

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

78129

KİMYA ANABİLİM DALI

**MAKROSİKLİK BİRİM İHTİVA EDEN YENİ BİR DİOKSİMİN VE
KOBALT (III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Nuray TÜFEKÇİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Yüksek Lisans (Kimya)"

Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 09.01.1998

Tezin Savunma Tarihi : 04.02.1998

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Yaşar GÖK

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Serdar KARABÖCEK

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Oktay TORUL

Enstitü Müdürü : Prof.Dr. Fazlı ARSLAN

TRABZON 1998

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
ULUSLARARASI YATIRIM VE
TEC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Anorganik Kimya Yüksek Lisans Laboratuvarında yapılmıştır.

Öncelikle bu tez konusunun seçiminde ve yürütülmesinde değerli bilgilerinden yararlandığım, yakın ilgi ve destekleriyle bana yön veren tez danışmanım Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör.İsmail DEĞİRMENCİOĞLU'na, kütle, elementel analiz ve NMR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş.Gör.S.Zeki YILDIZ'a, IR spektrumlarının alınmasında yaptıkları yardımlardan dolayı Uzman Muammer ERDÖL'e ve yine UV-Vis spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş.Gör.Barbaros DİNÇER'e, tezin yazımında yardımcı olan Arş.Gör.Sinan NOHUT'a ve çalışmalarım sırasında yardımcı olan tüm arkadaşlara teşekkürlerimi sunarım.

Nuray TÜFEKÇİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	IX
SEMBOL LİSTESİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Oksimler	3
1.2.1. Oksimlerin Adlandırılması	3
1.2.2. Oksimlerin Özellikleri	4
1.2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu	5
1.2.4. Oksimlerin Eldesi	7
1.2.4.1. Nitrolama Metoduyla	7
1.2.4.2. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	8
1.2.4.3. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	8
1.2.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden	9
1.2.4.5. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla	9
1.2.4.6. Primer Aminlerin Hidrojen Peroksit ile Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi Metoduyla	10
1.2.4.7. Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan	10
1.3. Crown Eterler	11
1.4. Oksim Kompleksleri	14
1.4.1. Siklik Olmayan Oksim Kompleksleri	14
1.4.2. Makrosiklik Oksim Kompleksleri	18

2. DENEYSEL KISIM	22
2.1. Kullanılan Aletler	22
2.2. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	22
2.2.1. 1,11-Dikloro-3,6,9-Trioksoundekan Sentezi	22
2.2.2. Benzo [15-Crown-5] Sentezi	23
2.2.3. 4',5'-Dinitrobenzo [15-Crown-5] Sentezi	23
2.2.4. 4'-5'-Diaminobenzo [15-Crown-5] Sentezi	23
2.3. Ligandın Sentezi	24
2.3.1. 3,8-Dimetil-5,6-benzo(15-crown-5)-4,7-diazadeca-3,7-dien-2,9-dion Dioksim	24
2.4. Komplekslerin Sentezi	25
2.4.1. Kobalt (III) Kompleksinin [Co(HL)Br ₂] Sentezi	25
2.4.2. Kobalt (III) Kompleksinin [Co(HL)BrSCN] Sentezi	26
2.4.3. Kobalt (III) Kompleksinin [Co(HL)BrCN] Sentezi	27
2.4.4. Kobalt (III) Kompleksinin [Co(HL)BrN ₃] Sentezi	28
3. BULGULAR	30
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	33
5. KAYNAKLAR	35
6. ÖZGEÇMİŞ	38

ÖZET

Makrosiklik bir bölgeye sahip yeni bir dioksim, 4',5'-diaminobenzo (15-crown-5) ve 2,3-butandion monooksimin reaksiyonundan sentezlenmiştir.

Bu ligandın dibrom kompleksi, kobalt(II) bromür hekzahidrat ile doğrudan reaksiyonuyla hazırlanmıştır. Dibrom kompleksindeki $[Co(HL)Br_2]$ aksiyal konumlarda bulunan bromların kararsızlığını göstermek için $Y=SCN^-$, CN^- , N_3^- gruplarıyla yer değiştirme reaksiyonu sonucu pseudohalojeno kompleksleri $[YCo(HL)Br]$ elde edilmiştir. Böylece dört (non-alkil) kobalt(III) kompleksi sentezlenmiş ve elementel analiz, MS, IR, UV-Vis, 1H ve ^{13}C -NMR sonuçları ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dioksim, Kobalt(III) Kompleksleri, Crown Eter, Non-Alkil Kompleksleri, Pseudohalojeno Kompleksleri, Kararsız Kompleksler.

SUMMARY

The Synthesis and Characterization of A New Dioxime and Its Cobalt(III) Complexes Containing A Macrocyclic Moiety

A novel dioxime (H_2L) containing a macrocyclic moiety has been synthesized from the reaction of 4',5'-diaminobenzo (15-crown-5) and 2,3-butanedione monooxime.

The dibromocomplexes of this ligand have been prepared by the direct reaction of the ligand with cobalt(II) bromide hexahydrate. If use is made of the axial lability of the dibromo complex $[Co(HL)Br_2]$, pseudohalogeno complexes $[YCo(HL)Br]$, where $Y=SCN^-$, CN^- , N_3^- have been synthesized. Thus four (non-alkyl) cobalt(III) complexes have been synthesized and characterized by elemental analysis, infrared, 1H and ^{13}C -NMR, MS and UV-Vis electronic spectroscopy.

Key Words: Dioxime, Cobalt(III) Complexes, Crown Ether, Non-Alkyl Complexes, Pseudohalogeno Complexes, Labil Complexes.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 2-Hidroksimino Propiyonik Asit	1
Şekil 2. syn- Benzaldehytoksim	4
Şekil 3. anti-Benzaldehytoksim	4
Şekil 4. syn-Metil Etil Ketoksim	4
Şekil 5. syn-Etil Metil Ketoksim	4
Şekil 6. syn-	4
Şekil 7. anti-	4
Şekil 8. amphi-	4
Şekil 9. Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu	5
Şekil 10. Oksim Grupları Arasındaki Denge	5
Şekil 11. α -veya anti-Benzildioksim	6
Şekil 12. β -veya syn -Benzildioksim	6
Şekil 13. γ -amphi veya syn- anti- Benzildioksim	6
Şekil 14. Oksimlerin HCl ile Formasyon Değişimi	7
Şekil 15. Nitrosolama Reaksiyonu	8
Şekil 16. Aldehit ve Ketonların Hidroksilaminhidroklorür ile Reaksiyonları	8
Şekil 17. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonları	8
Şekil 18. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi	9
Şekil 19. Siyanojen-di-N- Oksit Katılması	10
Şekil 20. Primer Aminlerin Hidrojen Peroksit ve Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi	10
Şekil 21. Friedel- Crafts Reaksiyonu	12
Şekil 22. Dibenzo [18-Crown-6]	12
Şekil 23. Benzo [15- Crown-5]	12
Şekil 24. Dimetilglioksimin Ni (II) Kompleksi	14
Şekil 25. Dimetilglioksimin Co (III) Kompleksi	15
Şekil 26. Dimetilglioksimin Co (I) Kompleksi	15

Şekil 27. Dimetilglioksimin Co (II) Kompleksi	16
Şekil 28. vic- Dioksimlerin Düzlemsel Yapısı	17
Şekil 29. Oksim Gruplarının Asidik ve Bazik Özelliği	17
Şekil 30. Diaminoglioksimin Cu (II) Kompleksi	18
Şekil 31. Crown Eter Grubu İçeren Makrosiklik vic-Dioksimin Kompleksi	19
Şekil 32. Yeni Bir vic-Dioksim Ligandının BF_2^+ Körlü Co (III) Kompleksi	19
Şekil 33. $H_2L.2NaX$ ($X=Cl^-$ veya ClO_4^-)	20
Şekil 34. LH_2 Ligandının Co (III) ile Oluşturduğu Mono- ve Trinükleer Kompleksler	21
Şekil 35. (1) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	25
Şekil 36. (2) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	26
Şekil 37. (3) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	27
Şekil 38. (4) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	28
Şekil 39. (5) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu	29

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Verileri	30
Tablo 2. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin IR Değerleri	31
Tablo 3. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin ¹ H-NMR Değerleri	31
Tablo 4. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin ¹³ C-NMR Değerleri (δ =ppm)	32
Tablo 5. Komplekslerin UV-Vis Spektrum Değerleri	32



SEMBOL LİSTESİ

$^{13}\text{C-NMR}$: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DAG	: Diaminoglioksim
DMF	: Dimetil Formamid
DMG	: Dimetilglioksim Spektroskopisi
DMSO- d_6	: Dötoro Dimetilsülfoksit Rezonans Spektroskopisi
e.n.	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
(FAB)	: Hızlı Atomik Bombardıman Spektroskopisi
$^1\text{H-NMR}$: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
δ -ppm	: Kimyasal Kayma Değeri
UV-Vis	: Ultraviyole- Görünür Bölge Spektroskopisi
Vic-	: Visinal

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

A.Werner tarafından 1895 yılında temeli atılan Koordinasyon kimyası, özellikle 1911'den sonra büyük bir ilerleme göstermiştir [1]. Koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan oluşur ve iki bilim arasındaki sınırı ortadan kaldırır [2]. Bu bileşikler bir merkez atomun (genellikle metal) ve onu çevreleyen bir iyonu veya molekül grubunu içerirler. Merkez atomu ve onun etrafındaki iyon ve moleküllerin toplam yüklerine bağlı olarak bir kompleks anyonik, katyonik ya da nötral olabilir [1].

Koordinasyon bileşiklerinde bir metal iyonu bir elektron verici (elektron d6n6r) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla d6n6r 6zelliğe sahip gruplar varsa bu durumda reaksiyon sonunda bir veya daha fazla halka meydana gelir. Meydana gelen molek6l, şelat bileşiği veya metal şelat olarak adlandırılır [1]. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye de şelat teşkil edici denir.

Werner'in koordinasyon teorisi sekonder valens kavramı ile $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ gibi komplekslerin oluşumu i6in geniş bir a6ıklama sağlamıştır. Bu teori komplekslerin 6zelliklerini ve stereokimyasını da a6ıkladığı i6in ger6ek anlamda koordinasyon kimyasının temelini oluşurmaktadır.

Klasik kimyasal teoriler metal komplekslerinin oluşumunu a6ıklamak i6in yetersiz kalmıştır. Koordinasyon bileşiklerine uygulanabilen 66 teori mevcuttur. Bu teoriler Valens Bağ Teorisi, Elektrostatik Kristal Alan Teorisi ve Molek6ler Orbital Teoridir. Bu bileşiklere uygulanabilen ilk bağ teorisi Valens Bağ Teorisidir. Bu teori; merkez atomun valens orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak s6z konusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu sebeple oluşan sigma (σ) bağlarını esas alır. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarını aydınlatmak i6in daha 6nemli bir teori Kristal Alan Teorisidir. Bu teori, metal ligand arasındaki bağın iyonik karakter

taşıdığı kabul ederek valens bağ teorisi ile açıklanamayan bazı özellikleri açıklamıştır. Molekül Orbital Teoride ise atom çekirdekleri denge konumlarında iken atom orbitallerinin birbiri ile örtüşmesi sonucunda molekül orbitallerinin oluştuğu varsayılır.

Koordinasyon kimyasında en önemli yapılardan birisi de şelat bileşikleridir. Şelat bileşiklerinde metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla dönator özelliğe sahip grup mevcuttur. Birçok organik bileşik ikiden fazla grupla bir metale koordinatif veya kovalent olarak bağlanır. Ligandlar taşıdıkları dönator grupların sayısına göre “bir dişli”, “iki dişli” vb. isimler alırlar.

Şelatlar, renkli çözeltiler vermelerinden, iç kompleks tarzında olanların sudaki çözünürlüklerinin az olmasından yararlanılarak spektrofotometrik ve gravimetrik olarak tayin edilebilirler [3].

Koordinasyon bileşikleri canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bu tür bileşiklere bir örnektir. Bu yapıda demir, pirrol sisteminde bağlanarak kompleksleşmiştir.

Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan vic-dioksimler ve makrosiklik bileşikler çok değişik özellikler göstermektedir. Bu tür bileşikler bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli duruma gelmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin bu grubu, boyar maddeler ve lak sanayiinde, analitik reaktifler olarak su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayiinde, metal ekstraksiyonunda, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar [4]. vic-dioksimlerin ilk akla gelen sentez yöntemlerinden birisi α -dikarbonil bileşiklerinin uygun bir çözücüdeki hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonudur [5].

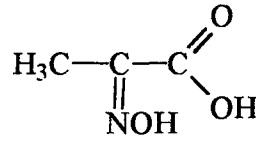
Makrosiklik yapılar içerisinde önemli bir yer tutan ve 1967 yılından beri üzerinde yoğun olarak çalışılan grup taç-eter (crown eter) bileşikleridir. Taç-eterler alkali ve toprak alkali metallerle ve hatta organik moleküllerle bile kompleks oluşturmakta ve bu özelliklerinden dolayı da biyolojik sistemlerde önemli bir modeli teşkil etmektedir. [6]. Kompleksleşmenin seçiciliği uygulamaları arasında kimyasal sensorler, membran, radyo izotoplarının hareketsizleşmesi, faz transferi katalizleri gibi önemli uygulama alanları bulunmaktadır [7].

Öncelikle Mononükleer metal komplekslerinin hazırlanması bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Söz konusu kompleksleri hazırlayabilmek için makrosiklik bir dioksimin sentezi gerekmektedir. Bu çalışmada oksim ve komplekslerini hazırlamak ve bunların moleküler-manyet olarak teklif edilip edilemeyeceğini belirlemek çalışmanın temel amacıdır. Bu sebeple önce makrosiklik bir dioksimin sentezi ve karakterizasyonu yapılacaktır. Bu sayede döner karakteri aktive edilmiş güçlü bir şelatlaştırıcı hazırlanmış olacaktır. Ligandın sentezinden sonra mononükleer Co(III) kompleksleri hazırlanıp MS, IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, UV-Vis ve elementel analiz sonuçlarıyla karakterizasyonu yapılacaktır.

1.2. Oksimler

1.2.1. Oksimlerin Adlandırılması

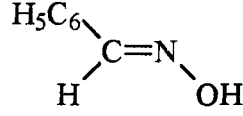
Kolaylık olması açısından eskiden oksimler meydana geldikleri aldehit ve ketonun isminin sonuna “oksim” kelimesinin getirilmesi ile adlandırılıyordu. Örneğin asetaldehitten oluşan oksim asetaldoksim [$\text{CH}_3\text{-CH=NOH}$] ve benzofenondan oluşan benzofenoksim gibi. Günümüzde ise oksim grubu “hidroksimino” eki vasıtası ile isimlendirilirken keton veya aldehit ana grup olarak alınır [8]. Örneğin Şekil 1’deki yapı 2-hidroksimino-propiyonik asit olarak isimlendirilebilir.



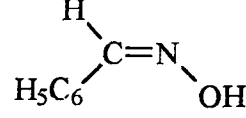
Şekil 1. 2-Hidroksimino Propiyonik Asit

Oksimlerde genellikle syn- ve anti- ön ekleri ile gösterilen geometrik izomerler mevcuttur. Alkenlerdeki cis- izomerinin benzerine syn- ve trans- izomerinin benzerine

de anti- izomeri denilmektedir. syn- izomerinde $-OH$ ve $-H$ (ya da R grupları) karbon-azot çifte bağının aynı tarafında, anti- izomerinde ise ters tarafındadır (Şekil 2,3).

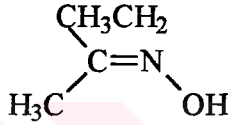


Şekil 2. syn-Benzaldehitoksım

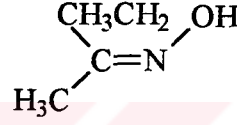


Şekil 3. anti-Benzaldehitoksım

Keton türevleri ve ketoksım grupları bulunan maddelerde bu ekler referans olarak alınan substituentlerin yerine göre seçilir (Şekil 4,5).



Şekil 4. syn-Metil Etil Ketoksım

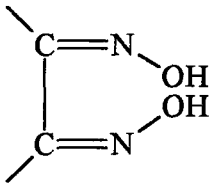


Şekil 5. syn-Etil Metil Ketoksım

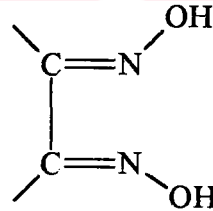
veya anti-Etil Metil Ketoksım

veya anti-Metil Etil Ketoksım

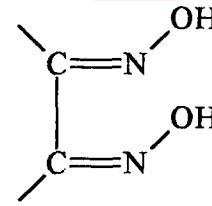
α -Dioksımlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 6,7,8) [9].



Şekil 6. syn-



Şekil 7. anti-



Şekil 8. amphi-

(veya syn-, anti)

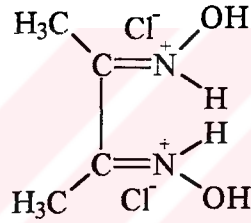
1.2.2. Oksımelerin Özellikleri

Oksımeler genellikle suda az çözünen, renksiz, orta derecede eriyen katı maddelerdir. Sadece küçük molekül ağırlığına sahip olanlar dikkate değer ölçüde uçucudurlar [10].

Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden sulu NaOH'de çözünürler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pKa 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, pKa = 9, dimetilglioksimde pKa = 10.7 değerindedir.

Ayrıca 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 9).



Şekil 9. Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu

1.2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

Oksimlerin yapılarının ve oluşabilecek izomeri şekilleri yüzyılımızın başlarında tartışıldığını görmekteyiz. Bu konudaki çalışmalara Mensenheimer ve Theilacker NMR spektroskopisi yardımıyla açıklık getirmişlerdir [11].

Oksimler, Şekil 10'da görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasındaki denge oluşturan bileşiklerdir [12].

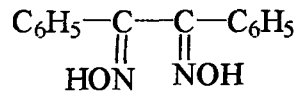


Şekil 10. Oksim Grupları Arasındaki Denge

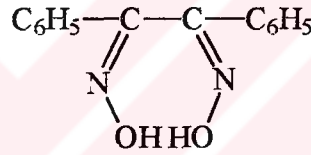
O-H bağı varlığında dimetilgliksim üzerinde yapılan nötron difraksiyon çalışması Şekil 10/B'nin lehine gerçekleştirilmiştir. Oksimler, katı halde hidrojen bağları ile birarada, tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri, ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır [12].

Oksimler, çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterirler. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır [13].

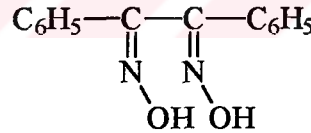
Benzil dioksimin stereo izomeri için bu özellik 11., 12. ve 13'de gösterilmektedir.



Şekil 11. α - veya anti- Benzildioksim (e.n. 237°C).



Şekil 12. β - veya syn- Benzildioksim (e.n. 206°C).



Şekil 13. γ - amphi veya syn-anti- Benzildioksim (e.n. 166°C).

Geometrik izomerlerin yapısını aydınlatmak uzun süre problem olmuştur. Ketoksimlerin izomerizasyonu için fiziksel metodlar geliştirilmeden önce Beckmann çevrilmesi en uygun yol sayılmıştır. Bütün ketoksimlerin konfigürasyonuna ait ilk ciddi makale 1921'de Meisenheimer tarafından yayınlanmıştır [14].

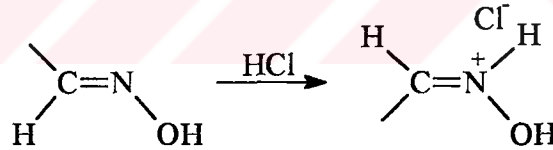
Böylece oksimlerin yapıları elde ediliş yöntemine bakılmaksızın aydınlatılmıştır. Daha sonralar kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle oksim yapıları kesin olarak belirlenmiştir. Karbon atomuna asimetric grupların bağlanmasıyla oluşan

geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermesine neden olur. Örneğin anti- formlar amphi- formuna göre daha asidiktir [15].

Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bu izomerlerin çoğu birbirine dönüşebilir. Ancak geometrik izomeriye sahip oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel yöntemlerin gelişmesinden önce ketoksimlerin teşhisi yalnızca Beckmann çevrilmesi ile yapılıyordu. Bu teşhisin geçerli olmasının nedeni reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz oluşuydu. Bu bilgilerin yetersiz oluşu uzun süre yanlış kabullere yol açmıştır ve bu da ketoksimlerin konfigürasyonlarının yanlış aydınlatılmasına sebep olmuştur [16].

Reaksiyon mekanizmaları konusunda ilk ciddi çalışma 1921 yılında Meisenheimer tarafından yapılmıştır. Spektroskopik yöntemlerle daha az şüpheli oksim konfigürasyonları çıkarılmış ve reaksiyon şartları da birbirine dönüşümü geniş ölçüde incelenmiştir [8].

Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşekkülünden sonra olur. Amphi- ve syn- şekiller HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben anti-formuna dönüşürler (Şekil 14).

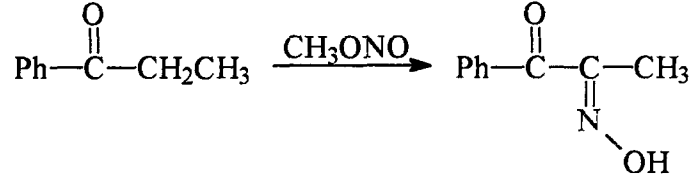


Şekil 14. Oksimlerin HCl ile Formasyon Değişimi.

1.2.4. Oksimlerin Eldesi

1.2.4.1. Nitrolama Metoduyla

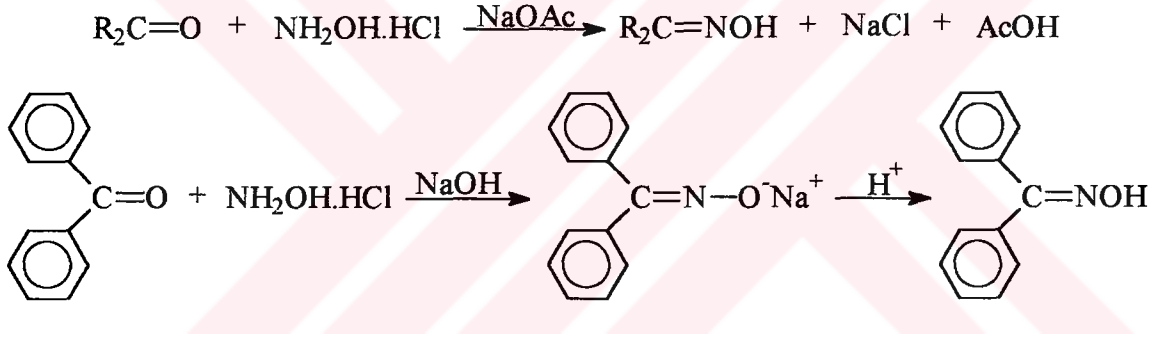
Şekil 15’de gösterilen bu yolla ketonlardan α -ketoksimlerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur [17].



Şekil 15. Nitrosolama Reaksiyonu.

1.2.4.2. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

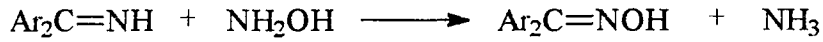
Önceden beri oksimler bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir [18]. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 16'da gösterilmiştir.



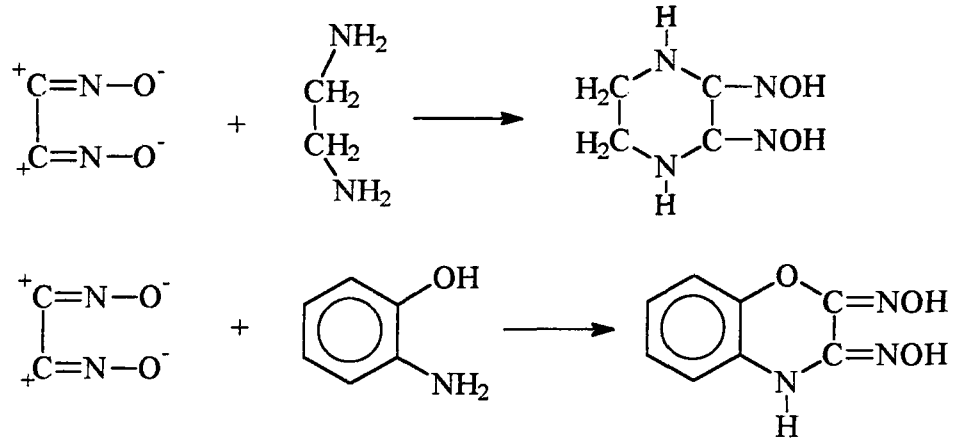
Şekil 16. Aldehit ve Ketonların Hidroksilaminhidroklorür ile Reaksiyonları

1.2.4.3. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Şekil 17).



Şekil 17. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonu

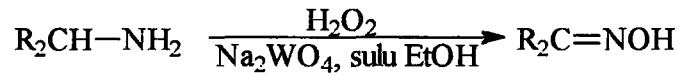


Şekil 19. Siyanojen-di-N-Oksit Katılması.

Bu reaksiyonlar diklorglioksim'in, metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonun 0°C'nin altında 1N Na₂CO₃ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin -10°C'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleşmektedir.

1.2.4.6. Primer Aminlerin Hidrojen Peroksit ile Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi Metoduyla

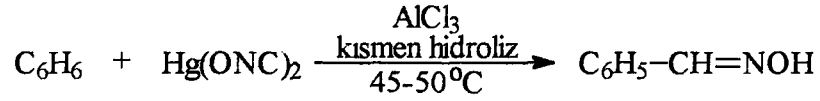
Primer aminlerin hidrojen peroksit ve sodyum tungstat yanında oksitlenmesi reaksiyonu Şekil 20'de gösterilmiştir.



Şekil 20. Primer Aminlerin Hidrojen Peroksit ve Sodyum Tungstat Yanında Oksitlenmesi.

1.2.4.7. Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan

İhtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı kimyacıların pek tercih etmedikleri bir metoddur. Bu tip reaksiyonlara bir örnek Şekil 21'de verilmiştir.



Şekil 21. Friedel-Crafts Reaksiyonu.

1.3. Crown Eterler

Geçiş elementleri ile kompleks veren ligandlar uzun zamandan beri bilinmesine rağmen alkali metaller ile kompleks veren ligandlar 1967'den beri üzerinde çalışılan konulardan birisi olmuştur. İlk defa Pedersen halka yapısındaki polieter bileşiklerinin alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturduğunu keşfetmiştir [6].

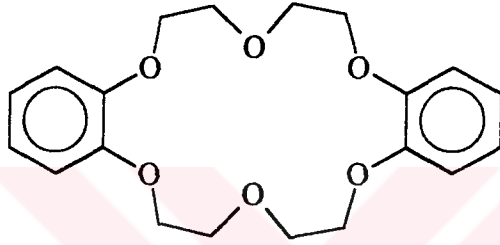
Bu konudaki çalışmalar daha sonraki yıllarda devam etmiş olup makrosiklik polieter, poliamin, politioeter v.b. tipindeki bu bileşiklerin olağanüstü iyon bağlama özelliklerinin bulunduğu da tespit edilmiştir. Porfirin ve korrin halkası içeren doğal makrosiklik yapıların metal kompleksleri 50 yıl önce bilinmesine rağmen sentetik makrosiklik bileşiklerin incelenmesi son 20 yıldır önem kazanmıştır. En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3'ü döner karakterli olan halkalı sistemlere "makrosiklik bileşikler" denir. Makrosiklik bileşiklerin yapısına bakıldığında hidrofil karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir elektronegatif bağ yapıcı atomlar bulunur ve pek çok anyon, kation hatta nötral moleküllere bağ yapmaya meyillidirler. 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 döner özellik göstermektedir. Makrosiklik yapı dört döner atom içerdiği zaman halka büyüklüğü oniki ve onyedü üyeli, beş döner 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 kriptantlar ve zincir yapısındaki kriptand ve koronand analoglarına podondlar adı verilmektedir.

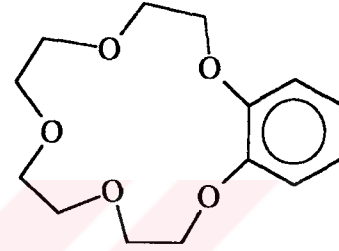
Pedersen tarafından yapılmış olan taç eterlerin isimlendirilmesinin dayandığı esaslar şunlardır:

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

Bu esaslara uyularak adlandırılmış iki crown eter bileşiği Şekil 22, 23’de gösterilmiştir.



Şekil 22. Dibenzo[18-Crown-6].



Şekil 23. Benzo [15-Crown-5].

Taç eter bileşikleri, aromatik veya alifatik –diol bileşikleri ile yine aromatik veya alifatik dihalojenlerden Williamson eter sentezine benzer tarzda elde edilmektedir [19].

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

Makrosiklik bileşikler olarak değişik sayıda N ve S ihtiva eden yapılar sentezlenmiştir [21]. N atomu aynı anda 3 karbon atomuna birden bağlanabileceğinden iki veya daha fazla halkalı bileşiklerin (kriptantlar) elde edilmesini de sağlamaktadır. Makrosiklik polieterler esnek bir yapıya sahip çok dişli ligandlar ve metal-ligand etkileşimleri ve genellikle iyon-dipol etkileşimi tipindedir [22]. Taç eterler birçok metal iyonuyla 1:1 kompleksleri oluşturabildiği gibi makro halkanın ve metal iyonunun yarı çapına bağlı olarak 1:2 ve 2:3 oranlarında da kompleksler verebilirler. Taç eter

komplekslerinde metal iyonunun poliyeter halkasındaki boşluğa yerleşmiş olduğu ispatlanmıştır. Halka yapısındaki poliyeterler 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 donör atomların elektronegativitelerindeki azalma ile orantılıdır. Heteroatom üzerindeki negatif yükün azalması ile heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim de azalır.

Taç eter komplekslerinin kararlılığı çeşitli faktörlere bağlıdır [4]. Bu iyon makrosiklik komplekslerinin oluşumu ve kararlılıklarını etkileyen faktörler şunlardır:

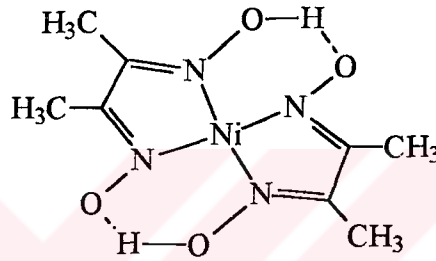
1. Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi
2. Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı
3. Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi
4. İyonun ve makrosiklik bileşikteki oyuğun bağlı büyüklükleri
5. Halkadaki sterik engeller
6. Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi
7. İyonların elektriksel yükü

Biyolojik aktivite ve mekanizmalar yönünde uzun yıllardır yeni vic-dioksim ve kompleksleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [23]. Bu çalışmalarda en büyük problem sentezi yapılan komplekslerin çoğu zaman bilinen çözücülerde çözünmez oluşlarıdır. Bu problemi çözmek için makrosiklik gruplar veya zincir bileşikler taşıyan ligandlar sentezlenmiş ve kolay çözünen kompleksler elde edilmiştir. Bu bileşikler üzerine yapılan çalışmalar bu tip bileşiklerin çözünürlükten öte daha başka özellikler gösterebileceği gerçeğini ortaya koymuştur. Örneğin; mesafaz (sıvı kristal), yarı iletkenlik, reversible gas sensör özellikleri veya ftalosiyanın zengin elektron sistemlerinden dolayı fotodinamik tümör tedavisinde kullanılmaları bu bileşiklerle ilgili çalışmaları hızlandırmıştır [24].

1.4. Oksim Kompleksleri

1.4.1. Siklik Olmayan Oksim Kompleksleri

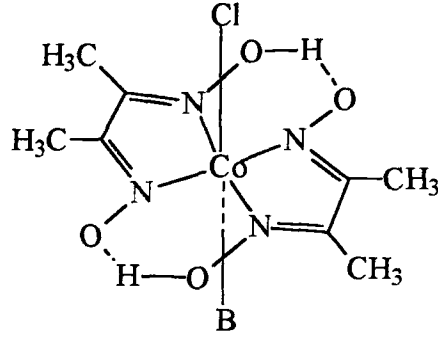
α -dioksimlerin çeşitli metal iyonları ile vermiş oldukları bileşikler hakkında çok fazla çalışma yapılmıştır. Analitik kimya ve özellikle biyokimyada bazı reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında kullanılmak üzere dimetilglioksimle yapılmış bir çok çalışma mevcuttur. Dimetilglioksimin nikel kompleksi ilk defa 1905'de Tschugaeff tarafından izole edilmiş ve çalışmalar günümüze kadar sürmüştür (Şekil 24).



Şekil 24. Dimetilglioksimin Ni(II) Kompleksi.

Yine Tschugaeff tarafından 1907'de Şekil 25'de görülen dimetilglioksimin Co(III) kompleksinin izole edilmesi bazı biyokimyasal mekanizmaların aydınlanması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur [25]. Bu yapılan formülleri aynı araştırmacılar tarafından $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$ olarak verilmiştir. Burada X; bir çeşit asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- , v.b.) B bir organik veya organometalik bazı (piridin, imidazol, trifenilfosfin, v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık bir formül verilmesine rağmen yapının oktahedral olduğu tahmin edilmiştir.

Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu ve son zamanlarda yapılan çalışmalarda Co atomunun aynen B_{12} (vitamin ve enzim) komplekslerindeki gibi beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır [26].

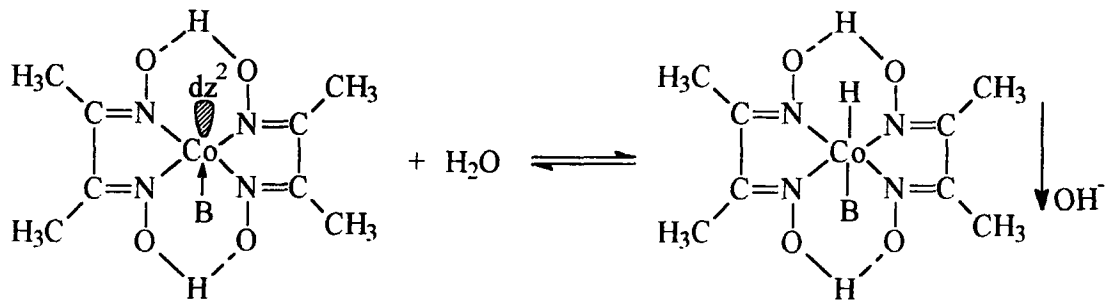


B: Piridin veya bir baz

Şekil 25. Dimetilgliksimin Co(III) Kompleksi.

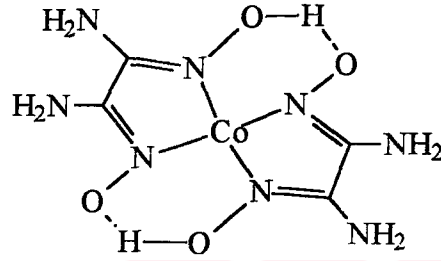
Şekil 25’de de görülen bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların açıklanması bakımından bis(dimetilgliksimato) kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Yine Şekil 25’de iki dimetilgliksim molekülünün bir kare düzlem oluşturduğunu ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan 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 dimetilgliksim komplekslerinin yapısı Şekil 26’da görüldüğü gibi d_z^2 orbitallerinde bulunan spinleri eşleşmiş bir serbest elektron çiftinden dolayı bir proton bağlanmasıyla mümkün olabilmektedir. 1^+ değerlikli kobalt kompleksi ancak azot atmosferi altında ve çözeltide mevcut olup diamagnetiktir ve havada paramagnetik Co(II) üzerinden diamagnetik Co(III) haline geçer.

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



Şekil 26. Dimetilgliksimin Co(I) Kompleksi.

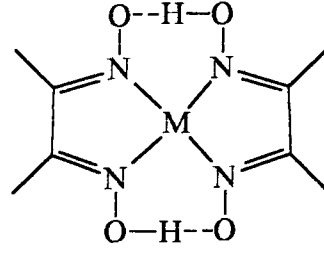
Dimetilgliksim ve diaminogliksim ile iki değerli kobalt iyonları çok çeşitli şekillerde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verirler. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla açıklamak imkansızdır. Dimetilgliksim takdirinde havada CoCl_2 kullanmak suretiyle kare piramit veya oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde, diaminogliksim ile; ya üç diaminogliksim, dışarıda üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya Şekil 27'de görüldüğü gibi iki diaminogliksim ile kare düzlem bir kompleks meydana gelir.



Şekil 27. Diaminogliksimin Co(II) Kompleksi.

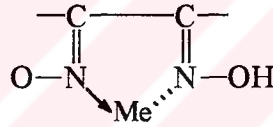
Bu iki şelat bileşiği arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil daha önemlisi stabilite bakımından da ileri gelmektedir. Kobaloksim 1^+ değerliğine kadar indirgenebildiği halde diaminogliksim ile yapılan çalışmalarda böyle bir indirgeme yapılamamaktadır. İndirgeme reaksiyonlarına tabi tutulduğunda daima kompleksin parçalandığı görülmektedir. Bu durum, dimetilgliksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının gelmesiyle oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmiştir. Nitekim diaminogliksimin X-Ray fotoelektron spektrofotometresiyle yapılan ölçümleri sonucunda oksim azotu ile amino azotu arasında bağ enerjilerinde fark görülmemiştir.

vic-Dioksimerin metallerle vermiş oldukları komplekslerin çoğunun detaylı yapısı X-ışınları kristalografi çalışmaları sonucunda açıklanmıştır. Bu komplekslerin büyük bir kısmında Şekil 28'de düzlemsel yapı mevcuttur. Yapıya bağlı olan metal atomu ve oksidasyon basamağı Şekil 28'deki düzlemsel yapının aksiyal konumlarına ilave olarak girecek ligandın sayısını belirler. Sonuçta yapı oktahedral konuma ulaşır.



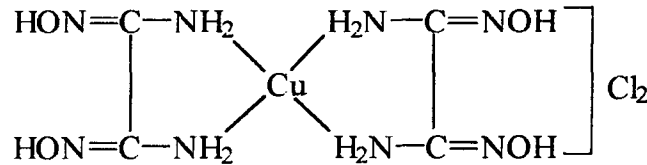
Şekil 28. vic-Dioksimlerin Düzlemsel Yapısı.

Pfeiffer ve Richarz, dioksimlerin iç kompleks tuzları oluştururken moleküldeki oksim gruplarının birbirinden farklı hareket ettiklerini iddia etmişlerdir [27]. Yine onlara göre bu oksim gruplarının biri asidik, diğeri ise bazik özellik gösterir (Şekil 29). Komplekslerdeki oksim gruplarından birinin bazik karakteri $M(\text{oksim})_2X_2$ tipindeki bileşiklerde meydana çıkar. Çünkü bu tip kompleksler su ile kolaylıkla bozulan karasız maddelerdir. Thilo'e göre dimetilglioksim takdirinde $M(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ tipindeki komplekslerin kararlılıkları $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ sırasına göre azalır. Bu sebeple bakır komplekslerini elde etme imkanı yoktur.



Şekil 29. Oksim Gruplarının Asidik ve Bazik Özelliği.

Diaminoglioksimin bakırla verdiği kompleks oksim azotları üzerinden olmayıp amino grupları üzerindedir ve $\text{Cu}(\text{OXH}_2)_2\text{Cl}_2$ yapısında kararlı bir kompleks meydana gelir (Şekil 30).



Şekil 30. Diaminoglioksimin Cu(II) Kompleksi.

Bu kompleksin kararlı oluşunun nedeni bir tetramin bakır tuzu şeklinde olmasıdır. Bu görüş Tschugaeff'in fikirleri ile uyum içerisindedir. Bundan başka $\text{Cu}(\text{OXH}_2)\text{Cl}_2$ 1:1 kompleksi de elde edilebilir.

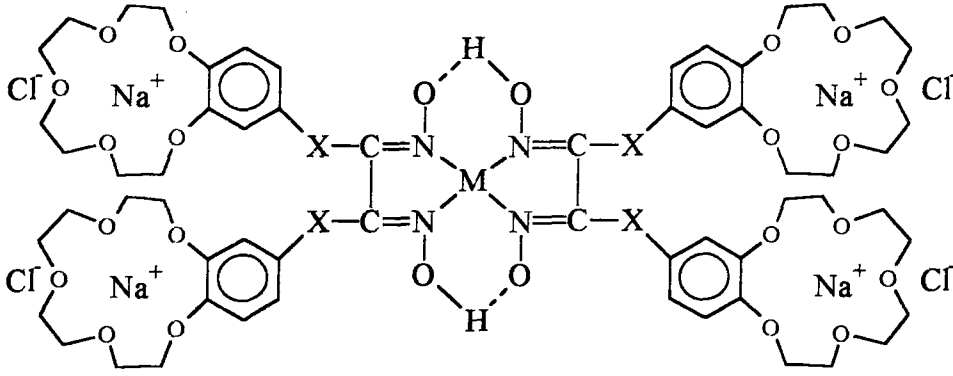
vic-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin DMG ile kantitatif tayini bu ilginin en önemli nedeni olmuştur. vic-Dioksimler Ni(II) ile farklı konfigürasyonlarda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle α -dioksimlerin anti- formlarıyla kiremit kırmızısı, amphi- formlarıyla yeşilimsi sarı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler bu iki formun dönüşüm enerjisinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Bu dönüşüm, büyük oranda enerjisi düşük olan anti- formunun lehinedir. Fakat bunun bazı istisnaları da vardır [29].

vic-Dioksimlerin amphi-geometrik izomerlerinde anti- formlarında olduğu gibi oksim molekülleri arasında hidrojen köprüleri oluşmaktadır. Çünkü bu tip oksimlerde kompleksleşmeye sadece azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar değil, aynı zamanda oksijen üzerindeki elektronlar da katılmaktadır [29].

1.4.2. 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 katyon 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) diaminoglioksim grubu ile crown eter gruplarının birleşmesine Şekil 31 iyi bir örnektir.

vic-Dioksimler geçiş metalleriyle her zaman metal:ligand oranı (1:2) olacak şekilde kompleksler oluşturmayabilirler. Bazen iyon çapı büyük olan geçiş metalleriyle (1:1) bazen de (2:2)'lik kompleksler meydana getirirler. Şekil 31'de verilen crown eter grubu içeren vic-dioksim kompleksinde metal:ligand oranı 1:2'dir.



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

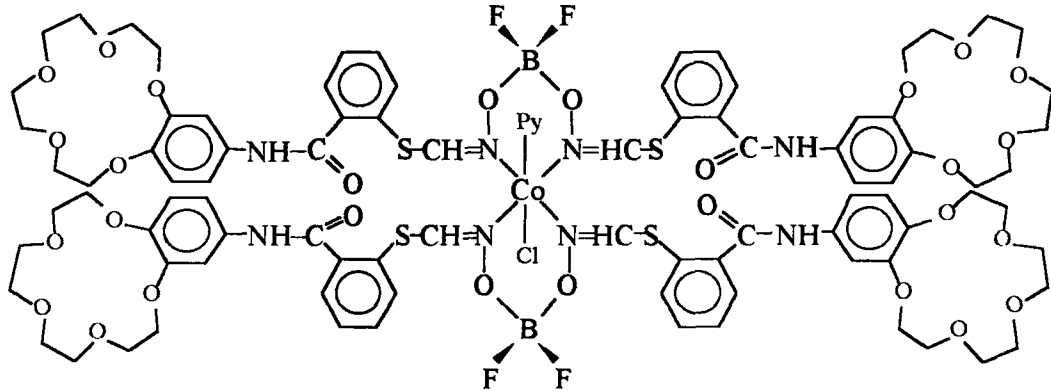
X = NH, S

Şekil 31. Crown Eter Grubu İçeren Makrosiklik vic-Dioksim Kompleksi

Crown eter grubu içeren yeni bir vic-dioksim {S,S'-bis[2-(N-benzo-15-crown-5) karbomil] ditiyogliksim} son yıllarda sentezlenmiştir. Bu ligandın aksiyal konumlarda klorür ile birlikte piridin veya 4,4'-piridin içeren Co(III) kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin BF_2^- köprülü yapıları elde edilmiştir. BF_2^+ köprülü Co(III) komplekslerinin Li^+ , Na^+ , K^+ kationları ile ekstraksiyonları incelenmiştir.

Oksim ve kompleks yapılar elementel analiz $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV-Vis ve kütle spektrumu ile aydınlatılmıştır [30].

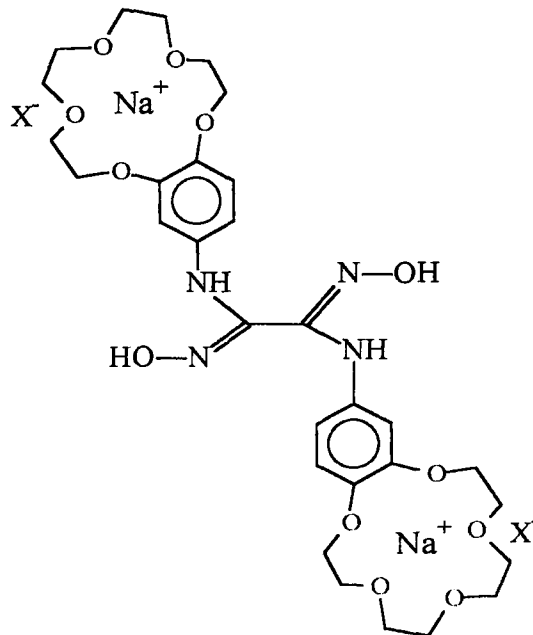
Yeni vic-dioksim ligandının BF_2^+ köprülü kompleksi Şekil 32'de gösterilmiştir.



Şekil 32. Yeni Bir vic-Dioksim Ligandının BF_2^+ Köprülü Co(III) Kompleksi.

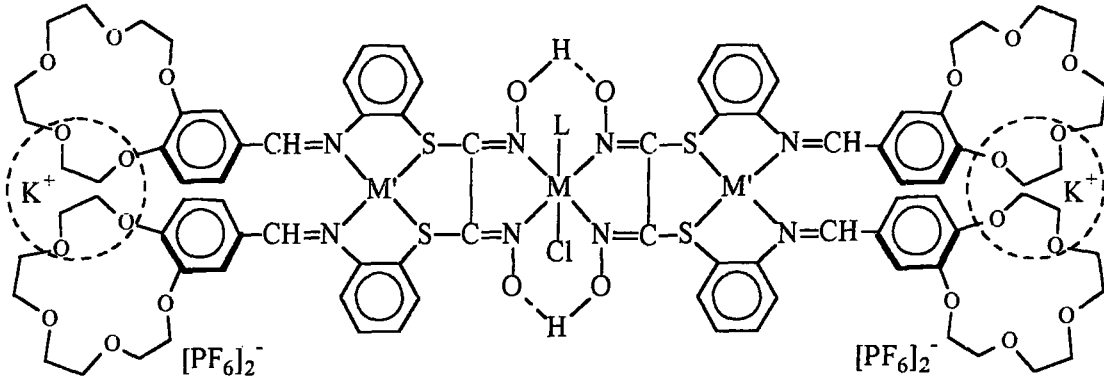
Crown eterlerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarını bağlama özellikleriyle ilgili çalışmalardan sonra bu fonksiyonel grubun ilk önce vic-dioksimlerin ve farklı metal tuzları ile kompleks oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır [31]. Bu amaçla önce N,N'-bis(4'-benzo(15-crown-5)) diaminoglioksim (H_2L) sentezlenmiş ve H_2L 'nin bis (sodyum klorür) tuzu, $H_2L.NaCl$ elde edilmiş ve bu madde geçiş metal komplekslerinin eldesinde ligand olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, taç eterli alkali metal komplekslerinin yüksek kararlılıkta olduğu doğrulanmıştır. Geçiş metal komplekslerinin sentezinde alkali metal kompleksler, bir değişime uğramamıştır. Zor çözünen bileşikler olarak bilinen vic-dioksim komplekslerinin aksine bu yeni bileşikler, çok kolay çözüldüğünden; ancak "perklorat" gibi bir anyon ilavesi ile geçiş metal kompleksleri çöktürülerek elde edilen crown eterli vic-dioksim kompleksleri Şekil 33'de gösterilmiştir.

Başka bir bis(crown-eter) bileşiği olan S,S'-bis[2-(4'-benzilidenamino-benzo-15-crown-5)] 4'-formilbenzo [15-crown-5] ile S,S'-bis (2-aminofenil) ditiyoglioksimin, absolü alkol içinde azot atmosferinde riflaks işlemi sonucunda elde edilmiştir. LH_2 'nin Ni(II) ve Co(III) ile metal:ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksleri elde edilmiştir. Co(III) mononükleer kompleksi ile $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ 'nın asetonitrildeki reaksiyonunda ve yine Ni(II) mononükleer kompleksinin $CdCl_2.H_2O$ 'nun reaksiyonunda Şekil 34'de gösterildiği gibi hetero trinükleer kompleksleri elde edilmiştir [31].



Şekil 33. $H_2L.2NaX$ ($X=Cl^-$ veya ClO_4^-).

Serbest ligand yapısı, mononükleer ve hetero-trinükleer komplekslerin yapılan $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV-Vis ve kütle spektral verileri ve elementel analiz değerleri ile karakterize edilmiştir.



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

Şekil 34. LH₂ Ligandının Co(III) ile Oluşturduğu Mono- ve Trinükleer Kompleksler

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spectrometer
NMR Spektrofotometresi	: Varian XL-300 NMR Spectrometer
UV-Vis Spektrofotometresi	: Unicam UV2-100 Spektrofotometre
Kütle Spektrofotometresi	: VG Auto Spect (FAB Pozitif) Fast Atomic Bombardment Spectrometer
Elementel Analizör	: Hewlet-Packard 185 CHN Analyser

2.2. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.2.1. 1,11-Dikloro-3,6,9-Trioksoundekan Sentezi

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

Karışım ayırma hunisine alındı. Ürünü ihtiva eden üsteki sarı renkli benzen fazı alınır ve alttaki siyah renkli pridinyumklorür atıldı. Benzen evaporatörde uzaklaştırıldı, ham ürün elde edildi (115 g, %90 verim). Daha saf ürün elde etmek için ham ürün vakum destilasyonu ile destillenerek temizlendi. Açık sarı renkli sıvı halde 1,11-dikloro-3,6,9-trioksoundekan elde edildi [6].

2.2.2. Benzo[15-Crown-5] Sentezi

Geri soğutucu takılmış üç boyunlu 3 L'lik balona, 1500mL n-butanol kondu. Butanol içerisinde N_2 gazı geçirilerek sırasıyla, (55g, 0.5 mol) katehol, (43g, 1.01 mol) NaOH'in 50 mL sudaki çözeltisi kondu. Bu ortama bir damlatma hunisi yardımıyla (115g, 0.5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksoundekan damla damla yarım saatte ilave edildi. Bu reaksiyon, 30 saat reflaks edilerek devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım 30°C 'ye kadar soğutuldu ve 4 mL konsantre HCl ilave edildi. Karışım süzüldü ve katı madde 200 mL metanol ile yıkandı. Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirildi. Çözücüler evaporatörde düşük basınçta buharlaştırıldılar. Kalıntı, 10 kez 300'er mL sıcak n-heptan ile ekstrakte edildi. Ekstraktlar soğutulmuş olarak oluşan beyaz pul kristaller süzüldü, vakumda kurutuldu. Verim, 85 g (%63.75), e.n. 79°C [6].

2.2.3. 4', 5'- Dinitrobenzo[15-Crown-5] Sentezi

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlendi[30]. 21g benzo [15-Crown-5] 50 mL HNO_3 (%70) ile 60°C 'de 7 saat karıştırılarak ısıtıldı. Bir gece karışım kendi halinde bekletildi. Karışıma 100 mL metanol ve 100 mL kadar da H_2O ilave edildi. Açık sarı çökelek süzüldü. Sarı çökelek 5 defa 20'er mL'lik CH_3OH ile yıkandı. Çökelek kurutuldu, dinitro bileşiği etanolden yeniden kristallendirildi. Verim 12g (%57,14), e.n. $172-174^\circ\text{C}$ dir [30].

2.2.4. 4', 5'- Diaminobenzo [15-Crown-5] Sentezi

500 mL'lik iki boyunlu bir balona 4',5'-dinitro benzo [15-Crown-5] (3.6g, 11.07 mmol) konuldu. Bu madde üzerine 50 mL n-butanol koyularak $75-80^\circ\text{C}$ ' de çözünmesi sağlandı. Sıcaklık, $50-55^\circ\text{C}$ ' ye düşürülerek 0,750g Pd/aktif kömür (%10) ilave edildi. Daha sonra sıcaklık, 120°C 'ye çıkarılarak bir damlatma hunisi yardımıyla 20 mL %100'lük $\text{NH}_2.\text{NH}_2.\text{H}_2\text{O}$ yarım saatte damla damla ilave edildi.

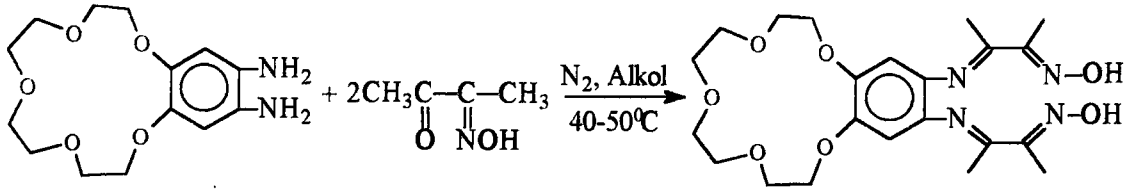
Riflaks işlemine 50 dakika devam edildi. Bu süre sonunda köpükler tamamen renksizleşti. Reaksiyon içeriği sıcakken selit kullanılarak cam krozeden süzüldü ve n-butanol düşük basınçta evaporatörde 10 mL'ye kadar buharlaştırıldı. Çözelti soğutuldu, oluşan beyaz pul kristaller süzüldü. Kristaller, soğuk n-butanol ve eter ile yıkandı, kurutuldu ve eter içinde saklandı. Verim 2,2g (%90), e.n. 128°C [31].

2.3. Ligandın Sentezi

2.3.1. 2,3,8,9-Tetrametil-5,6-benzo(15-crown-5)-4,7-diazadeca-3,7-dien-2,9-dion Dioksim (H₂L)

Önce (13 mmol, 11.3 g) 2,3 butandion monoooksim 30 mL saf suya ilave edildi ve 3 defa degas edildi, hemen hemen tamamı çözünen reaksiyon ortamına (6.5 mmol ,21g) 4',5'-diamino benzo [15-crown-5] ilave edildi (katı halde) ve arkasından 10 mL etanol eklendi. Tekrar degas edildi ve yaklaşık 18 saat, önce 40-50°C, sonra riflaks sıcaklığında tutuldu. Kırmızımtırak çözelti soğutulduğunda çökeltme gözlemlendi, süzüldü, biraz su ile yıkandı ve kurutuldu. Verim 2.6 g (% 12), e.n. 160°C (bozunuyor). (1) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu Şekil 35'de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₂ H ₃₂ N ₄ O ₇ için;
Hesaplanan (%)	: C:56.89; H: 6.89; N:12.06.
Bulunan (%)	: C :56.97; H:6.71; N:11.93.
IR(KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3178 (O-H), 3015 (Ar-H), 2870 (C-H), 1654 (C=N), 1618 (C=N), 985 (N-O).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: δ =12.09 (s, 2H, OH); 7.30 (s, 2H, Ar-H); 4.10-3.55 (m, 16 H, CH ₂ O); 2.43 (s, 6H, CH ₃); 2.03 (s, 6H, CH ₃).
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	: δ=153.79, 151.49, 150.61, 137.88, 107.63, 71.36-68.85, 22.52.
MS (FAB): m/z	: 484 [M+H ₂ O+2] ⁺ , 502 [M+2H ₂ O+2]



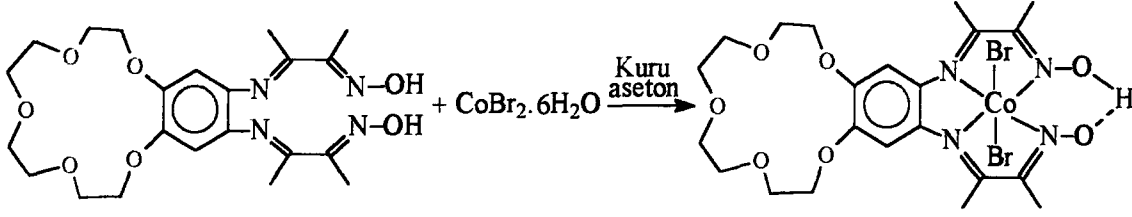
Şekil 35. (1) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.

2.4. Komplekslerin Sentezi

2.4.1. Kobalt (III) Kompleksinin [Co(HL)Br₂] Sentezi

(1) Bileşiği (2.33 g, 5 mmol) 20 mL kuru asetonunda çözüldü. Ayrı bir yerde kobalt (II) bromür heksahidrat (1.62 g, 5 mmol) 20 mL kuru asetonunda çözümlenerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Çözünmeyen maddeleri uzaklaştırmak için koyu yeşil çözelti süzüldü ve bir gece oda sıcaklığında tutuldu (30°C). Oluşan koyu yeşil kristaller süzüldü ve hızlıca kuru metanolla yıkandı, bundan sonra dietil eter ile yeniden kristallendirildi, vakumda kurutuldu. Verim 0.9 g (%40), e.n. 100-102°C. (2) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 36'da görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₂ H ₃₁ N ₄ O ₇ Br ₂ Co için;
Hesaplanan (%)	: C: 38.72; H: 4.54; N: 8.21; Co: 8.64
Bulunan (%)	: C: 38.57; H: 4.72; N: 8.36; Co: 8.40
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3017 (Ar-H), 2925 (C-H), 2410 (O-H·O), 1617 (C=N), 1600 (C=N), 945(N-O).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: δ=17.41 (s, 1H, O-H·O), 7.04 (s, 2H, Ar-H), 3.92 (s, 4H, CH ₂ O), 3.56 (s, 4H, CH ₂ O), 3.36 (s, 8H, CH ₂ O), 2.49 (s, 6H, CH ₃), 2.09 (s, 6H, CH ₃).
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	: 151.19, 149.97, 135.83, 105.81, 70.38-68.15, 21.62, 12.47.
MS (m/z)	: 681 [M] ⁻
UV-Vis (EtOH)	: λ _{max} (log ε): 215 (3.23), 300 (3.26), 313 (3.25), 350 (3.45), 398 (2.43).

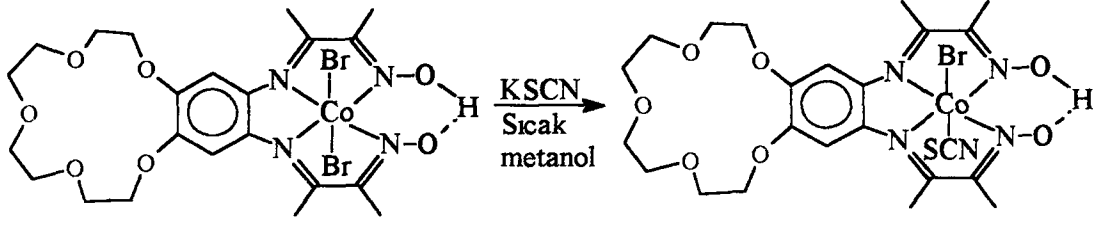


Şekil 36. (2) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.

2.4.2. Kobalt (III) Kompleksinin [Co(HL)BrSCN] Sentezi

(2) Bileşiği (2.25 g, 5 mmol) 50 mL sıcak sulu metanolde (1:5 v/v) çözüldü. Üzerine KSCN, (0.4859 g, 5 mmol) 2 mL suda çözülerek ilave edildi. Oluşan çözeltinin dörtte biri yavaşça evapore edildi ve buzdolabında 1 gece bekletildi. Oluşan açık yeşil renkli kristaller süzüldü, soğuk su ve soğuk alkolle yıkandı. İki kez sıcak metanolden yeniden kristallendirildi ve vakum altında kurutuldu. Verim 1.20 g (%53), e.n. 178-180°C. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 37’de gösterilmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₃ H ₃₁ N ₅ O ₇ SBrCo için;
Hesaplanan (%)	: C: 41.82; H: 4.69; N: 10.60; Co: 8.93
Bulunan (%)	: C: 41.96; H: 4.95; N: 10.42; Co: 8.70
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3021 (Ar-H), 2918 (C-H), 2400 (O-H \cdot O), 2072 (SCN), 1617 (C=N), 1601(C=N), 942 (N-O).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: δ =17.34(s,1H,O-H \cdot O), 7.12 (s,2H ₇ Ar-H), 4.05 (s,4H ₄ CH ₂), 3.67 (s,4H ₅ CH ₂), 3.50 (s, 8H, CH ₂), 2.46 (s,6H, CH ₃), 2.17 (s, 6H, CH ₃).
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	: δ = 150.88, 150.22, 136.40, 106.44, 70.17-68.01, 21.93, 12.80.
MS (m/z)	: 732 [M+4H ₂ O+1] ⁺
UV-Vis (DMF)	: λ_{\max} (log ϵ): 592 (1.86), 623 (1.92).

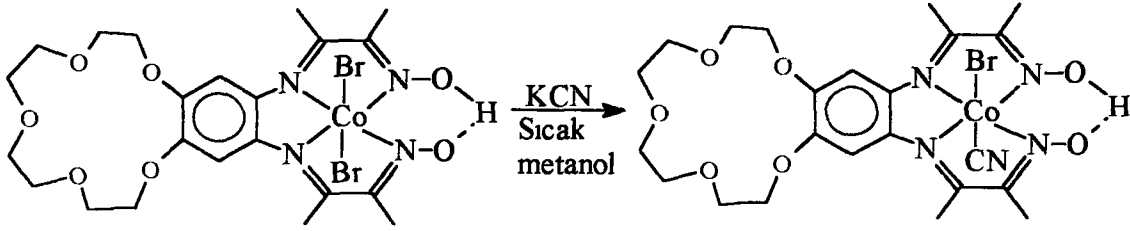


Şekil 37. (3) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu

2.4.3. Kobalt (III) Kompleksinin [Co(HL)BrCN] Sentezi

Potasyum syanidinin (0.3256 g, 5 mmol) sulu çözeltisi, (2) bileşiğinin (2.25 g, 5 mmol) 50 mL sıcak sulu metanol çözeltisine (1:5 v/v) ilave edildi. Bu sırada KCN'nin bir miktarı çözülmedi ve süzülerek ayrıldı. Açık sarı renkli çözelti 2 saat reflaks edildi. Bu süre sonunda çözeltinin dörtte biri su banyosunda evapore edildi ve çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu (30°C). Soğutulan çözeltiden sarı-kahve renkli madde çöktü, oluşan madde süzüldü. Önce soğuk su ile sonra da kuru alkolle yıkandı, havada kurutuldu. Verim 0.09 g (%27) e.n. 195-196°C. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 38' de görülmektedir.

Elementel Analiz	: C ₂₃ H ₃₁ N ₅ O ₇ BrCo için;
Hesaplanan (%)	: C: 43.95; H: 4.93; N:11.14; Co: 9.38
Bulunan (%)	: C: 43.80; H: 5.11; N: 11.25; Co: 9.11
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3011 (Ar-H), 2918 (C-H),2417 (O-H•O), 2173 (C≡N), 1617 (C=N), 1605 (C=N), 945 (N-O).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	: δ = 17.48 (s, 1H, O-H•O), 7.25 (s, 2H), 4.18 (s, 4H, CH ₂), 3.64 (s, 4H, CH ₂), 3.31 (s, 8H, CH ₂), 2.56 (s, 6H, CH ₃), 2.18 (s, 6H, CH ₃).
UV-Vis (DMF)	: λ _{max} (log ε): 260 (3.45); 296 (3.24); 387 (2.41); 399 (2.45).



Şekil 38. (4) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.

2.4.4. Kobalt (III) Kompleksinin [Co(HL)BrN₃] Sentezi

(2) Bileşiği (2.25 g, 5 mmol) 50 mL sıcak sulu metanolde (1:5 v/v) çözüldü. Üzerine, sodyum azid (0.325 g, 5mmol) 2 mL suda çözümlenerek reaksiyona ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda çözeltinin dörtte biri evapore edildi ve bir gece buzdolabında bekletildi. Oluşan sarı çökelek süzüldü, soğuk alkol ve soğuk suda yıkandı, vakum altında kurutuldu. Verim 0.4 g (%17), e.n. 105-106°C. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 39'da gösterilmektedir.

Elementel Analiz : C₂₂H₃₁N₇O₇BrCo için;

Hesaplanan (%) : C: 40.99; H: 4.81; N: 15.21; Co: 9.15

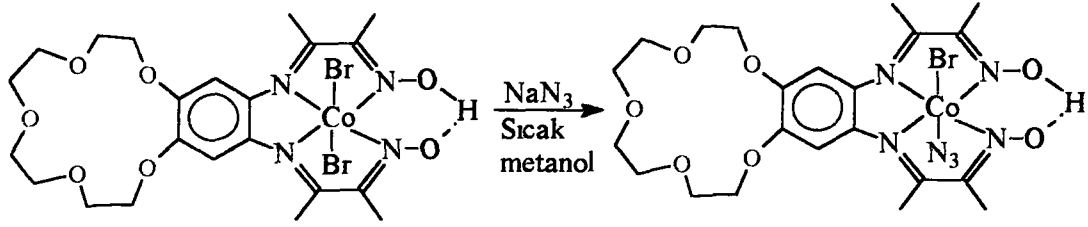
Bulunan (%) : C: 40.75; H: 5.04; N: 15.02 ; Co:9.37

IR (KBr tabletleri cm⁻¹) : 3017 (Ar-H), 2921 (C-H), 2421 (O-H•O), 2152 (N₃),
1615 (C=N), 1600 (C=N), 946 (N-O).

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 17.47 (s, 1H, O-H•O), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 4.17
(s, 4H, CH₂O), 3.63 (s, 4H,CH₂), 3.30 (s, 8H, CH₂),
2.56 (s, 6H, CH₃), 2.03 (s, 6H, CH₃)

MS (m/z) : 679 [M+2H₂O]⁺

UV-Vis (CHCl₃) : λ_{max} (log ε) : 286 (2.78); 382 (1.29); 399 (2.08).



Şekil 39. (5) Bileşiğinin Elde Ediliş Reaksiyonu.

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde bulunmayan tetradentat bir ligand ve sentezlenen ligandan hareketle dört yeni kobalt (III) kompleksi hazırlanmıştır. Sentezlenen ligand ve komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında analitik ve spektroskopik teknikler kullanılmıştır. Ligandın ve komplekslerinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları çözünürlük konusunda karşılaşılan güçlük sebebiyle DMSO- d_6 da alınmıştır. Bu sebeple proton NMR spektrumlarında $\delta = 2.50$ ppm ve karbon-13 spektrumlarında $\delta = 40.00$ ppm'de ortaya çıkan kimyasal kayma değerlerinin çözücüye ait olduğu belirlenmiştir. IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak FT-IR spektrometrede, UV-Vis spektrumları ise etanol, DMF, kloroform gibi değişik çözücülerde alınmıştır.

Bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan analitik ve spektral veriler tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Verileri.

Bileşik	e.n.(°C)	Verim (%)	Elementel Analiz (%)			
			C	H	N	Co
Ligand	160	12	(56.89) (56.97)	(6.89) (6.71)	(12.06) (11.93)	-
[Co(HL)Br ₂]	100-102	40	(38.72) (38.57)	(4.54) (4.72)	(8.21) (8.36)	(8.64) (8.40)
[Co(HL)Br(SCN)]	178-180	53	(41.82) (41.96)	(4.69) (4.95)	(10.60) (10.42)	(8.93) (8.70)
[Co(HL)BrCN]	195-196	27	(43.95) (43.80)	(4.93) (5.11)	(11.14) (11.25)	(9.38) (9.11)
[Co(HL)BrN ₃]	105-106	17	(40.99) (40.75)	(4.81) (5.04)	(15.21) (15.02)	(9.15) (9.37)

Not: Üstteki değerler hesaplanan, alttakiler bulunan değerler.

Tablo 2. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin IR Değerleri.

Bileşik	Infrared Değerleri (cm ⁻¹)						
	O-H	C=N	Ar-H	N-O	C-H	O-H...O	L
Ligand	3178	1654 1618	3015	985	2870	-	-
[Co(HL)Br ₂]	-	1617 1600	3017	945	2925	2410	-
[Co(HL)Br(SCN)]	-	1617 1601	3021	942	2918	2400	2072*
[Co(HL)BrCN]	-	1617 1605	3011	945	2918	2417	2173**
[Co(HL)BrN ₃]	-	1615 1600	3017	946	2921	2421	2152***

* SCN⁻,** CN⁻,*** N₃⁻Tablo 3. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin ¹H-NMR Değerleri.

Bileşik	¹ H-NMR Değerleri (δ=ppm)					
	O-H...O	O-H	Ar-H	-CH ₂ CH ₂ O-	CH ₃ *	CH ₃ **
Ligand	-	12.09 (s,2H)	7.30 (s,2H)	4.10-3.55 (m,16H)	2.03 (s,6H)	2.43 (s,6H)
[Co(HL)Br ₂]	17.41 (s,1H)	-	7.04 (s,2H)	3.92-3.36 (m,16H)	2.09 (s,6H)	2.49 (s,6H)
[Co(HL)Br(SCN)]	17.34 (s,1H)	-	7.12 (s,2H)	4.05-3.50 (m,16H)	2.17 (s,6H)	2.46 (s,6H)
[Co(HL)BrCN]	17.48 (s,1H)	-	7.25 (s,2H)	4.18-3.31 (m,16H)	2.18 (s,6H)	2.56 (s,6H)
[Co(HL)BrN ₃]	17.47 (s,1H)	-	7.26 (s,2H)	4.17-3.30 (m,16H)	2.03 (s,6H)	2.56 (s,6H)

Tablo 4. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin ^{13}C -NMR Değerleri (δ =ppm).

Bileşik	
Ligand	153.79, 151.49, 150.61, 137.88, 107.63, 71.36-68.85, 22.52
[Co(HL)Br ₂]	151.19, 149.97, 135.83, 105.81, 70.38-68.15, 21.62, 12.47
[Co(HL)Br(SCN)]	150.88, 150.22, 136.40, 106.44, 70.17-68.01, 21.93, 12.80

Tablo 5. Komplekslerin UV-Vis Spektrum Değerleri.

Bileşik	$\lambda_{\text{max}} = \text{nm}, (\log \epsilon)$
[Co(HL)Br ₂] (EtOH)	215(3.23), 300(3.26), 313(3.25), 350(3.45), 398(2.43)
[Co(HL)Br(SCN)] (DMF)	592(1.86), 623(1.92)
[Co(HL)BrCN] (DMF)	260(3.45), 296(3.24), 387(2.41), 399(2.45)
[Co(HL)BrN ₃] (CHCl ₃)	286(2.78), 382(1.29), 399(2.08)

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Sentezi Şekil 35’de verilen dioksim literatürüne göre [31] hazırlanan 4’,5’-diaminobenzo(15-crown-5) in ekivalent miktarda 2,3 butandion monooksim ile 40-50°C’de azot atmosferindeki 18 saatlik reaksiyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen dioksimin yapısı elementel analiz, ¹H, ¹³C-NMR, IR ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

3,8-Dimetil-5,6-benzo(15-crown-5)-4,7-diazadeca-3,7-dien-2,9-dion dioksimin (H₂L) DMSO-d₆ da alınan ¹H-NMR spektrumundan dioksim oluşumundan sonra aromatik amine ait kimyasal kayma değerlerinin kaybolduğu, buna karşılık =N-OH oluşumunu işaret eden $\delta=12.09$ ppm’de yeni bir rezonansın ortaya çıktığı görülmektedir. Döteryum oksit ile exchange yapıldığında söz konusu rezonansın kaybolması oksim oluşumunu destekleyen diğer bir gösterge olmaktadır. İki farklı kimyasal kayma değerine sahip $\delta=2.43$ ve 2.03 ppm’deki CH₃- gruplarının varlığını işaret eden sinyallerin varlığı da teklif edilen yapının doğruluğunu göstermektedir. Oksim yapısını destekleyen veriler karbon-13 NMR spektrumunda da görülmektedir. Azometin gruplarının varlığını gösteren iki farklı rezonans ($\delta=153.79$ ve 151.49 ppm) değerleri, gösterilen yapıdaki oksim grubuna komşu ve aromatik halkaya komşu farklı kimyasal çevreye sahip C=N grubu karbonlarını işaret etmektedir. Aynı sebepten dolayı metil gruplarının değerleri de birbirinden farklıdır ($\delta=22.52$ ve 12.80 ppm). Liganda ait $\delta=150.61$, 137.88 ve 107.63 ppm’lerde görülen sinyaller aromatik halkaya ait karbonlara işaret etmektedir. Polieter grubu karbonlarına işaret eden kimyasal kayma değerleri beklendiği gibi $\delta=71.36-68.85$ ppm’lerde gözlenmektedir. Ligandın IR spektrumunda N-OH gruplarına ait gerilme titreşimleri 3178 cm⁻¹’de görülmekte, başlangıç maddelerine ait NH₂- ve C=O gruplarına işaret eden gerilme frekansların kaybolması da aynı oluşumu desteklemektedir. Beklendiği gibi kimyasal çevreleri farklı olan azometin gruplarına ait gerilme frekansları farklı değerlerde ortaya çıkmaktadır (1654 ve 1618 cm⁻¹). Bu verilere ilaveten elementel analiz değerlerindeki uyum ve FAB

kütle spektrumunda görülen $m/z=484 [M+H_2O+2]^+$ ve $502 [M+2H_2O+2]$ pikleri Şekil 35'deki yapıyı doğrulamaktadır.

Ligandın kuru asetonadaki çözeltisine ekivalent miktarda $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ 'nun kuru asetonadaki çözeltisinin ilavesiyle elde edilen oktahedral kobalt(III) kompleksinde metal:ligand oranının 1:1 oluşu hem elementel analiz hem de FAB kütle spektrumu $m/z=681 [M]^+$ ile doğrulanmaktadır. Aksiyal konumlara bromların yerleştiği oktahedral kobalt (III) kompleksine ait 1H -NMR spektrumundan oksim protonlarına ait rezonansın kaybolması, buna mukabil hidrojen köprüsüne (intra moleküler) ait sinyalin $\delta=17.41$ ppm'de ortaya çıkması kompleks oluşumunu göstermektedir. $[Co(HL)Br_2]$ kompleksindeki bromürlerin labil olmasından yararlanarak hazırlanan pseudo halogen komplekslerinde de benzer değerlere rastlanmaktadır.

Bütün komplekslerde oksim protonunun kaybolduğu, buna karşılık hidrojen köprüsünün varlığı görülmektedir. IR spektrumlarının da aynı oluşunu desteklemelidir. O-H gerilme frekanslarının kaybolmasına mukabil OH...O köprüsünün varlığına delalet eden eğilme titreşimlerinin $2421-2400 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkması kompleks oluşumlarını desteklemektedir. Öte yandan ligandın C=N gerilme frekansındaki kompleks oluşumları ile ortaya çıkan kaymalar ($1618-1654 \text{ cm}^{-1}$) bu grupların kompleksleşmeye iştirak etmesinden dolayıdır. Benzer kaymalara bu grupların karbon-13 kimyasal kayma değerlerinde de rastlanmaktadır.

Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında $\lambda=350 \text{ nm}$ civarında gözlenen absorpsiyon azometin gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişini işaret etmektedir. Görünür alanda gözlenen düşük molar absorptiviteye sahip olan geçişler ise muhtemelen d-d yük transfer geçişleridir.

Bu çalışma ile labil ligandlara sahip kobalt(III) kompleksleri hazırlanabilmiştir. Aksiyal ligandların labilliğinden yararlanarak çok sayıda substitusyonun yapılabilceği ve bu sayede B_{12} vitamini için yeni model bileşiklerin hazırlanabileceği ortaya çıkmıştır.

5. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Baykut, F., Modern Genel Anorganik Kimya, İkinci Baskı, İ.Ü. yayını, İstanbul, 1979.
4. Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂- Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
5. 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), Palladyum (II), Platinum (II) and Uranyl (VI), J.Chem. Soc., Dalton Trans, (1983) 2537-2541.
6. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers ve Their Complexes With Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
7. Basolo, F. ve Jhonson R., Coordination Chemistry, Second Edition, New York (1964).
8. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open –Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vo I.II, Second Edition, New York, 1966.
9. Nesmeyanov, A.N., Fundamentals of Organic Chemistry Mir Published Moscova (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. Singh, R.B., Garg, B.S. ve Singh, R.P., Oximes as Spectrophotometric Reagent a Review, *Talanta*, 26 (1978) 425-444.
13. Serin, S., 1,3-Difenil-2-Tio-4'-5'-Bis(Hidroksimino)-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri Geçiş Metalleri İle Kompleks Formasyonları, Doktor Tezi, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon (1980).
14. Kantekin, H., Yeni Crown Eter Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1990.
15. Ocak, Ü., Yeni Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi ve İyon Seçimliliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1994.
16. Kantekin, H., Yeni (E,E)-Dioksimlerin, Mono ve Hetero-Trinükleer Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1996.
17. Bischoff, A.C. ve Nastuagel, O., Diphenyl α,γ - and α,β -Diacipiperazin, *Ber. Ptsch. Chem. Ges.*, 23 (1890) 2027-2037.
18. Grundmann, C., Mini, V., Dean, S.M. ve Frammeld, H.B., Dicyan-Di-N-Oxyd, *Liebigs Ann. Chem.*, 687 (1965), 191-214.
19. Reinhoudt, D.N., Gray, R.T., Smith, C. J. ve Veenstra M. I., Chemistry of Crown Ethers, *Tetrahedron*, 32 (1976) 254-257.
20. Patai, J., The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues Part 1., John Wiley, New York, (1980).
21. Pedersen, C. J., Macrocyclic Polyether Sulfides, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 254-257.

22. Jong, F. ve Reinhoudt, D. N., Stability and Reactivity of Crown- Ether Complexes, Third Edition, Academic Press, New York, 1980.
23. Gök, Y., ve Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereo Isomers of Some New α -Dioximes, Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem., 11 (1981) 621-631.
24. Pedersen, C.S., Macrocyclic Polyeters, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2495-2500.
25. Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J. Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber, 97, (1964) 3056-3064.
26. Bekaroğlu, Ö., Structure and Reacione von Neben Komplexen Aus “ Cobaloxim” Mit Bis- Diazanium Verbindungen, Chemia Acta Turcica, 2, (1974) 131-136.
27. Feigl, F., Chemistry of Spesific Selective on Sensitive Reactions, Third Edition, Academic Press, New york, 1949.
28. Gök, Y., Kantekin, H., ve Değirmencioğlu, İ., The Synthesis and Characterization of Novel Dioximes and Their Heteronuclear Complexes Containing Crown Ether Moieties, Polyhedron, 12 (1993) 2097-2104.
29. 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.
30. Kruse, R. ve Breitmaier, E., Double-Ionophore With Dihydro-tetraaza Annulene and Crown Ether-Function, Chem.Ber., 114 (1981) 832-836.
31. Gök, Y., An Improved Synthesis of 4'-5'- Diaminobenzo-15-crown-5, Org. Prep. Proc. Int., 22 (1990) 641-643.

6. ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Maçka'da doğdu. 1989 yılında Trabzon Lisesini bitirdi. 1990-1991 öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi ve 1994 yılında mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Programı'na başladı.

1995 yılında Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu görevine devam etmektedir.

