF_2^+ köprülü kobalt (III) kompleksi elde edilmiştir. Daha sonra UV-VIS spektrofotometresi ile bu yapının lityum, sodyum, potasyum pikratların sulu çözeltiden diklormetan fazına ekstraksiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonunda sentezlenen dioksim bileşiğinin potasyum iyonlarını sulu fazdan organik faza %83 oranında taşıdığı bulunmuştur.

Dioksimin yapısı, dioksim makrosikliği ve bunların kompleksleri 1H , ^{13}C -NMR, IR, Kütle spektral verileri ve elementel analiz sonuçları ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Crown eter, makrosiklik kompleks, ligand, ekstraksiyon.

SUMMARY

The Synthesis of New Macrocyclic Compounds and Investigation of Their Ion Selective Effects.

A novel (E,E)-dioxime which contains crown ether groups has been synthesized from the reaction of 4'-aminobenzo(15-crown-5) and substituted diaminoglyoxime which has been prepared from methylantranilate and (E,E)-dichloroglyoxime. The cobalt (III) complex of (E,E)-dioxime has been obtained with pyrdine, together with chlorine ions as axial ligands. The cobalt (III) complex of BF_2^+ bridged is achieved with the cobalt (III) complex of (E,E)-dioxime and borontrifloride ethyl ether complex. In addition to that, by used UV-VIS spectrophotometer the ion extraction capability of the cobalt (III) complex of BF_2^+ bridged towards lithium, sodium, potassium picrate from aqueous solition to dichloromethane has been measured. The ion extraction capability of the dioxime compound towards potassium picrate from aqueous solition to dichloromethane has been found 83% .

The structure of dioximes, dioxime macrocycle and their complexes are proposed according to elemental analysis ^1H and ^{13}C -NMR, IR, and Mass spectral data.

Key Words: Crown ether, Macrocyclic Complex, Ligand, Extraction.

1. GENEL BİLGİLER

Koordinasyon kimyasının temelleri A. Werner tarafından atılmış olup bilhassa 1911'den sonra hızlı bir gelişme göstermiştir(1). Bugün daha çok "Koordinasyon Bileşikleri" olarak bahsedilen eski adı ise "Kompleks Bileşikler" olan anorganik bileşikler, organik kimya ile anorganik kimya arasındaki kesin sınırların kalkmış olduğunun tipik örneklerini teşkil ederler(2). Bu bileşikler bir merkez atomu veya iyonu (genellikle bir metal) ve onun etrafını çevreleyen bir iyon veya moleküller grubunu içerirler. Merkez atomu ve onun etrafındaki iyon ve moleküllerin toplam yüklerine bağlı olarak bir kompleks anyonik, katyonik ya da nötral olabilir.

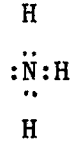
Koordinasyon bileşiklerinin kimya endüstrisinde önemli bir yeri vardır. 1963'de kimya dalında Nobel ödülü alan Dr. K.Ziegler ve Prof. Dr.G.Natta'nın araştırmaları binlerce polietilen türevlerinin üretilmesine imkan sağlamıştır. Burada söz konusu olan polimerizasyon reaksiyonları için kullanılan Ziegler - Natta katalizörleri alüminyum ve titan metallерinin birer kompleksleridir(3). Bitkilerdeki fotosentez için gerekli olan klorofilin bir magnezyum kompleksi ve hayvanlardaki oksijen taşıyıcısı olan hemoglobinin bir demir kompleksi olması da biyokimyasal bakımdan metal komplekslerinin önemini ortaya koymaktadır.

Werner'in koordinasyon teorisi, sekonder valans kavramı ile $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ gibi komplekslerin oluşumu için yeterli bir açıklama getirmektedir. Bu teori komplekslerin özelliklerini ve stereokimyasını da açıkladığı için koordinasyon kimyasının gerçek anlamda temelini oluşturur.

Metal komplekslerinin oluşumunu açıklamak için günümüzde üç

teori kullanılmaktadır. Bu teoriler Valans Bağ Teorisi, Elektrostatik Kristal Alan Teorisi ve Moleküler Orbital Teoridir.

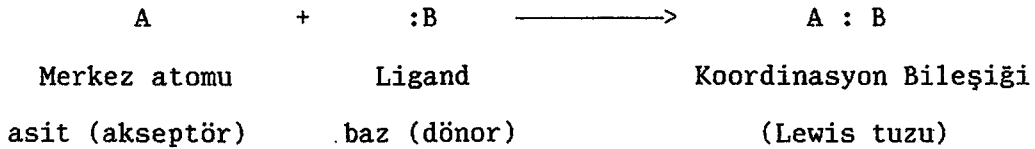
1916'da Lewis A ve B gibi iki atom arasındaki bağı bir elektron çiftinin paylaşılması ile oluşabileceğini ileriye sürdü. Genellikle her bir atomun birer elektron vermesi söz konusudur. Oluşan bağ "Kovalent Bağ" olarak isimlendirilir. NH_3 molekülünün Lewis diyagramı Şekil 1'deki gibidir.



Şekil 1. Amonyakın Lewis Diyagramı

Görüldüğü gibi NH_3 molekülündeki serbest elektron çifti diğer bazı atomlarla ortaklaşa kullanılabilir. Sonuçta oluşan bağ bir kovalent bağdır, fakat her iki elektron da azot tarafından verildiği için böyle bağlar "Koordinatif Kovalent Bağ" olarak isimlendirilir.

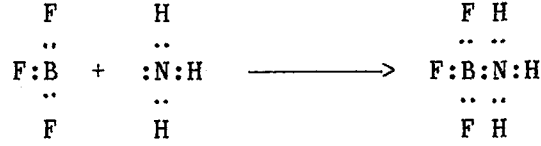
Lewis asit-baz teorisine göre bir elektron çifti alabilen maddeler "asit", bir elektron çiftini verebilen maddeler "baz" olarak tanımlanır. Bazan asit yerine "akseptör" baz yerine de "dönör" terimleri kullanılır. Bir asit ve baz reaksiyonu Şekil 2'de görüldüğü gibi bir koordinasyon bağının ve bir koordinasyon bileşiğinin oluşumu ile sonuçlanır.



Şekil 2. Koordinasyon Bileşiğinin Oluşumu

Lewis asit-baz kavramı metal iyonlarını asit olarak kabul eder. Bu nedenle BF_3 , AlCl_3 , SO_3 ve SiF_4 gibi elektron çiftlerini kabul

eden bileşikler asittirler. F_3BNH_3 ve $C_5H_5NSO_3$ gibi bileşikler aynı zamanda koordinasyon bileşiklerine de örnektir. Şekil 3'de bortriflorürün amonyakla oluşturduğu koordinasyon bileşiği görülmektedir.



Şekil 3. BF_3 'ün NH_3 ile Verdiği Koordinasyon Bileşiği

Elektron çiftlerini metaller ile paylaşan ligandlar Lewis bazı görevini yaparlar. Bunlara örnek olarak H_2O :, $:NH_3$, $(C_2H_5)_3P$:, $:CO$ ve $:NH_2CH_2CH_2NH_2$ gibi bileşiklerin yanında $:\ddot{Cl}:^-$, $:CN^-$, $:\ddot{O}H^-$, $:NO_2^-$,

$:O=C(=O)C(=O):^{-2}$ gibi iyonları verebiliriz.

Koordinasyon kimyasında en önemli yapılardan bir tanesi şelat bileşikleridir. Şelat bileşiklerinde metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla dönator özelliğe sahip grup söz konusudur. Bir çok organik bileşik ikiden fazla grupla bir metale koordinatif veya kovalent olarak bağlanabilir. Buna göre ligandlar taşıdıkları dönator grupların sayısına göre "bir dişli", "iki dişli" vb. isimler alırlar. Bir dişli ligand ihtiva eden komplekslerin şelat halkası oluşturamayacağı açıktır.

Şelatlar, renkli çözeltiler vermelerinden, iç kompleks tarzında olanların sudaki çözünürlüklerinin az olmasından yararlanılarak spektrofotometrik ve gravimetrik olarak tayin edilebilirler(4).

Bir kompleks veya şelat bileşiğinin oluşumu reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna ve koordinasyon sayısına bağlı olduğu gibi ligand olarak isimlendirilen yapıların aktif grup veya grupları ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır.

Metal atomlarının çoğu kompleks ve şelat verme özelliği gösterir. Bununla beraber metalle bağ teşkil eden döner atomları yalnız 5. ve 6. grupların daha çok metal olmayan azot, oksijen ve kükürt elementleridir. Oluşan kararlı şelat halkaları genellikle beş ve altı halkalı olup doymuş halkalar takdirinde beş üyeli şelatların, bir veya daha fazla çifte bağ mevcut ise altı üyeli şelat halkalarının oluşumunun tercih edileceği söylenebilir. Fakat bunun istisnaları da vardır. Örneğin α -dioksimlerde iki çifte bağ olmasına rağmen Nikel(II) ve Kobalt(III) kompleksleri beş üyeli şelatlar oluşturarak çok sağlam kompleksler teşkil ederler.

Koordinasyon bileşikleri içerisinde vic-dioksimlerle yapılan komplekslerin söz konusu olduğunu görmekteyiz. Oksim ifadesi oksimin ($R_1R_2C=NOH$) (R_1 ve R_2 : alkil grupları) adının kısaltılması ile ortaya çıkmıştır. Oksimlerdeki azot atomu zayıf bazik karakterde iken hidroksil grupları asidik karakterde olup amfiprotik maddelerdir(5). Oksimlerin geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerin ilk örneğini dimetilglioksimin Ni^{+2} iyonları ile verdiği bis(dimetilglioksimato) Nikel(II) teşkil eder. Bu yapının beş üyeli iki şelat halkası ve iki hidrojen köprüsünden oluştuğu tespit edilmiş olup diğer taraftan yeni vic-dioksimlerin sentezi yapılmış ve bunların metal kompleksleri izole edilmiştir.

vic-Dioksimlerin ilk akla gelen sentez yöntemlerinden birisi α -dikarbonil bileşiklerinin uygun bir çözücü içerisinde hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonudur(6). Ancak, antrakinondioksimde bu reaksiyonu gerçekleştirebilmek için piridin gibi özel bir çözücünün kullanılması gereklidir. Diğer yandan α -dikarbonil grupları N, O, S gibi iki elektronegatif atom arasında ise hidroksilamin ile yukarıda belirtilen şartlarda dioksim elde etmek mümkün olmaz. Böyle durumlarda NH, SH veya OH gruplarına disiyen-di-N-oksit katılma reaksiyonu tercih edilir(7). Disiyen-di-N-oksit ($O^- - N = C^+ - C^+ = N - O^-$), anti-diklorglioksimin soğukta, polar olmayan bir çözücü içindeki çözeltisine

sodyumkarbonat çözeltisi ilavesi ile elde edilir ve NH_2SHOH sırasına göre bu gruplara katılır.

Metal-şelatların teorik ve uygulamalı kimya ile bunlara yakın sahalardaki değeri bugün genel olarak kabul edilmiştir. Şelat teşkil eden maddeler geniş ölçüde kalitatif ve kantitatif analizlerde kullanılmaktadır. Örneğin 8-hidroksikinolin ve o-fenantrolin analitik ayırma ve çöktürmelerde kullanılabilir.

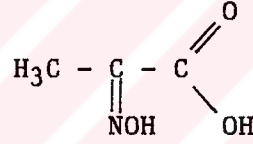
Bu çalışmada sentezlemeyi düşündüğümüz dioksim bileşiğinin alkali metal katyonlarının kantitatif analizinde kullanılabileceğini göstermeyi amaçlamış bulunmaktayız.



2. OKSİMLER

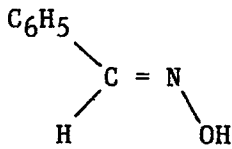
2.1. Oksimlerin Adlandırılması

Kolaylık olması bakımından eskiden oksimler meydana geldikleri aldehit veya ketonun isminin sonuna " oksim" kelimesinin getirilmesi ile adlandırılıyordu. Örneğin asetaldehitten oluşan oksim asetaldoksim [$\text{CH}_3\text{-CH=NOH}$] ve benzofenondan oluşan oksim ise benzofenonoksim [$\text{Ph}_2\text{C=NOH}$] gibi (Ph:fenil). Günümüzde ise oksim grubu "hidroksimino" eki vasıtası ile isimlendirilirken keton veya aldehit ana grup olarak alınır(5). Örneğin Şekil 4'deki yapıyı 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirebiliriz.

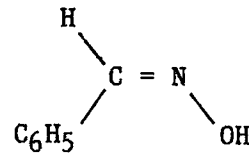


Şekil 4. 2-hidroksimino propiyonik asit

Oksimlerde genellikle syn- ve anti- ön ekleri ile gösterilen geometrik izomeri söz konusudur. Alkenlerdeki cis- izomerinin benzerine syn- ve trans- izomerinin benzerine de anti- izomeri denilir. syn-izomerinde -OH ve -H (ya da R grupları) karbon-azot çifte bağının aynı tarafında, anti- izomerinde ise ters taraflarındadır (Şekil 5,6).

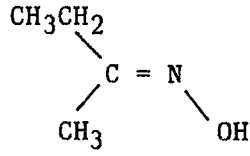


Şekil 5. Syn-benzaldehitoksim

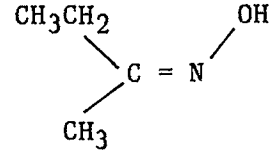


Şekil 6. Anti-benzaldehitoksim

Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde bu ekler referans olarak alınan substituentlerin yerine göre seçilir (Şekil 7,8).



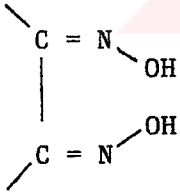
Şekil 7. Syn-metil etil ketoksim
veya anti-etil metil ketoksim



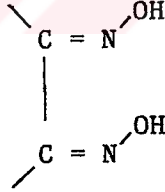
Şekil 8. Syn-etil metil ketoksim
veya anti-metil etil ketoksim

Görüldüğü gibi etil grubu referans olarak alındığında -OH ve etil grubunun aynı tarafta olması syn- ekini, farklı tarafta olması ise anti- ekini almasına sebep olur. Metil etil ketoksim şeklinde yazıldığında da aynı kurala uyulur(8).

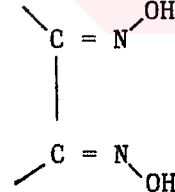
α -dioksimlerde ise bu ekler Şekil 9,10,11'de görüldüğü gibi -OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır (9).



Şekil 9. Syn-



Şekil 10. amphi-
(veya syn- anti)



Şekil 11. anti-

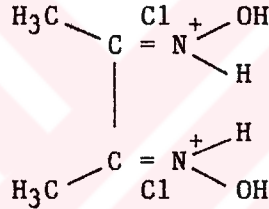
2.2. Oksimlerin özellikleri

Oksimler genellikle suda az çözünen, renksiz, orta derecelerde eriyen maddelerdir. Sadece küçük molekül ağırlığına sahip olanlar dikkate değer ölçüde uçucudurlar(10).

Zayıf asidik özellik gösteren oksimler bu özelliklerinden dolayı sulu NaOH'da çözünürler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pK_a

değerleri 10 ile 12 arasındadır. α -keto grubu asit gücünü belirgin bir şekilde artırdığından α -dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asidik özellik gösterirler. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin asidik olduğu hemen farkedilebilir. Glioksimde, $pK_a=9$, dimetilglioksimde $pK_a=10.7$ değerliindedir.

Diğer taraftan oksimlerin yapısındaki (C=N) grubu zayıf bazik karakterdedir. İminlerle (C=NH) bazlıklarını karşılaştıracak olursak oksimlerin 10 kat daha zayıf bazik karaktere sahip olduklarını görürüz. Bunun nedeni iminlerdeki hidrojenin yerine hidroksil grubunun gelmesidir. Oksimler genellikle derişik mineral asitlerinde çözünürler, seyreltiklerinde ise çökerler ve buradan da aside bağlı tuz kristalleri izole edilebilir (Şekil 12).



Şekil 12. Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu

2.3.Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

Oksimlerin yapılarının ve söz konusu olabilecek izomeri şekillerinin yüzyılımızın ilk on senesinde tartışıldığını görmekteyiz. Bu konudaki çalışmalara Meisenheimer ve Theilacker NMR spektroskopisi yardımıyla devam etmişlerdir(11).

X-Ray kristalografi metoduyla oksimlerin yapıları incelenmiş ve asetonoksim için Tablo 1'deki değerler bulunmuştur.

Oksimlerdeki dikkati çeken bir özellik C=N bağı etrafında dönmenin engellenmiş olması nedeni ile ortaya çıkan geometrik izomeridir. Bir çok aldehit ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bunların çoğu birbirine dönüşebilir.

Tablo 1. Asetonoksim için Bazı Bağ Uzunluęu ve Bağ Ağısı Değerleri

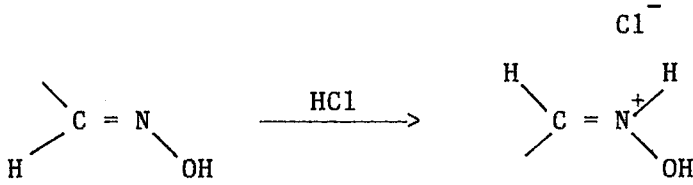
	Bağ Uzunluęu	Bağ Ağısı
C=N	1.29 A°	
N-O	1.36 A°	
CC-C(syn)	1.49 A°	
C-C (anti)	1.55 A°	
C-C-N ^O		111°
C-C ^N (syn)		131°
C-C ^N (anti)		113°

izomerizasyon ısıları arasındaki farklar yapısal olmakla beraber fazla değildir. Aldehit oksimlerinin izomerizasyon ısıları 0.5-5 kcal/mol arasındadır.

Geometrik izomerlerin yapısını aydınlatmak uzun süre problem olmuştur. Ketoksimlerin izomerizasyonu için fiziksel metodlar geliştirilmeden önce Beckman çevrilmesi en uygun yol sayılmıştır. Reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgiler yetersiz olduğundan bu teşhis geçerli sayılıyordu. Bütün ketoksimlerin konfigürasyonuna ait ilk ciddi makale 1921'de Meisenheimer tarafından yayınlanmıştır(12). Böylece oksimlerin yapıları elde ediliş yöntemlerine bakılmaksızın aydınlatılmıştır. Daha sonraları ancak spektral metodlarla oksim yapıları kesin olarak belirlenmiştir. Karbon atomuna asimetric grupların bağlanmasıyla oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermesine neden olur. Örneğin anti- formlar amphi-formlarına göre daha asidiktirler.

Spektroskopik metodlarla daha az şüpheli oksim konfigürasyonları çıkarılmış ve reaksiyon şartlarında izomerlerin birbirine dönüşümü geniş ölçüde incelenmiştir. Oksim stereoizomerlerinin birbirlerine

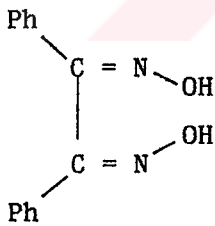
dönüşümü tuz teşekkülünden sonra olur. Amphi- ve syn- şekiller HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben anti- formuna dönerler(Şekil 13).



Şekil 13. Oksimlerin HCl ile Formasyon Değişimi

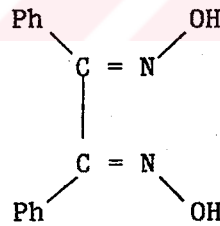
1920 yıllarından önce oksim konformasyonları yanlış isimlendiriliyordu. Eski literatürlerde α , β ve γ ön ekleri kullanılırdı. α - ön eki ile anti-, β - ön eki ile syn-, γ - ön eki ile amphi veya syn-anti formları ifade edilirdi.

Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti- formu amphi- formuna nazaran daha düşük enerjili olup daha kararlıdır. Aynı zamanda anti-formlarının da amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksek erime noktasına sahip olduğunu görmekteyiz. Benzildioksim'in stereoizomerleri için bu özellik Şekil 14,15,16'da gösterilmiştir(13).



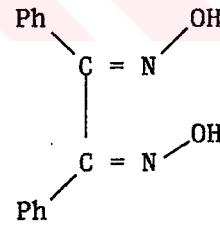
En. 206°C

Şekil 14. β - veya Syn-Benzildioksim



En. 237°C

Şekil 15. α - veya Anti-Benzildioksim



En. 166°C

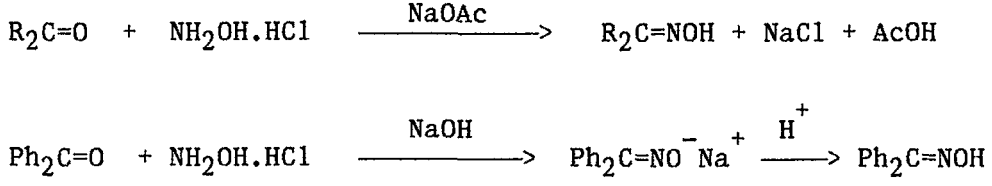
Şekil 16. γ - veya Amphi-Benzildioksim

2.4.Oksimlerin Eldesi

2.4.1 Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Eskiden beri oksimler bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar her sıcaklıkta

optimum pH'da olmak üzere aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca gerçekleştirilebilir (Şekil 17).



Şekil 17. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonu

2.4.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

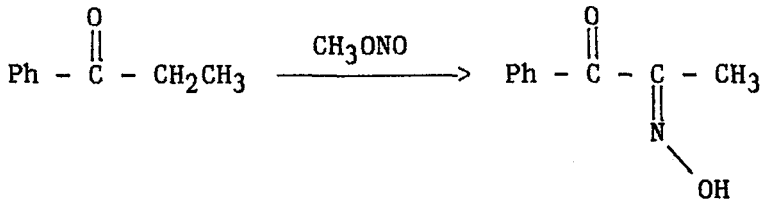
Oksimler ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Şekil 18).



Şekil 18. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonu

2.4.3 Nitrosolama Metoduyla

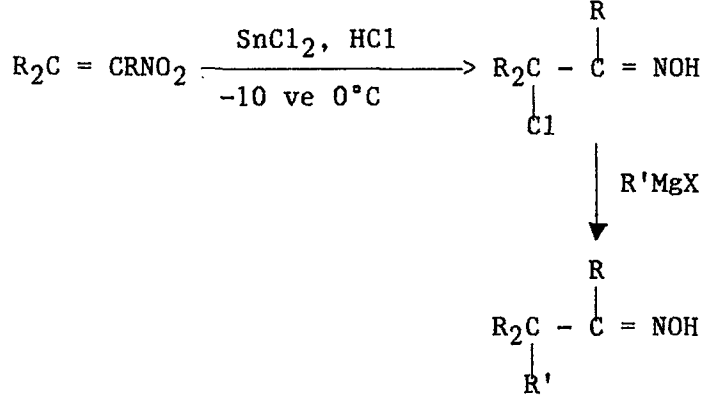
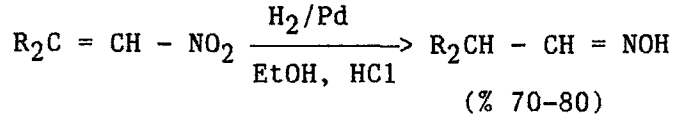
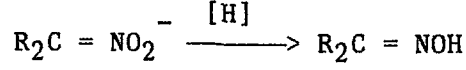
Şekil 19'da gösterilen bu yolla ketonlardan α -ketoksimlerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur(14).



Şekil 19. Nitrosolama Reaksiyonu

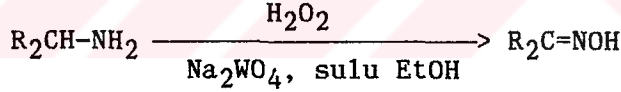
2.4.4 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır(Şekil 20).



Şekil 20. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

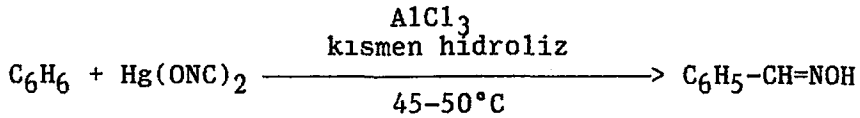
2.4.5 Primer Aminler'in Hidrojen Peroksit ile Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi Metoduyla.



Şekil 21. Primer Aminler'in Hidrojen Peroksit ile Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi

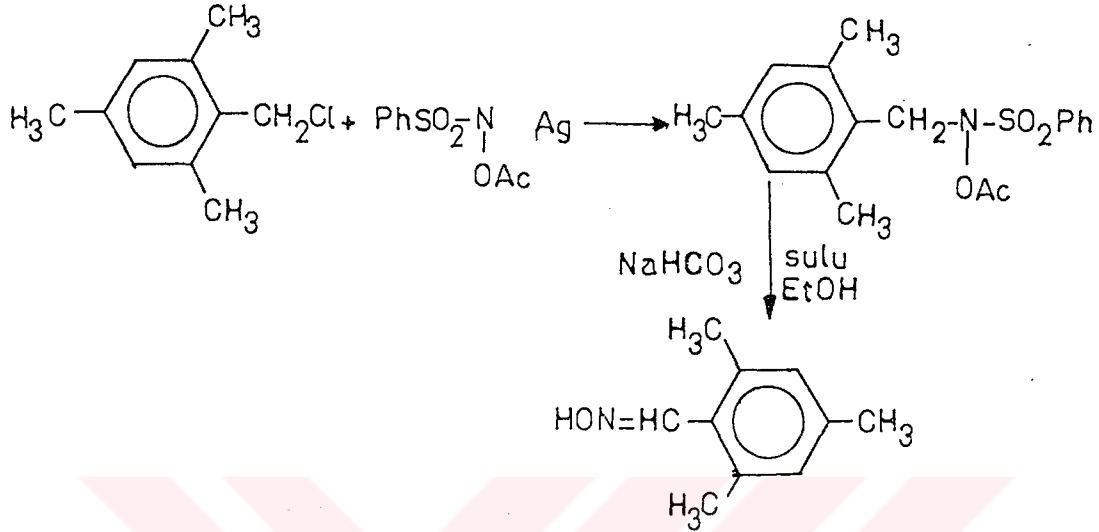
2.4.6 Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan

İhtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı kimyacıların pek tercih etmedikleri bir metoddur. Bu tip reaksiyonlara bir örnek Şekil 22' de verilmiştir.



Şekil 22. Friedel-Crafts Reaksiyonu

2.4.7 o-Asetil-Benzensülfon Hidroksamik Asid'in Alkillemesi ve Hidrolizi ile Gerçekleştirilen Oksim Sentezi (Şekil 23).

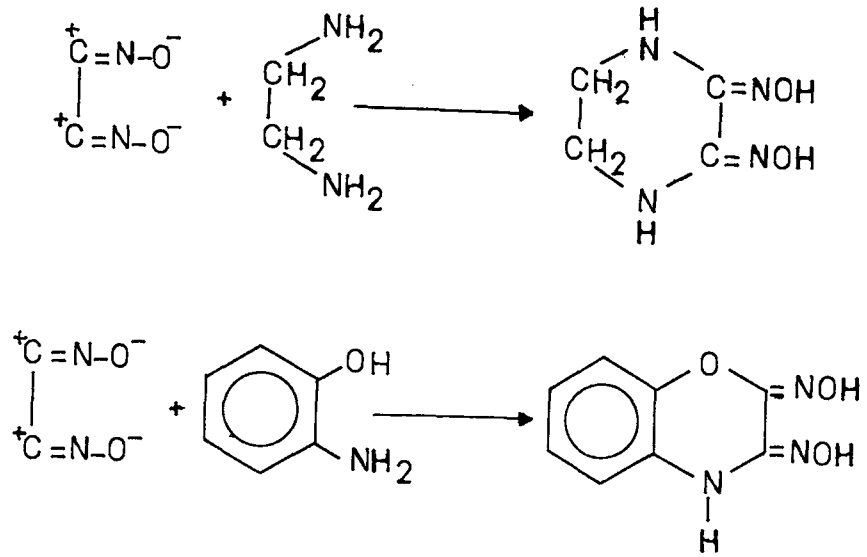


Şekil 23. o-Asetil-Benzensülfon Hidroksamik Asid'in Alkillemesi ve Hidrolizi

2.4.8 Disiyan-di-N-Oksit Katılması

Bu yöntem dioksimlerin elde edilmesi için kullanılan en iyi yöntemdir, fakat tehlikelidir. Her ne kadar siyanojen-di-N-oksit ilk olarak 1911 yılında çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son yıllarda artan bir süratle devam etmektedir(15). Grundman ve arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere siyanojen-di-N-oksit katılmasından substitue amin oksimler elde edilmiştir.

Diklorogliksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonuna 0°C nin altında 1N Na₂CO₃ çözeltisi ilavesi ile elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi, 0°C nin üzerindeki sıcaklıklarda patlama özelliğine sahip olduğundan dikkatli çalışmak şartıyla dioksim eldesi için çok elverişlidir.



Şekil 24. Disiyan-di-N-Oksit Katılımı

3.CROWN ETERLER

Geçiş elementleri ile kompleks veren ligandlar uzun zamandan beri bilinmesine rağmen alkali metalleri ile kompleks veren ligandlar 1967'den beri üzerinde çalışılan konulardan biri olmuştur. İlk defa Pedersen halka yapısındaki polieter bileşiklerinin alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturduğunu keşfetmiştir(16). Bu konudaki çalışmalar daha sonraki yıllarda devam etmiş olup makrosiklik polieter, poliamin, politioeter vb. tipindeki bu bileşiklerin olağanüstü iyon bağlama özelliklerinin bulunduğu da tesbit edilmiştir. Bu tip bileşiklerin yapısına bakıldığında hidrofik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterdeki esnek bir çerçeveden oluştuğu görülmür. İç oyukta elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlar bulunur ve pek çok anyon, katyon hatta nötral moleküllerle bağ yapmaya meyillidirler. Bu bağ oluşumu sırasında ise çeşitli konformasyonel değişimlere uğradıklarını da belirtmek gerekir. Yine yapılan çalışmalar sonucunda hidrofobik dış çevrelerinin bir çok iyonik maddiyi organik solventlerde çözünmüş halde tutabildikleri keşfedilmiştir. Polieter bileşiklerinin bazı alkali ve toprak alkali iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli selektivite özellikleri bu bileşiklerin biyolojik çalışmalarda model bileşikler olarak kullanılmalarına imkan sağlamıştır.

Makrosiklik halkalar dokuz veya onüç üyeden meydana gelmiş olup bu üyelerden en az üçü donör özellik göstermelidir. Makrosiklik yapı dört donör atom içerdiği zaman halka büyüklüğü oniki ve onyediyeli, beş donör atom içerdiği zaman onbeş ile yirmibir üyeli olmaktadır. Değişik heteroatom içeren tek makrohalkalı bileşiklere koronandlar (coronand), yine değişik heteroatom içeren iki veya daha çok halkalı

bileşiklere kriptandlar (cryptand) ve zincir yapısındaki kriptand ve koronand analoglarına podandlar adı verilmektedir. Taç (crown) eterler ise heteroatom olarak yalnızca oksijen ihtiva eden koronandlardır (17).

Pedersen tarafından yapılmış olan taç eterlerin isimlendirilmesinin dayandığı esaslar şunlardır.

- 1) Hidrokarbon halkalarının sayısı ve türü
- 2) Polieter halkasındaki atomların sayısı
- 3) Crown ismi
- 4) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı

Makrosiklik bileşiklerin oluşması esnasında ortamda bulunan katyonlar reaksiyonun verimini artırır. "Template Etki" adı verilen bu olayda zincir halindeki polieterik bileşiğin siklizasyon reaksiyonundan önce ortamda bulunan katyon ile bir kompleks oluşturması söz konusudur. Bunun akabinde halka kapanması gerçekleşir.

Makrosiklik polieterler esnek bir yapıya sahip çok dişli ligandlardır. Söz konusu olabilecek metal-ligand etkileşimi genellikle iyon-dipol etkileşimi tipindedir(18). Taç eterler bir çok metal iyonlarıyla 1:1 kompleksleri oluşturabildiği gibi makro halkanın ve metal iyonunun yarı çapına bağlı olarak 1:2 ve 2:3 oranlarında da kompleksler verebilirler. X-ışını kristalografi çalışmaları sonucunda 1:1 oranındaki metal-taç eter komplekslerinde metal iyonunun polieter halkasındaki boşluğa yerleşmiş olduğu ispatlanmıştır. Halka yapısındaki poli eterler değişik katyonları selektif biçimde bağlayabilme yeteneğine sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde solvent ekstraksiyon araştırmaları yoğunlaşmıştır. Eterlerde oksijen atomlarının yerine S ve N atomlarının geçmesi durumunda makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma ilgisinin azaldığı görülür. Komplekslerin stabilite sabitleri $O > NR > NH > S$ sırasına göre azalır. Bu da dönör atomların elektronegativitelerindeki azalma ile orantılıdır. Heteroatom üzerindeki

negatif yükün azalması ile heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim de azalır(19).

Taç eter komplekslerinin kararlılığı çeşitli faktörlere bağlıdır(20).

Bu faktörleri şöyle sıralayabiliriz.

- 1) Ligandın kavite büyüklüğü
- 2) Katyon yarı çapı
- 3) Halkanın bağlanma mevkilerinin uzaydaki dizilişi
- 4) Heteroatomların karakterleri
- 5) Diğer bağlanma mevkilerinin mevcudiyeti
- 6) Kullanılan çözücünün cinsi

Taç eter bileşikleri, aromatik veya alifatik-diol bileşikleri ile yine aromatik,veya alifatik dihalojenürlerden Williamson eter sentezine benzer şekilde elde edilmektedir.

Pedersen tarafından ilk defa sentezi yapılan makrosiklik polie-ter dibenzo[18-crown-6] dır. 2-(o-hidroksifenoksi)tetrahidropiran'ın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetil)eterden bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil] eter hazırlarken ortamda bulunan az miktardaki katehol'den yan ürün olarak elde edilmiştir(21).

Dibenzo[18-crown-6]'nın üre veya tiyoüre mevcudiyetinde metanol içerisinde çözünürlüğünün artmasından taç eterlerin nötral moleküllerle etkileştiği sonucu çıkarılmış ve kristal halinde tiyoüre, 1-feniltiyosemikarbazid, tiyobenzamid gibi bir çok maddenin kompleksleri elde edilmiştir.

Makrosiklik bileşikler amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedirler. Bu iyon-makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumu ve termodinamik kararlılıklarını etkileyen faktörleri şöyle sıralayabiliriz.

- 1) Halkadaki bağ yapıcı uçların tipleri
- 2) Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı
- 3) Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi

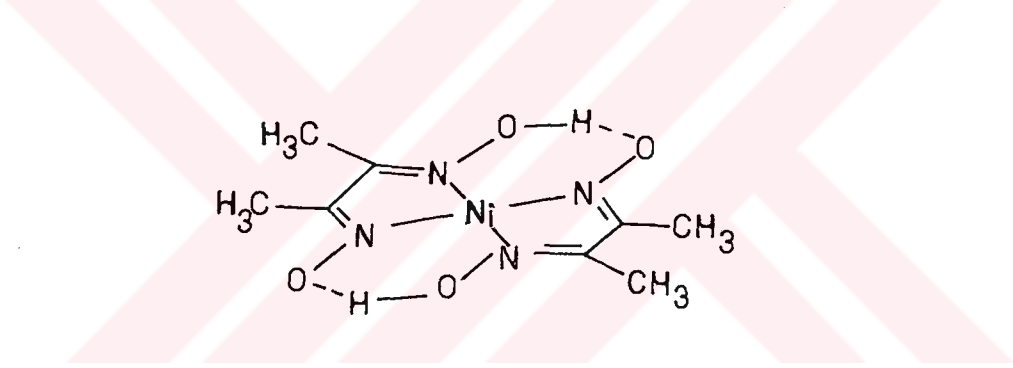
- 4) İyonun ve makrosiklik bileşikdeki oyğun bağıl büyüklükleri
- 5) Halkadaki sterik engeller
- 6) Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi
- 7) İyonun elektriksel yükü



4.OKSİM KOMPLEKSLERİ

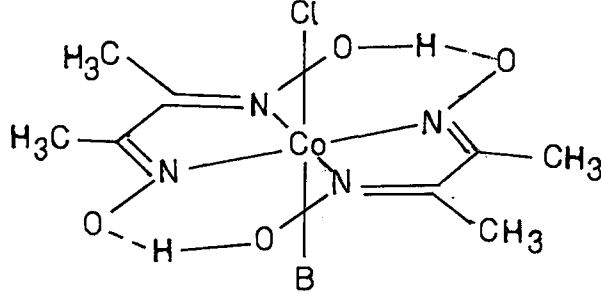
4.1. Siklik Olmayan Oksim Kompleksleri

Oksimlerin geçiş metalleri ile verdikleri şelat bileşikleri hakkında oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Analitik kimyada ve özellikle biyokimyada bazı reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında kullanılmak üzere dimetilglioksimle yapılmış bir çok çalışma mevcuttur. Dimetilglioksimin nikel kompleksi ilk defa 1905'de Tschugaeff tarafından izole edilmiş ve çalışmalar günümüze kadar sürmüştür(Şekil 25).



Şekil 25. Dimetilglioksimin Ni(II) Kompleksi

Yine Tschugaeff tarafından 1907'de Şekil 26'da görülen dimetilglioksimin Co (III) kompleksinin izole edilmesi bazı biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur(22). Bu yapıların formülleri aynı araştırmacılar tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir. Burada X; bir asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- , vb.), B; bir organik veya organometalik bazı (piridin, imidazol, trifenilfosfin vb.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık bir formül verilmemesine rağmen yapının oktahedral olduğu tahmin edilmiştir.

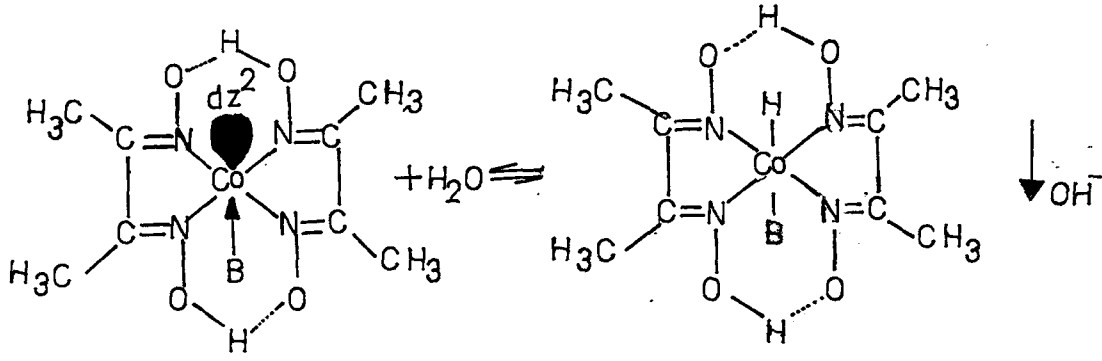


B: Piridin veya bir baz

Şekil 26. Dimetilglioksimin Co(III) Kompleksi

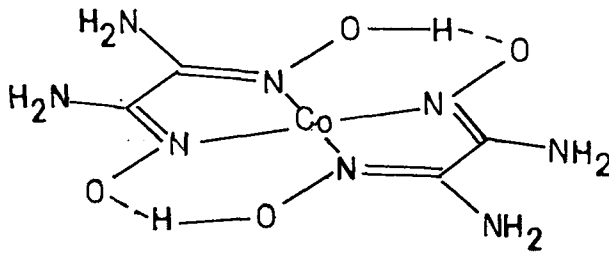
. Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun aynen B₁₂ (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır(23). Şekil 26' da da görülen bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların açıklanması bakımından bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Yine Şekil 26'ya bakacak olursak; iki dimetilglioksim molekülünün bir squar-planar düzlem oluşturduğunu ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenlerin birer hidrojen köprüsü yapmak suretiyle sağlam bir yapı teşkil ettiğini görürüz. Böylece yapı önemli derecede kararlılık kazanır ve kobaltın 1⁺ değerliğine kadar indirgenmesi mümkün olur. 1⁺ değerlikli kobalt ihtiva eden dimetilglioksim komplekslerinin yapısı Şekil 27'de görüldüğü gibi d₂2 orbitallerinde bulunan spinleri eşleşmiş bir serbest elektron çiftinden dolayı bir proton bağlanmasıyla mümkün olabilmektedir. 1⁺ değerlikli kobalt kompleksi ancak azot atmosferi altında ve çözeltilerde mevcut olup diamagnetiktir ve havada paramagnetik Co(II) üzerinden diamagnetik Co(III) haline geçer.

İndirgenmiş kobalt taşıyan komplekse vitamin B₁₂ literatürüne uygun olarak (kobaloksim₅) denir. Bu indirgenme azot atmosferinde ve NaBH₄ ile gerçekleştirilir. Sonuçta elde edilen indirgenmiş kompleksin indirgenmiş B₁₂ vitaminine benzer reaksiyonlar verdiği görülür.



Şekil 27. Dimetilglioksimin Co(I) Kompleksi

Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerli kobalt iyonları, çok çeşitli şekillerde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verirler. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla açıklamak imkansızdır. Dimetilglioksim takdirinde havada CoCl_2 kullanmak suretiyle squarpyramidal veya oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde diaminoglioksim ile; ya üç diaminoglioksim, dışarıda üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya Şekil 28'de görüldüğü gibi iki diaminoglioksim ile squar-planar bir kompleks meydana gelir(24).

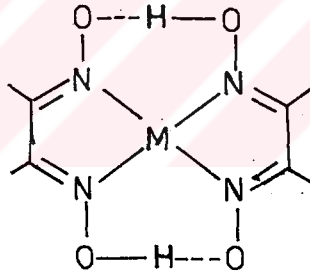


Şekil 28. Diaminoglioksimin Co(II) kompleksi

Bu iki şelat bileşiği arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil, daha önemlisi stabilite bakımından da ileri gelmektedir. Kobaloksim 1^+ değerliğine kadar indirgenebildiği halde diaminoglioksim ile yapılan çalışmalarda böyle bir indirgenme

yapılamamaktadır. İndirgenme reaksiyonlarına tabi tutulduğunda daima kompleksin parçalandığı görülmektedir. Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının gelmesi ile oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmiştir. Nitekim, diaminoglioksimin X-Ray fotoelektron spektrofotometresi ile yapılan ölçümleri neticesinde oksim azotu ile amino azotu arasında, bağ enerjilerinde bir fark görülmemiştir.

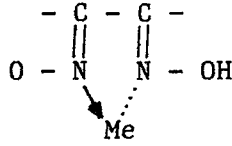
vic-Dioksimlerin metallere vermiş oldukları komplekslerin çoğunun detaylı yapısı X-ışınları kristalografi çalışmaları sonucunda açıklanmıştır. Bu komplekslerin büyük bir kısmında Şekil 29'daki düzlemsel yapı mevcuttur. Yapıya bağlı olan metal atomu ve oksidasyon basamağı Şekil 29'daki düzlemsel yapının aksiyal konumlarına ilave olarak girecek ligandın sayısını belirler. Sonuç olarak yapı oktahedral konuma ulaşır.



Şekil 29. vic-Dioksimlerin Düzlemsel Yapısı

Pfeiffer ve Richarz dioksimlerin iç kompleks tuzları oluştururken moleküldeki oksim gruplarının birbirinden farklı hareket ettiklerini iddia etmişlerdir(25). Yine onlara göre bu oksim gruplarının biri asidik, diğeri ise bazik özellik gösterir(Şekil 30).

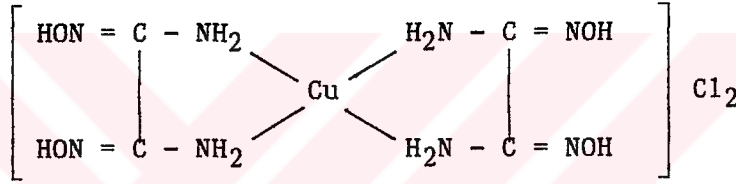
Komplekslerdeki oksim gruplarından birinin bazik karakteri $M(\text{oksim})_2X_2$ tipindeki bileşiklerde meydana çıkar. Çünkü bu tip kompleksler su ile kolaylıkla bozulan kararsız maddelerdir. Thilo'e göre



Şekil 30. Oksim Gruplarının Asidik ve Bazik Özelliği

dimetilgliksim takdirinde $M(DH_2)Cl_2$ tipindeki komplekslerin kararlılıkları $Co > Ni > Cu$ sırasına göre azalır. Bu sebeple bakır komplekslerini elde etme olanağı yoktur.

Diaminogliksimin bakırla verdiği kompleks oksim azotları üzerinden olmayıp, amino grupları üzerindedir ve $Cu(OxH_2)_2Cl_2$ yapısında kararlı bir kompleks meydana gelir(Şekil 31).



Şekil 31. Diaminogliksimin Cu(II) kompleksi

Bu kompleksin kararlı oluşunun nedeni bir tetramin bakır tuzu şeklinde olmasıdır. Bu görüş Tschugaeff'in fikirleri ile uyum içerisindedir. Bu kompleks 1:2 kompleksidir. Bundan başka $Cu(OxH_2)_2Cl_2$ 1:1 kompleksi de elde edilebilir.

α -Dioksimlerin nikel ile verdiği kompleksler geniş çalışmalara konu olmuştur. Bunun önemli bir nedeni nikelin kantitatif tayininde dimetilgliksimle yaptığı kuvvetli kompleksin kullanılmasıdır. α -dioksimlerin nikel(II) ile farklı konfigürasyonda, farklı renk ve özelliklerde kompleksler verdiği bilinmektedir. Genel olarak α -dioksimlerin anti- formlarıyla kiremit kırmızısı, amphi- formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler vermektedir(5). Bu iki form arasında dönüşüm söz konusudur. Düşük enerjili olan anti- formuna dönüşüm genellikle hakimse de bunun istisnaları da vardır. Dioksimlerin nikel

komplekslerinin suda çözünmeyip kloroformda bir miktar çözünmesinin sebebi polar hidrojen köprüsünün varlığı olarak gösterilir.

Oksim komplekslerinin eldesinde oksimin stereokimyası büyük önem kazanır. Kompleksin yapısındaki oksim gruplarının anti- konfigürasyonunda olmak zorunluluğu vardır. Amphi- oksimlerin de kompleks verdikleri olur. Fakat bunlar daha az kararlı yapılardır ve renkleri de belirgin değildir. Genellikle amphi-oksım kompleksleri rahatlıkla anti-oksım komplekslerine dönüşürler. Syn- konfigürasyonundaki dioksimler ise hiç bir zaman kompleks vermezler.

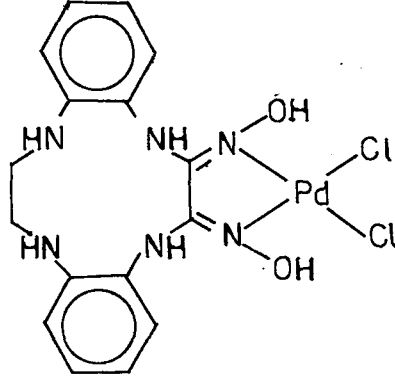
α -Dioksimler bazı geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerde iki çifte bağ bulunmasına rağmen beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler.

Nikel takdirinde yapı squar-planar veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalar sonucunda Ni(II)'nin mavi kompleksinin paramagnetik sp^3 konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal renkli komplekslerinin ise diamagnetik ve squar-planar geometride aynı zamanda dsp^2 konfigürasyonunda bulunduğu görülmüştür.

vic-Dioksimler geçiş metalleri ile her zaman metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler oluşturmazlar. Bazan iyon çapı büyük olan geçiş metalleri ile 1:1' lik bazan da 2:2'lik kompleksler meydana getirirler. Şekil 32'de görüldüğü gibi, dibenzo[e,k]-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,5,8,9-tetrahidrosiklododesin'in Pd kompleksinde metal-ligand oranı 1:1'dir(26).

vic-Dioksimlerin amphi-geometrik izomerlerinde anti- formlarında olduğu gibi oksijen molekülleri arasında hidrojen köprüleri oluşmaktadır. Çünkü bu tip oksimlerde kompleksleşmeye sadece azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar değil, aynı zamanda oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar da katılmaktadır(27).

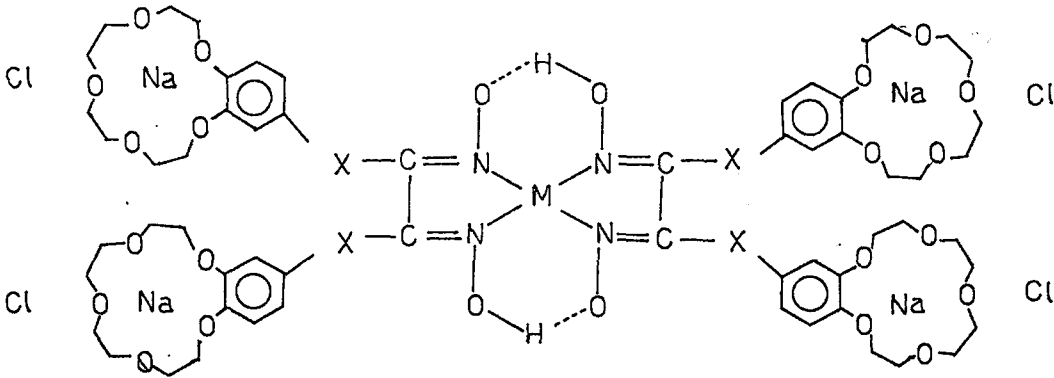
Dioksimlerin nikelle oluşturduğu kompleks yapılar üzerinde geniş çalışmalar yapılmasına rağmen bu tür bileşiklerin yapısı hakkında genel bir kural getirilememiştir.



Şekil 32. Dibenzo[e,k]-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,5,8,9-tetrahidrosiklododesin'in Pd Kompleksi

4.2. Makrosiklik Oksim Kompleksleri

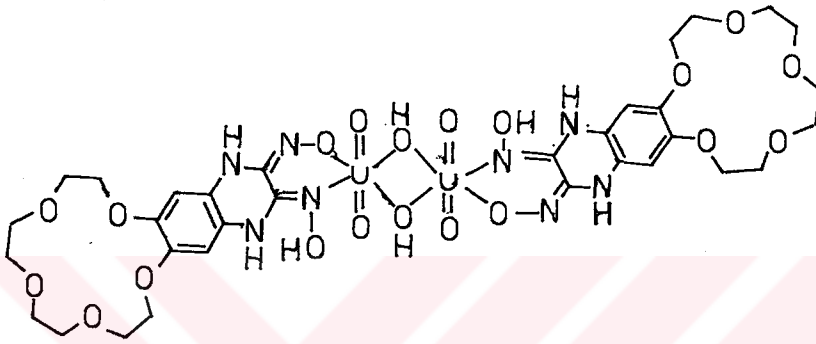
20 yıllık bir geçmişi olmakla beraber makrosiklik eterler son yıllarda üzerinde çok fazla çalışma yapılan konulardan biri olmuştur. Faz reaksiyonlarına imkan vermeleri, moleküler kaviteye uygun iyon çaplı kation bağlayarak iyonik hale gelmeleri, seçimli iyon bağlayabilmeleri gibi özellikleri sayesinde koordinasyon kimyasında ilgi alanına girmişlerdir. Vic-dioksimler ve kompleksleri bu ilginin odaklarından birisidir. N,N'-bis(benzo-15-crown-5) diaminogliksim grubu ile crown eter gruplarının birleşmesine şekil 33 iyi bir örnektir.



X:NH,S

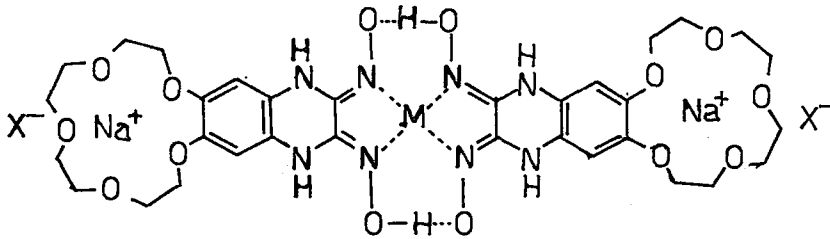
Şekil 33. Crown Eterli N,N'-bis(benzo-15-crown-5) diaminogliksim Bileşiği

Crown eter grubu ihtiva eden yeni bileşiklerin sentezi ile bu bileşiklerin alkali metal iyonlarına karşı büyük bir ilgi gösterdikleri Pedersen tarafından incelenmiştir. Diaminoglioksimin çeşitli geçiş metalleri ile kompleksler verdiğini daha önce belirtmiştik. Yeni bir ligand olan 2,3-bis(hidroksimino),1,2,3,4-tetrahidro[15-crown-5] guinokzalinin (LH_2) sentezi yapılmıştır. LH_2 'nin uranil kompleksinin planar olmayan yapısı Şekil 34'de gösterilmiştir.



Şekil 34. LH_2 'nin Uranil Kompleksi

Ni(II) tuzlarının LH_2 ile oluşturduğu $(LH_2).2NaClO_4.2H_2O$ nun yapısı Şekil 35'de görülmektedir.



$X^-: ClO_4^-$ veya Cl^- M: Ni (II) veya Pd (II)

Şekil 35. LH_2 'nin Ni(II) Kompleksi

5.DENEYSEL KISIM

5.1. Kullanılan Aletler

1. Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin - Elmer 177 K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopisi Laboratuvarı, Trabzon.

2. Ultravirole-visible (UV-VIS) Spektrofotometresi: GBC 911 K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvarı, Trabzon.

3. Elementel Analiz Cihazı: Hewlett Packard / 85 CHN Analyzer, O.D.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elementel Analiz Laboratuvarı, Ankara.

4. ^1H -NMR, ^{13}C -NMR Spektrofotometresi: 200 MHz Gemini Varian ^1H - ^{13}C NMR Atatürk Üniversitesi Fen-Fak. Kimya Böl., Erzurum.
300 MHz Bruker AM-300, Leicester University, England.

5. Kütle Spektrofotometresi: Concept H Seri Mass Spectrometer, Leicester University, England.

5.2. Ligandın Sentezi

5.2.1. Benzo [15-crown-5] Sentezi:

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlendi(17). 55 g katehol (0.5mol), 1500 ml n-butanol ve 42 g. (1.05 mol) NaOH'ın 50 ml sudaki çözeltisinden oluşan karışımdan 5 dakika azot geçirerek, 115.5 g. (0.5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksa-undekan ilave edildi. 30 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Bu sürenin sonunda, 4 ml derişik HCl ile asitlendirilip, 30 °C ye soğutuldu, süzöldü, katı madde 250 ml metanol ile yıkandı. Süzöntü ve yıkama çözeltileri birleştirildi, evaporatörde kuruluğa kadar çözücüler uzaklaştırıldı. Kalıntı 400 ml petrol eteri veya n-heptan ile kaynatılarak 5 defa ekstrakte edildi. Verim 78 g. (%58), beyaz kristalin erime noktası 79 °C dir.

5.2.2. 4'-Nitrobenzo[15-crown-5] Sentezi:

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlendi(28). 10 g. benzo [15-crown-5] (0.037 mol) 140 ml CHCl₃ ve 120 ml asetik asit karışımında çözülp karıştırılarak, 40 ml nitrik asit (%65) 30 dakika içerisinde damlatıldı ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu karışım Na₂CO₃ ve NaOH çözeltisiyle nötralleştirilip, kloroform fazı ayrıldı. Su fazı üç defa kloroformla ekstre edildi. Kloroform fazları birleştirildi, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Kloroform uçurulduğunda sarı bir madde kaldı. Etanolden tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim 9.3 g. (%79.6), erime noktası 84°C dir.

5.2.3. 4'-Aminobenzo [15-crown-5] Sentezi:

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlendi(29). 5 g. (0.016 mol) 4'-nitrobenzo [15-crown-5] 100 ml n-butanolde çözülp, 0.9 g. % 10 Pd/aktif kömür ve 22 ml %100 hidrazinhidrat ilavesi ile indirgeme başlatıldı. Geri soğutucu altında 1 saat kaynatılan çözeltinin köpükleri renksizleşince süzöldü ve 30 ml n-butanol ile

yıkandı. Süzüntüler buharlaştırıldı. Kalıntı kloroform fazına alınıp su ile iki defa yıkanarak hidrazin uzaklaştırıldı. Kloroform çözeltisi Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve çözücü uçuruldu. Yağ halindeki kalıntı 2-propanolde çözüldü, soğukta bir haftada beyaz iğne halinde kristallendirildi. Verim 3.4 g. (%75), erime noktası 73°C dir.

5.2.4. N,N'-Bis(o-karbometoksifenil)diaminogliksim (H_2L_1) Sentezi:

3.01 g. (0.02 mol) metilantranilat azot atmosferinde 50 ml diklormetanda çözüldü ve -10°C ye kadar soğutuldu. 50 ml diklormetandaki 1.57 g. (0.01 mol) (E,E)-diklorgliksim ve 50 ml 1N Na_2CO_3 çözeltisinden şekil 37'de görüldüğü gibi elde edilen siyanojen-di-N-oksitin (8) 50 ml. diklormetandaki çözeltisi metilantranilat çözeltisine ilave edildi.

Şekil 38'de görülen reaksiyon düşük sıcaklıkta 10 saat devam ettirildi ve çöken beyaz madde süzülerek ayrıldı, daha sonra soğuk diklorometan ve dietil eter ile yıkanan madde vakumda kurutuldu, elde edilen ürün etanol-dietileter (1:5) karışımından yeniden kristallendirildi. Verim 1.235g. (%32), erime noktası $164-165^\circ\text{C}$ (bozunma).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta=11.13$ (s, 2H, OH), 9.81 (s, 2H, NH), 7.52 (d, 2H, ArH), 7.31 (t, 2H, ArH), 6.82 (m, 4H, ArH), 3.69 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta=167.17$, 141.89, 140.63, 133.63, 130.41, 120.86, 118.43, 115.07, 52.13.

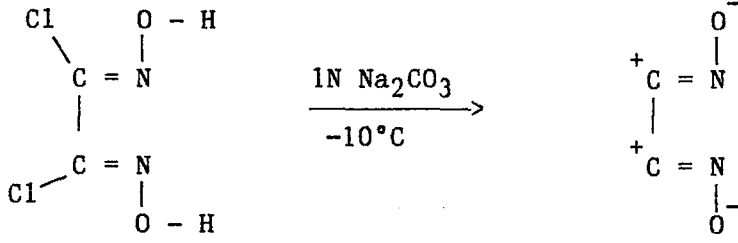
MS(m/z)= 386 (20.4).

IR (KBr tabletleri, cm^{-1})= 3300 (N-H), 3180 (O-H), 3030 (Ar-H), 2940 (C-H), 1685 (C=O), 1640 (C=N), 960 (N-O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$ formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

C: 55.95, H: 4.66, N: 14.50 (Hesaplanan)

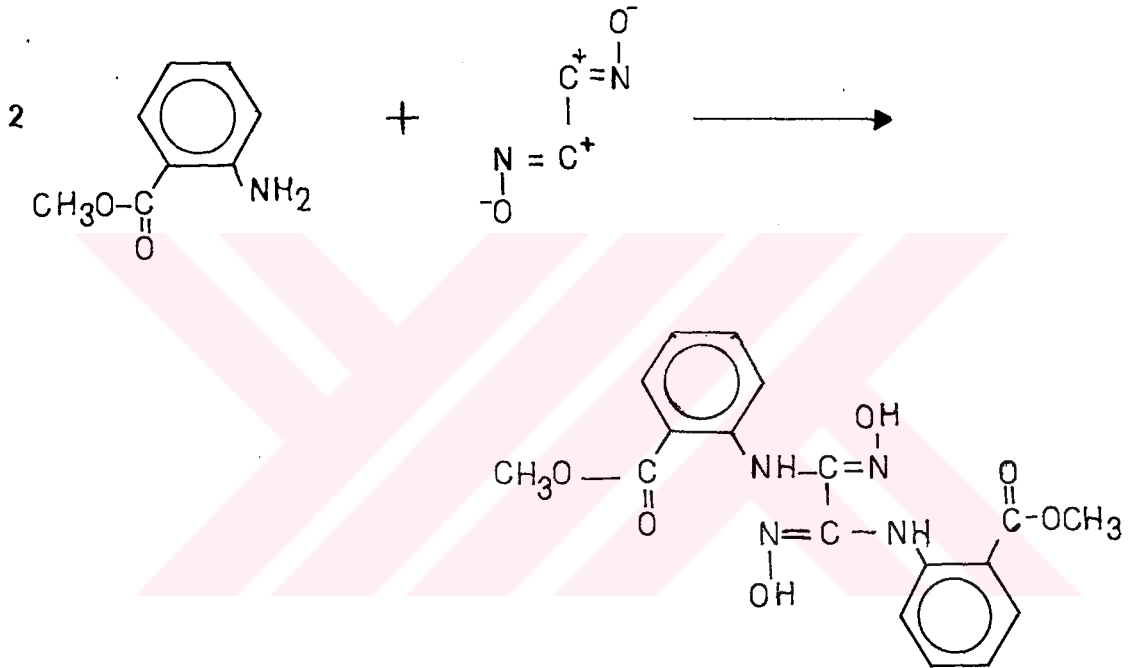
C: 55.78, H: 4.51, N: 14.37 (Bulunan)



(E,E)-diklorgliksim

Siyanojen-di-N-oksit

Şekil 36. Siyanojen-di-N-oksit Sentezi



Şekil 37. N,N'-bis(o-karbometoksifenil)diaminogliksim

(H₂L₁) Sentezi

5.2.5. N,N'-bis[o-(N-benzo-15-crown-5)karbomil] diaminogliksim
(H₂L₂) Sentezi:

2.83 g. (0.01 mol) 4'-aminobenzo[15-crown-5] 30 ml mutlak alkoldeki çözültüsü oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında 1.93 g. (0.005 mol) H₂L₁'nin 100 ml mutlak alkoldeki çözültüsüne ilave edildi. Reaksiyon karışımı 55 saat reflaks edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi (R_f=0.65, BAW 4:1:5). Karışım

soğutuldu, kristal halindeki ürün süzülde, soğuk etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün etanolden yeniden kristallendirildi. Verim 0.799 g. (%18), erime noktası 190-191°C (bozunma).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ =11.08 (s, 2H, OH), 9.78 (s, 2H, NH), 7.56 (d, 4H, ArH), 7.35 (t, 4H, ArH), 6.90 (m, 8H, ArH), 6.72 (d, 2H, ArH), 6.28 (s, 2H, Ar-H), 6.12 (d, 2H, ArH), 5.20 (s, 2H, NH), 3.92-3.55 (m, 32H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ =166.72, 144.65, 141.69, 140.87, 134.05, 132.53, 132.82, 128.43, 126.88, 120.94, 118.57, 115.27, 106.34, 99.98, 70.34-68.07.

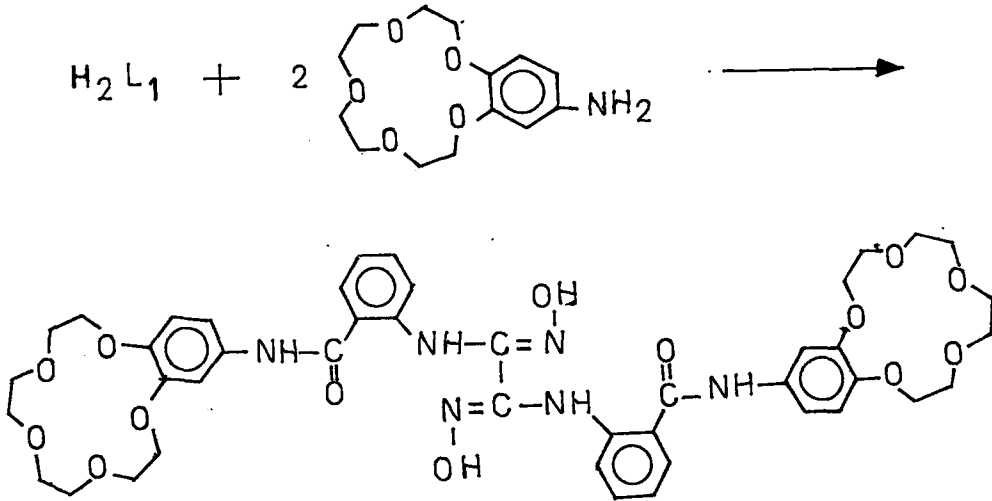
MS(m/z)= 826 ($\text{M}^+ - 2\text{NOH}$), 773 (98), 715 (8), 673 (12), 627 (7).

IR (KBr tabletleri, cm^{-1})= 3350 (N-H), 3295 (N-H), 3210 (O-H), 3035 (Ar-H), 2940-2840 (C-H), 1710 (C=O), 1638 (C=N), 1265-1235 (Ar-O- CH_2), 1125 (C-O-C), 960 (N-O).

$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_{14}$ formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

C: 59.45, H: 5.85, N: 9.45 (Hesaplanan)

C: 59.29, H: 5.63, N: 9.30 (Bulunan)



Şekil 38. N,N'-bis[o-(N-benzo-15-crown-5)-karbomil] diaminogliksim (H_2L_2) Sentezi

5.3. Komplekslerin Sentezi

5.3.1. Kloro(piridin)-bis{{N,N'-bis{2-[N-benzo(15-crown-5)]-karbomil}diaminoglioksimate}}Kobalt (III), [Co(HL₂)₂(Py)Cl] Sentezi

0.1185 g. (0.5 mmol) CoCl₂.6H₂O'nun 20 ml mutlak alkoldeki çözeltisi 0.888 g. (1mmol) H₂L₂'nin 50 ml mutlak alkoldeki çözeltisine ilave edildi. 0.395 g. (5 mmol) piridin 5 ml alkoldeki çözeltisi katıldı, 70 °C'de 2 saat oksijen geçirilen reaksiyon 2 devam ettirildi, 15 ml'ye kadar evapore edildi, 1 gün soğutulan çözeltiden kahverenkli madde süzülde, soğuk etanol ve dietil eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Verim 0.704 g. (%72.4), erime noktası 285°C (Bozunma).

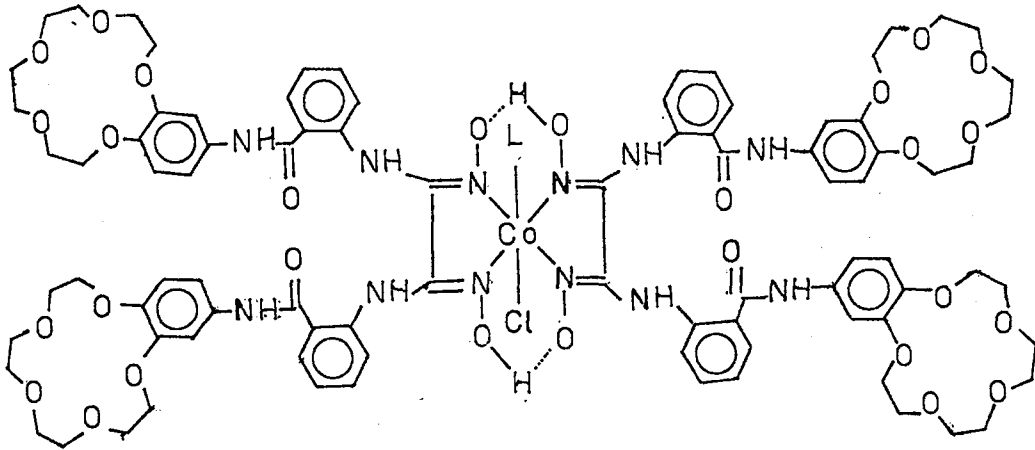
¹H-NMR (DMSO-d₆) δ=16.40 (s, 2H, OH..O), 9.80 (s, 4H, NH), 7.60 (d, 8H, ArH), 7.38 (t, 8H, ArH), 6.94 (m, 16H, ArH), 6.70 (d, 4H, ArH), 6.32 (s, 4H, ArH), 6.15 (d, 4H, ArH), 5.24 (s, 4H, NH), 3.98-3.62 (m, 64H, CH₂).

IR (KBr tabletleri, cm⁻¹)= 3348 (N-H), 3290 (N-H), 3030 (Ar-H), 2935-2845 (C-H), 1715 (O-H..O), 1700 (C=O), 1634 (C=N), 1263-1238 (Ar-O-CH₂), 1128 (CH₂-O-CH₂), 970 (N-O).

C₉₃H₁₀₇N₁₃O₂₈CoCl formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

C: 57.9, H: 5.49, N: 9.34 (Hesaplanan)

C: 57.11, H: 5.27, N: 9.18 (Bulunan)



L: Piridin

Şekil 39. [Co(HL₂)₂(Py)Cl]

5.3.2. Kloro(piridin)-{{1,1,8,8-tetrafloro-bis{{N,N'-di{2'-[N-benzo(15-crown-5)karbomil]}}-2,7,9,14-tetraokza-3,6,9,13-tetraaza-1,8-diboro-siklotetradekan-3,5,10,12-tetraen}}}}Kobalt (III),

[Co(HL₂BF₂)₂(Py)Cl] Sentezi:

0.973 g. (0.5 mmol) [Co(HL₂)₂(Py)Cl]'in 20 ml asetonitrildeki süspansiyonu azot atmosferinde reflaks edildi, 0.25 ml (2 mmol) bortriflorür etileter kompleksi yavaşça ilave edildi. 20 dakika sonra karışım kırmızı renk aldı. Çözücü uzaklaştırılıp 15 ml asetonitril ilave edildi, evapora edildi. Bu işlem iki kere tekrarlandı. Kalıntı 10 ml asetonitrilde çözüldü ve -10°C'de 1 gün bekletilerek kristallendirilen açık kırmızı renkli ürün süzüldü. Asetonitrille yıkandı, kurutuldu. Verim 0.801 g. (%78.4), erime noktası 203 °C (bozunma).

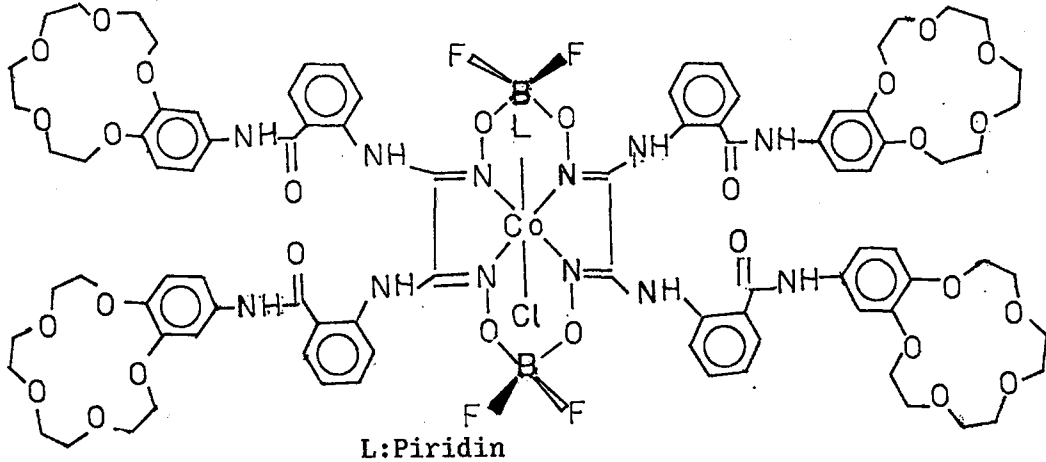
¹H-NMR (DMSO-d₆) δ=9.80 (s, 4H, NH), 7.62 (d, 8H, ArH), 7.40 (t, 8H, ArH), 6.88 (m, 16H, ArH), 6.72 (d, 4H, ArH), 6.35 (s, 4H, ArH), 6.18 (d, 4H, ArH), 5.28 (s, 4H, NH), 3.95-3.58 (m, 64H, CH₂).

IR (KBr tabletleri, cm⁻¹)= 3340 (N-H), 3295 (N-H), 3030 (Ar-H), 2930-2843 (C-H), 1690 (C=O), 1635 (C=N), 1260-1235 (Ar-O-CH₂), 1130 (CH₂-O-CH₂), 940 (N-O).

C₉₃H₁₀₅N₁₃O₂₈B₂CoClF₄ formülüne göre hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.

C: 54.62, H: 5.13, N: 8.90 (Hesaplanan)

C: 54.40, H: 4.92, N: 8.65 (Bulunan)



Şekil 40. [Co(HL₂BF₂)₂(Py)Cl]

5.4. Ekstraksiyon

Bu çalışmada 1.3×10^{-5} M BF_2^+ köprülü kobalt (III) kompleksini içeren 25 ml diklormetan çözeltisi ile 4×10^{-5} M alkali pikrat çözeltisi içeren 25 ml sulu çözelti 6 saat süre ile oda sıcaklığında çalkalandı. Pikratların konsantrasyonu spektroskopik olarak belirlendi. Aynı zamanda 5.6×10^{-5} M N,N'-bis{o-[N-benzo-(15-crown-5)]-karbomil}diaminoglioksim (H_2L_2) çözeltisi içeren 25 ml diklormetan çözeltisi ile 3×10^{-5} M alkali pikrat çözeltisi içeren 25 ml sulu çözelti 6 saat süre ile oda sıcaklığında çalkalandı. Pikratların konsantrasyonu spektroskopik olarak belirlendi. H_2L_2 için bulunan değerler tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Alkalimetal Pikratlarının Sulu Çözeltiden H_2L_2 İçeren Diklormetan Fazına Ekstraksiyonu (%)

Bileşik	Li^+	Na^+	K^+
λ_{max}	358 nm	356 nm	355 nm
H_2L_2	24	20	83

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

İki basamakta sentez edilen makrosiklik gruplar taşıyan yeni bir (E,E)-dioksimin hazırlanması ve bu ligandın kobalt (III) ile reaksiyonundan önce hidrojen köprülü pseudo (yalancı) bir makrosikliğin daha sonra da 14-üyeli makrosikliğin sentezi bu çalışmanın esasını oluşturmaktadır. Bunun dışında makrosiklik ligandın bazı alkali metal katyonlarına karşı seçiciliğinin incelenmesi de çalışmanın diğer bir özelliğini oluşturmaktadır.

Metilantranilatın diklorglioksimle reaksiyonundan N,N'-bis(o-karbometoksifenil)diaminoglioksim (H_2L_1) elde edilmiştir. Bu maddeye ait 1H -NMR spektrumunda $\delta=11.13$ ppm de başlangıç maddesinde bulunan oksim (O-H) grubuna ait kimyasal kayma değerinin ortaya çıkması ve bu bandın D_2O ile exchange sonunda kaybolması oksim oluşumunu desteklemektedir. Metilantranilatta aromatik primer amine ait ($\delta=4.0$ ppm) rezonansın kaybolarak sekonder amine ait $\delta=9.81$ ppm de yeni bir bandın ortaya çıkması H_2L_1 yapısının oluşumunu doğrulamaktadır. Gerek 1H -NMR ve gerekse ^{13}C -NMR spektrumunda oksim grubuna ait tek rezonansın görünmesi oluşan oksimin s-trans konfigürasyonunda olduğunu göstermektedir (30). Bu maddeye ait IR spektrumunda azometin gerilme titreşiminin 1640 cm^{-1} de görülmesi de hem oksim oluşumunu hem de oluşan oksimin s-trans formunda olduğunu göstermektedir. Moleküler iyon pikinin teklif edilen yapıyı kesinlikle destekleyecek şekilde $MS(m/z)=386$ olarak ortaya çıkışı yapıyı hiç bir kuşkuya yer bırakmayacak şekilde doğrulamaktadır.

Adı geçen maddenin 4'-aminobenzo(15-crown-5) ile reaksiyonundan elde edilen N,N'-bis{o-[N-benzo(15-crown-5)]karbomil} diaminoglioksim bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda oksim hidrojenine ait kimyasal kayma

değeri hemen hemen aynı yerde çıkmakta ve yapıya crown eter grubunun girdiğini gösteren rezonans $\delta=3.92-3.55$ ppm de görülmektedir. Aynı maddeye ait ^{13}C -NMR spektrumunda oksim karbonuna ait bandın $\delta=144.65$ ppm de tek band olarak görünmesi yapının s-trans formunda bir α -dioksim olduğunu göstermektedir. Kütle spektrumunda molekül iyon piki gözlenmemektedir. Zira erime noktası yerine bozunma noktası olan bileşiklerde molekül iyon piki görülmeyebilmektedir(31). Ancak görülen değerler yapıdan 2(N-OH) grubunun çıkması sonucu oluşan hali göstermektedir. $\text{MS}(m/z)=826(\text{M}^+-2\text{NOH})$.

Polieter grubu taşıyan oksimin (H_2L_2) oksijen atmosferinde Co (II) ile reaksiyonundan Co (III) kompleksi oluşmaktadır. Serbest oksime ait O-H grubunun kimyasal kayma değerinin kaybolmasına karşılık $\delta=16.40$ ppm de hidrojen köprüsü oluşumunu gösteren kimyasal kayma değerinin ortaya çıkması kompleks oluşumunu göstermektedir. Bu oluşum, Co (III) kompleksine ait IR spektrumunda 1715 cm^{-1} de hidrojen köprüsünün ortaya çıkması ile de desteklenmektedir. Bu komplekse ait elementel analiz değerinden de yapının metal:ligand oranı 1:2 olduğu anlaşılmaktadır. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunun alınabilmesi yapının diamagnetik olduğu ve böyle bir özellikte; kompleksin geometrisinin kare-düzlem olması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Kobalt (III) kompleksinin $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ kompleksi ile reaksiyonundan 14- üyeli yeni bir makrosiklik yapı oluşmakta, böylece bir yapıda beş makro siklik halkanın bulunduğu yeni bir bileşik ortaya çıkmaktadır. Bu maddenin ^1H -NMR ve IR spektrumlarında hidrojen köprüsünün varlığına delalet eden rezonansların kaybolması yeni oluşumu desteklemektedir(32).

Crown eter grupları taşıyan bileşiklerin alkali metallerin ekstraksiyonunda kullanılabileceği bilinmektedir(16). Bu çalışmada, yapısında iki crown eter grubu taşıyan oksimin (H_2L_2) K^+ , Na^+ ve Li^+ pikratlarının ekstraksiyonunda kullanılabileceği gösterilmiştir. Beklenildiği gibi metal:ligand oranı 1:1 olan sandvic kompleks

yapısından dolayı K^+ 'nin en yüksek ekstrakte edilebilirliğe sahip olması gerekir(33). Diğer katyonların ekstraksiyon değerlerindeki düşüklük katyon yarı çapı ile crown eter kavitesinin yarı çapı arasındaki oransızlık ile ilgili olmalıdır.



KAYNAKLAR

- (1) Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, Birinci Baskı, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayını, İstanbul, 1972.
- (2) Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Birinci Baskı, A.Ü. Fen Fakültesi Ankara, 1976.
- (3) Basolo, F., Johnson R., Coordination Chemistry, Second Edition, W.A. Benjamin, New York, 1964.
- (4) Baykut, F., Modern Genel Anorganik Kimya, İkinci Baskı, İ.Ü. yayını, İstanbul, 1979.
- (5) Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
- (6) Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis of N,N'-Bis(4'-Benzo[15-crown-5])Diaminoglyoxime and Its Complexes With Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II), Cobalt (III), Palladium (II), Platinum (II) and Uranyl (VI), J. Chem. Soc., Dalton Trans, (1983) 2537-2541.
- (7) Grundman, C., Mini, V., Dean, S.M. ve Frommeld, H.D., Dicyan-Di-N-Oxyd, Liebigs Ann. Chem, 687, (1965) 191-214.
- (8) Noller, C.R., Chemistry of Organic Compounds, Third Edition, W.B. Saunders Company Philadelphia ve London Reprinted October, (1966).
- (9) Mesmeyanov, A.N., Nesmeyanov N.A., Fundamentals of Organic Chemistry, Mir Published, Moskova, 1976.
- (10) Chakrovorty, A., Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coord. Chem. Rev. 13, (1974) 1-38.
- (11) Gök, Y., Yeni α -Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1980.
- (12) Kantekin, H., Yeni Crown Eter Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1990.

- (13) Serin, S., 1,3-Difenil-2-tio-4,5-Bishidroksimino 1,2,4,5-Tetrahidro İmidazol Eldesi Geometrik İzomerleri ve Bazı Transisyon Metalleri İle Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1980.
- (14) Bischoff, A.C., Nastvogel, O., Veber Diphenyl α , -Und α - δ - Diacipiperazin, Ber. Dtsch. Chem. Ges, 23, (1890) 2027-2037.
- (15) Steinkopt, W. ve Jurgens, B., Alifatic Nitro Compounds. X. Hydroxamyl Chlorides, J. Parkt. Chem, 83, (1911) 415-457.
- (16) Pedersen, C.J., Cyclic Polyethers and Their Complexes With Metal Salts, J. Amer. Chem. Soc, 89, (1967) 7017-7036.
- (17) Cristensen, J.J., Eatough, D.J. ve Izatt, R.M., The Synthesis and Ion Binding of Synthetic Multidentate Macrocyclic Kompounds, Chem. Rev, 74, (1974) 351-384.
- (18) Jong, F. ve Reinhoudt, D.N., Stability and Reactivity of Crown-Ether Complexes, Third Edition, Academic Press, New York, 1980.
- (19) Melson, G. A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, First Edition, Plenum Press, New York, 1979.
- (20) Jong, F. and Reinhoud, D.N., Advances In Physical Organic Chemistry, V. Gold and D. Bethel, 17, Acedemic Press, London, 1980.
- (21) Christensen, J.J. ve Izatt, R.M., Synthesis of Macrocycles, John-Wiley, Sons, Vol. III, New York, 1987.
- (22) Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber, 97, (1964) 3056-3064.
- (23) Bekaroğlu, Ö., Structure und Reactione von Neben Komplexen Aus "Cobaloxim" Mit Bis-Diazanium Verbindungen, Chemia Acta Turcica, 2, (1974) 131-136.
- (24) Bekaroğlu, Ö., Sarısan, S., Koray, A.R., Nuber, B., Weidenhammer, K., Weiss, J. ve Ziegler, M.L., The Cystal Structure of Tris(oxamide oxime) Cobalt (III) Triklorür, Acta Cryst., 34, (1978) 3591-3593.
- (25) Feigl, F., Chemistry of Specific Selective on Sensitive Reactions, Third Edition, Academic Press, New York, 1949.

- (26) Bank, C. ve Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-Bis(hydroximino)-1,4,7,10-Tetraaza-2,3,8,9-Tetrahydrocyclo-dodecine, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 13, (1983) 1047-1058.
- (27) Gök, Y. ve Serin, S., Synthesis and Complex Formation of The Structural Isomers 2,3-Bis(hydroximino)-2,3-Dihydro-4H-1,4-Benzothiozine, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 18, (1988) 975-988.
- (28) Ungaro, R., Haj, B.E. ve Smid, J., Substituent Effects on the Stability of Cation Complexes of 4'-Substituted Monobenzo Crownethers, J. Amer. Chem. Soc., 95, (1976) 5198-5208.
- (29) Schori, E., Jogur-Grodzinski, J. ve Shporer, M., Kinetics of Complexation of Macrocyclic Polyethers with Sodium Ions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. II. Solvent Effects, J. Amer. Chem. Soc., 95, (1973) 384-391.
- (30) Gök, Y., Kantekin, H. ve Değirmencioğlu, İ., The Synthesis and Characterization of Novel Dioksimes and Their Heteronuclear Complexes Containing Crown Ether Moieties, Polyhedron 12, (1993) 2097-2104.
- (31) Gök, Y., Synthesis and Characterization of New (E,E)-Dioksimes and Their Cobalt (III) Complexes Containing Crown Ether Moieties, Polyhedron (Yayına kabul edilmiş çalışma), (1994).
- (32) Chmielewski, P. J., Warbunda, P. R., Morales, L., Stephanson, N. A. ve Busch, D. H., Synthesis and Characterization of the Cobalt Complexes of New BF_2^+ Bridged, Anthracene Substituted Bis(α -Dioxime) Macrocycles, J. Coord. Chem. 23, (1991) 91-111.
- (33) Gök, Y. ve Kantekin, H., Synthesis of 1,3-Bis(Benzo-15-crown-5)-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino)imidazoline and Its Complexes with Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II), Cobalt (III), Palladium (II) and Uranyl (VI), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 20, (1990) 1085-1102.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Trabzon'da doğdu. 1986 yılında Trabzon Lisesini bitirdi. 1985-86 öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi ve 1990 yılında mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Programına başladı.

1992 yılında Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve aynı yıl Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma görevlisi olarak atandı. Halen bu görevine devam etmekte olup Almanca ve İngilizce bilmektedir.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ