

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**KARIŞIK DONÖRLÜ 18-ÜYELİ MAKROSİKLIK HALKA İÇEREN
(E,E)-DİOKSİM VE KOMPLEKS FORMASYONLARININ SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

127436

İrfan ACAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30/07/2002

Tezin Savunma Tarihi : 26/08/2002

127436

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Halit KANTEKİN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Yaşar GÖK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa USTA

Halit Kanteğin

Yaşar Gök

Mustafa Usta

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

A. Kadioğlu

Trabzon-2002

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Çalışmada karışık donörlü 18-üyelik makrosiklik halka içeren (E,E)-dioksim ve kompleks formasyonları sentezlendi.

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve teşviklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam, Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi ve Kimya Bölüm Başkanı Yardımcısı Sayın Doç. Dr. Halit KANTEKİN ile Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Yine çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Ümmühan OCAK'a teşekkür ederim.

IR, UV-VIS ve NMR spektrumlarının alınmasındaki emeklerinden dolayı Uzman Muammer ERDÖL ve Uzman Miraç Nedim MISIR'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına ve tez yazımındaki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Halil Zeki ŞAHİNBAŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini gördüğüm sevgili ailemin tüm fertlerine teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Temmuz-2002

İrfan ACAR

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XI
SEMBOLLER LİSTESİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Makrosiklik tanımı	2
1.3. Taç Eterler	3
1.4. Siklik Poliaminler	6
1.4.1. Monosiklik	6
1.4.2. Bisiklik	9
1.5. Siklik Politiyoeterler	11
1.6. Karışık Donörlü Makrosiklikler	12
1.6.1. Azot-Oksijen Donör Gruplarını İçeren Bazı Makrosiklikler	12
1.6.2. Kükürt –Azot Donörleri İçeren Bazı Makrosiklikler	13
1.6.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklik Örneği	14
1.6.4. Azot-Kükürt-Oksijen karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Örnekleri	14
1.7. Oksimler	15
1.7.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi	15
1.7.2. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu	17
1.7.3. Oksimlerin Özellikleri	18
1.7.4. Oksimlerin Eldesi	19
1.7.4.1. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla	19
1.7.4.2. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	20
1.7.4.3. Ketiminlerin Hidroksil Aminlerle Reaksiyonu	21
1.7.5. Oksimlerin Reaksiyonları	21

1.7.5.1.	Oksimlerin Nitrosolama Reaktifleri ile Reaksiyonları	21
1.7.5.2.	Deoksiminasyon Reaksiyonu	22
1.7.5.3.	Heterosikliklerin Formasyonu	22
1.7.5.4.	Nitrol Formasyonu	23
1.7.5.5.	Oksijen-Nitrosolama	23
1.7.5.6.	Forster Reaksiyonu	24
1.7.5.7.	Asitlerle Reaksiyon	24
1.7.5.8.	Aziridinlerin Sentezi	25
1.7.5.8.1.	Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu	25
1.7.5.8.2.	Oksimlerin LiAlH ₄ ile Reaksiyonu	25
1.7.5.9.	Siklo Katılma Reaksiyonları	26
1.7.5.10.	Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonları	26
1.7.6.	Oksim Kompleksleri	27
1.7.7.	Oksim Kompleksleri Konusunda Yapılan Son Çalışmalar	33
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	37
2.1.	Kullanılan Aletler	37
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	38
2.3.1.	1,2-Bis(2-Hidroksietoksi)Benzen sentezi	38
2.3.2.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi	38
2.3.3.	(E,E)-Diklorglioksim Sentezi	39
2.3.4.	4'-Nitro-1,2-Bis(2-kloroetoksi)-Benzen Sentezi	39
2.3.5.	2,3:14,15-Dibenzo-8,9-(4'-nitrobenzo)-4,13-ditiya-7,10-dioksa- 1,16-diazahegzadekan sentezi	39
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	40
2.4.1.	2,3-(4'-nitrobenzo)-8,9:14,15-dibenzo-7,16-ditiya-1,4-dioksa-10,13- diazasiklooktadekan-10,12-dien (1) sentezi	40
2.4.2.	2,3 - (4' - aminobenzo) - 8,9 : 14,15 - Dibenzo - 7,16 - Ditiya - 1,4 - Dioksa - 10,13 - diazasiklooktadekan sentezi (2)	41
2.4.3.	N,N'-Bis[2,3 - (4' - aminobenzo) - 8,9;14,15 - dibenzo) - 7,16 - ditiya - 1,4 dioksa - 10,13 - diazasiklooktadekan] Diaminoglioksim (H ₂ L) sentezi	43
2.4.4.	Nikel(II) Kompleksinin Sentezi [Ni(HL) ₂] (4)	44

2.4.5.	Nikel(II) Kompleksinin sentezi [Ni(LBF ₂)] (5).....	46
2.5.	Ekstraksiyon Çalışmaları	47
2.5.1.	Standart Metal Pikrat Çözeltilerinin Hazırlanması.....	47
2.5.2.	Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması.....	47
2.5.3.	Ekstraksiyon.....	48
2.5.4.	% Ekstraksiyonun Hesaplanması.....	48
2.5.5.	Dağılım Oranlarının Hesaplanması.....	48
3.	BULGULAR.....	50
4.	TARTIŞMA	53
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
6.	KAYNAKLAR.....	59
	ÖZGEÇMİŞ	64



ÖZET

Bu çalışmada, diazadioksaditiya makrosikliği içeren yeni bir (E,E)- dioksim (H_2L), bir aromatik aminin siyanojen di-N-oksit ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu yeni oksimin BF_2^+ -köprülü mononükleer Ni^{+2} kompleksi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen (2) ve (5) bileşiklerinin geçiş metal katyonlarıyla pikrat iyonu ile çözücü ekstraksiyonu $25^\circ C$ 'de çalışıldı ve UV-Visible spektroskopisi ile ölçülmüştür. Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ geçiş metal pikratlarının ekstrakte olabilirlikleri ve seçimlilikleri tayin edilmiştir. Yeni bileşiklerin yapıları 1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, MS spektral verileri ve elementel analiz değerleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *vic*-Dioksim, Template Etki, Mononükleer Kompleks, BF_2^+ -Köprülü Kom-pleks, Karışık Donörlü, Ekstraksiyon.

SUMMARY

The Synthesis and Characterization of a Novel *vic*-Dioxime and Its Mononuclear Complexes Bearing an 18-Membered N₂O₂S₂ Macrocycle and Their Characteristics As Extractants for Transition Metal Ions

A new (E, E)-dioxime (H₂L) containing a diazadioxadithia macrocyclic moieties has been synthesized by reaction of an aromatic primary amine with cyano-gendi-N-dioxide. The BF₂⁺-capped Ni²⁺ mononuclear complex of this new oxime has been synthesized using a precursor hydrogen-bridged mononuclear Ni²⁺ complex. The solvent extraction of transition metal cations by (3) and (6) with picrate anion into chloroform has been studied at 25 °C and UV-visible spectroscopy. The extractability and selectivity of transition metal picrates, (Pb²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ag⁺) has been evaluated. The structures of new compounds are identified by using elemental analysis, ¹H and ¹³C-NMR, IR and MS spectral data.

Key words: *vic*-Dioxime, Template Effect, Mononuclear Komplex, BF₂⁺-Capped Complex, Mixed-Donors, Extraction.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.	Çözelti ve zar yüzeylerindeki biyolojik fonksiyonlar (a) iyonları, antijen-antikor reaksiyonlarındaki gibi ayrılmaları (b) iyonların, enzimatik reaksiyonlardaki gibi dönüşümü (c) iyonların, taşıyıcı veya kanal içi taşımaları gibi bölgesel geçişi (d) alıcı aksiyonlardaki gibi konuklarla kompleksleşerek sinyal geçişi	4
Şekil 2.	Tetrametil-[12-crown-4] bileşiği	5
Şekil 3.	[12-crown-4] bileşiği	5
Şekil 4.	Benzo [12-crown-4]	5
Şekil 5.	6,6'-Dimetil-1,4,8,11-tetraaza-siklotridekan bileşiği	6
Şekil 6.	1,4,8,11-Tetraaza- siklotridekan bileşiği	6
Şekil 7.	M(II)'nin oktahedral yapıdaki monosiklik kompleksi.....	6
Şekil 8.	Dört donör azot atomu içeren makrosiklik	7
Şekil 9.	Siklik poliamin bileşiği.....	8
Şekil 10.	Bisiklik amin bileşikleri.....	9
Şekil 11.	Kafes yapılı amin bileşiği	10
Şekil 12.	Bisiklo diamin bileşiğinin eldesi.....	10
Şekil 13.	Bazı siklik politiyoeterlerin sentezi	11
Şekil 14.	18 Üyeli siklik politiyoeter bileşiği (1, 4, 7, 10, 13, 16-hegzatiya makrosikliği).....	12
Şekil 15.	Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu	12
Şekil 16.	4,8,15,18-Tetratiya-1,12-diaza-makrosikliği	13
Şekil 17.	Hegzatiya-diaza-bisiklo makrosikliği	13
Şekil 18.	Tetratiya-dioksa makrosikliği	14
Şekil 19.	Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri	14
Şekil 20.	1,7-Ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan.....	15
Şekil 21.	2-Hidroksimino propiyonik asit.....	16
Şekil 22.	syn-benzaldoksim	16
Şekil 23.	anti-benzaldoksim	16

Şekil 24.	syn-metil etil ketoksim, (anti-etil metil ketoksim).....	16
Şekil 25.	syn-etil metil ketoksim (anti-metil etil ketoksim).....	16
Şekil 26.	syn-formu.....	17
Şekil 27.	anti-formu	17
Şekil 28.	amphi-formu	17
Şekil 29.	α - veya anti-benzildioksim.....	17
Şekil 30.	β -veya syn-benzildioksim.....	17
Şekil 31.	γ -amphi-veya syn-anti-benzildioksim.....	18
Şekil 32 .	Dimetilglioksimin hidroklorür tuzu	19
Şekil 33,	Siyanogen-di-N-oksid katılması	20
Şekil 34.	Aldehit ve ketonların hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonu	20
Şekil 35.	Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonu	21
Şekil 36.	α -Oksiimino ketonların nitrit asidi ile deoksimasyon reaksiyonu.....	22
Şekil 37.	α,β -Doymamış oksimlerin nitrosolama reaktifleriyle reaksiyonu.....	22
Şekil 38.	Alifatik oksimlerin diazot tetraoksit ile reaksiyonu.....	23
Şekil 39.	Ketoksimlerin metil nitrit ile reaksiyonu.....	23
Şekil 40.	Oksimlerin diazoalkanlara dönüşme reaksiyonu	24
Şekil 41.	Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonu	24
Şekil 42.	Oksimlerin Grignard reaktifleriyle reaksiyonu.....	25
Şekil 43.	Oksimlerin $LiAlH_4$ ile reaksiyonundan aziridin eldesi.....	25
Şekil 44.	Siklo katılma reaksiyonu	26
Şekil 45.	Oksimlerin karbonil bileşikleriyle reaksiyon.....	26
Şekil 46.	Oksim gruplarıyla metaller arasındaki bağlanma şekilleri	27
Şekil 47.	Oktahedral DMG Co(III) kompleksi	28
Şekil 48.	Kare düzlem DAG Co(II) kompleksi.....	28
Şekil 49.	TransAlkil piridino bis(dimetilglioksimato) Co(III) kompleksi.....	28
Şekil 50.	Trans-dimetilglioksimato piridino bis(dimetilglioksimato) Co(III) kompleksi	29
Şekil 51.	İç kompleks.....	29

Şekil 52.	Crown eter grubu içeren makrosiklik vic-dioksim kompleksi	30
Şekil 53.	Costa tipi bir kobaloksim	31
Şekil 54.	Co(III) Schiff bazı kompleksi	32
Şekil 55.	Kafes yapıli trimetrik Ni(II) kompleksi	33
Şekil 56.	Simetrik ve asimetrik köprülü heterodinükleer Cu(II)-Ni(II) komplekslerin eldesi	34
Şekil 57.	Cu(II), Ni(II) ve Co(III) komplekslerinin sentezinde kullanılan tetraza makrosiklik ligandlar	35
Şekil 58.	(a) 3,8-Dimetil-5,6-benzo-4,7-diazadeka-3,7-dien-2,9-dion dioksim (b) 3,8-Dimetil-5,6-benzo-4,7-diazadeka-3,7-dien-2,9-dion dioksimin Co(III) kompleksi	36
Şekil 59.	(1) Bileşiminin elde edilif reaksiyonu	41
Şekil 60.	(2) Bileşiminin elde edilif reaksiyonu	42
Şekil 61.	(H ₂ L) Bileşiminin elde edilif reaksiyonu	44
Şekil 62.	(4) Bileşiminin elde edilif reaksiyonu	45
Şekil 63.	(5) Bileşiminin elde edilif reaksiyonu	47
Şekil 64.	(2) Bileşiminin Ag ⁺ için log D'nin log L ile değişim grafiği	49

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen yeni bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri.....	50
Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri.....	51
Tablo 3. Sentezlenen Bileşiklerin Analitik ve Fiziksel Değerleri.....	51
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri	52
Tablo 5. (2) ve (5) Bileşiklerinin Kullanılan Geçiş Metal Pikratları ile Çözücü Ekstraksiyon sonuçları.....	52



SEMBOLLER LİSTESİ

BM	: Bohr Magnetonu
DAG	: Diaminoglioksim
DMG	: Dimetilglioksim
DMSO-d ₆	: Dötero Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etanol
(EI)	: Elektron İmpact
e.n	: Erime Noktası
(FAB)	: Hızlı Atomik Bombardıman
g	: Gram
IR	: Infrared Spektroskopisi
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
[M+1] ⁺	: Moleküler İyon Piki
¹³ C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
py	: Piridin
R	: Alkil
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
vic-	: Visinal
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası alanında ilk ciddi çalışma 1895 yılında Alfred Werner tarafından yapılmıştır. Günümüzde oldukça geniş kullanım alanı bulan koordinasyon bileşikleri konusunda yapılan çalışmalar 20.yy'ın ilk on yılından itibaren büyük ilerlemeler göstermiştir [1]. 1950'li yıllardan sonra bu alanda çok fazla çalışma yapılmıştır.

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir katyon ve bu katyonun özelliğine göre farklı sayıda yüklü ve yüksüz grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşurlar. Başka bir ifadeyle koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan oluşur ve bu bileşikler bu iki bilim arasındaki sınırı ortadan kaldırır [2].

Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici (elektron donör) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Merkez atomuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand adı verilir. Metal iyonuyla reaksiyona giren ligandlarda iki veya daha fazla donör özelliğe sahip gruplar varsa bu durumda reaksiyon sonunda bir veya birden fazla halka oluşur [2]. Meydana gelen molekül, şelat bileşiği veya metal şelat olarak adlandırılır [1].

Kompleks veya koordinasyon bileşiğinin gösterdiği özellikler, merkez atomun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve merkez atoma bağlı ligandların taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektronik delokalizasyonuna bağlıdır.

Koordinasyon kimyasının hızla gelişmesiyle, günlük yaşamımızdaki önemi de artmıştır. Koordinasyon bileşikleri canlı yapısında hayati öneme sahiptirler. Bunların en önemlilerinden olan hemoglobindeki hem'in prostetik grubu bu tür bileşiklere örnek verilebilir. Aynı zamanda yeşil bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren ve hayati öneme sahip olan pigment klorofil maddesi bir magnezyum-pirrol kompleksidir. Koordinasyon kimyasının çok hızlı gelişmesiyle sanayii ve endüstri alanlarındaki kullanımını da bu paralellikte geliştirmiştir. Günümüzde koordinasyon bileşikleri, lak sanayiinde, boyar madde sanayiinde, ateşe dayanıklı malzemelerin imalinde daha fazla kullanım alanı mevcuttur [3].

Koordinasyon bileşikleri, kullanım alanlarının genişlikleri sebebiyle büyük miktarlarda üretilmekte ve yeni sentez çalışmaları sürdürülmektedir. Elde edilmek istenen bileşiğe bağlı olarak seçilecek yöntem ve teknikler farklılık arz eder [4].

1.2. Makrosiklik Tanımı

Makrosiklik bileşiklerin koordinasyon bileşikleri içerisindeki önemi büyüktür. Doğal makrosiklik olan porfirin, korrin halkası ve ftalosiyanınların varlığı bu asrın ortalarından beri bilinmektedir. Buna paralel olarak sentetik makrosikliklerin çalışma alanları son yıllarda artarak devam etmektedir. En az dokuz atomdan oluşan ve bunların en az üçü donör karakterli olan halkalı sistemlere "makrosiklik bileşikler" adı verilir. Makrosiklik bileşiklerin yapısına bakıldığında hidrofilik karakterli bir iç oyuktan ve dış kısmında hidrofobik karakterli esnek bir çerçeveden oluştuğu görülmektedir [5].

Makrosiklik bileşikler seçimli olarak kompleksleşmeye uğrarlar. Kompleksleşmenin seçiciliği uygulamaları arasında; kimyasal sensörler, membranlar, radyo izotoplarının hareketsizleşmesi, faz transferi katalizörleri gibi önemli uygulama alanları mevcuttur.

Önemli makrosiklik yapılar olarak bilinen polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve diğer ilgili bileşikler ilginç ve farklı bir iyonik bağlanma oluştururlar. Bu yeni makrosiklik yapılar elektronegatif, elektropozitif ve hatta nötral molekülleri bağlama özelliğine sahiptirler [3].

Basit yapılı çok dişli ligandlarda olduğu gibi, makrosiklik ligandlardaki donör atomlarının koordinasyon sayısı 5,6,7 olan şelat halkalarını metal iyonuyla biçimlendirebilecek belli bir boşluğa sahiptirler. Makrosiklik yapı dört donör karakterli atomu bulundurduğu zaman 12-17 üyeli, beş donör atomu bulundurduğu zaman 15-21 üyeli ve altı donör atomu bulundurduğu zaman 18-25 üyeli makrosiklikleri meydana getirirler.

Makrosiklik bir ligandın kavite büyüklüğü temel yapısal bir parametredir ve bu özellik halkalı yapı olmayan ligandların oluşturduğu metal komplekslerinin özelliklerini etkiler. Makrosiklik yapılar için X-Ray kırınımı çalışmalarının büyük bir kısmı son zamanlarda tamamlanabilmiştir. Böylece makrosiklik sistemlerdeki kavite boşluğunu etkileyen parametrelerin önemli bir kısmını ortaya çıkarmayı sağlamıştır.

1.3. Taç Eterler

Geçiş elementlerinin çeşitli ligandlarla kompleksleri üzerine uzun zamandan beri çalışılmasına rağmen, alkali metalleri ile kompleks oluşturan ligandlar 1967 yılından beri üzerinde yoğun çalışmaların yapıldığı önemli bir konu olmuştur. İlk kez Pedersen tarafından halka yapısındaki polieter bileşiklerinin alkali metal iyonlarıyla kompleks oluşturduğu ortaya konulmuştur. Daha sonraki yıllarda da bu konu ile alakalı olarak çalışmalar yapılmıştır ve polieter, poliamin, politiyoeterler gibi makrosiklik yapılar sentezlenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin çok ilginç iyon bağlama özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir [5].

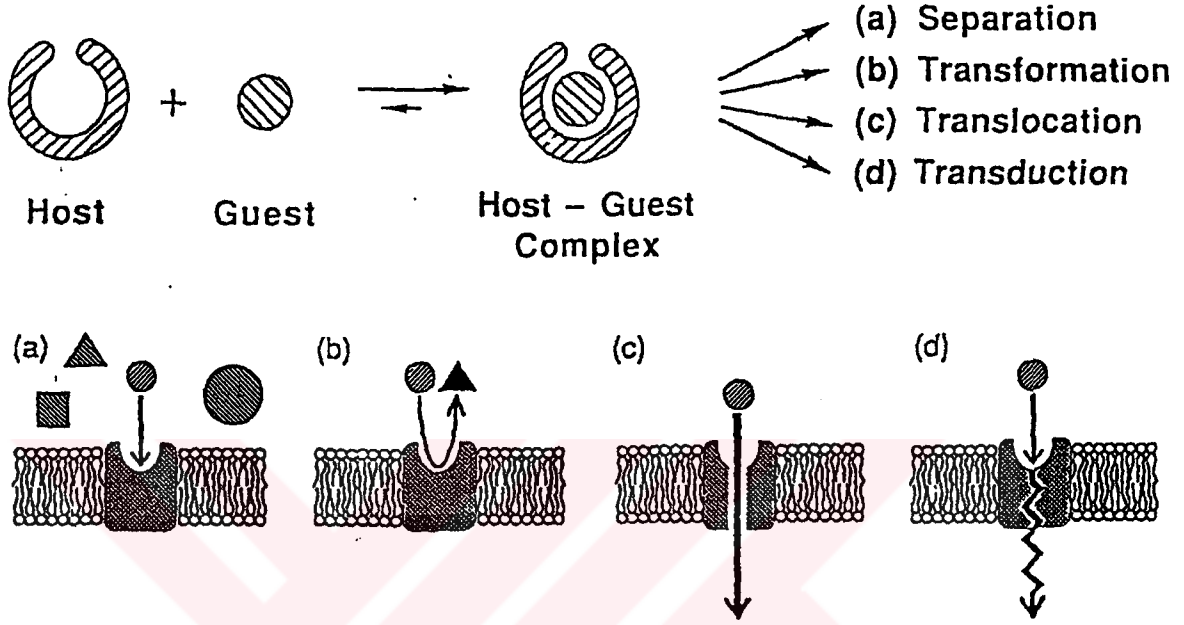
Sentetik iyonoforlar olarak görev yapan bu tür bileşiklerde metal iyonları makrosiklik oyuk içerisinde iyon-dipol etkileşimi ile tutulur ve bu oluşum konak-konuk bileşiklerinin oluşumuna benzer olarak gerçekleşir. Konak olarak ana örgü yapıdan oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller, ana örgü atomlarıyla kimyasal bağ oluşturmada değişik oranlarda girebilirler. Konuklar vakum, ezme, ısıtma gibi işlemleri sonucunda yapıdan ayrılabilirler. Konak-konuk bileşikleri teknolojide pek çok alanda kullanılmaktadır. Mesela; ilaçların mikrokapsülasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması vb.

1967'de Pedersen 18-crown-6 bileşimini sentezlemesi Konak-Konuk kimyasında yeni bir alanın ortaya çıkmasına sebep olmuştur. 18-crown-6 Konak-konuk kompleksine konuk olarak altmıştan fazla organik molekül yerleştirilmiştir. Bunlardan bazıları şunlardır; asetonitril, dimetilsülfoksit, nitrometan, dimetilsülfat, dimetilokzalat, asetamid, üre, tiyoüre, nitrofenol, katehol.

İyonoforlar, antijen-antikor reaksiyonları, enzimatik reaksiyonlarda da önemli rol oynamaktadır. Özellikle zarların değişik iyonları geçirmesi konsantrasyon değişiminde etkilidir. Bu maddeler belirli iyonlarla zarın geçirgenliğini çok fazla artırır. İyonoforlar, kanal içi taşıma veya taşıyıcı şeklinde olabilirler [6].

Taşıyıcılar, seçtikleri iyonları bağlayarak zarın geçirgenliğini artırır. Diğer taraftan; serbest kalan iyonlar zarın içinden difüzyonlanır. Sürekli taşımının gerçekleşmesi için işlemin tekrarlanması ve daha sonra kompleks olmayan iyonoforlar zarın kompleks olmayan ucuna geri dönmelidirler. Kanal içi taşımada ise, geçirgen zar kanalları veya delikler oluşturarak seçtikleri iyonları içlerinden difüzyonlayabilirler (Şekil-1).

İyonoforların her iki şekli de iyonları iyi şekilde taşırlar. Örneğin, antibiyotik valinomisin taşıyıcısının tek bir molekülü saniyede 10^4 K^+ iyonuna kadar zardan karşıdan karşıya taşır. Kanal içi taşımada da çok büyük iyonları bile içinden geçirebilir [3].



Şekil 1. Çözelti ve zar yüzeylerindeki biyolojik fonksiyonlar (a) iyonları, antijen-antikor reaksiyonlarındaki gibi ayrılmaları (b) iyonların, enzimatik reaksiyonlardaki gibi dönüşümü (c) iyonların, taşıyıcı veya kanal içi taşımaları gibi bölgesel geçişi (d) alıcı reaksiyonlardaki gibi konuklarla kompleksleşerek sinyal geçişi

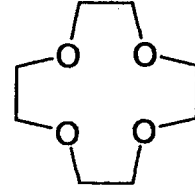
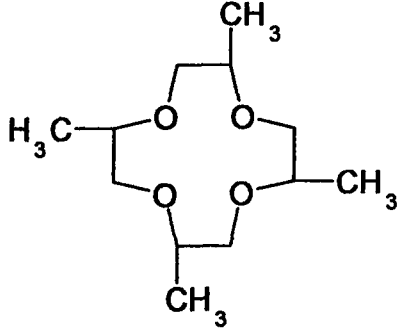
Kimya alanında, biyolojide ve saflaştırma alanında katyonların zar taşıyıcılar tarafında nakledilmesi gibi kabuller son on yıldan beri büyük ilerleme sağlamıştır [7].

Makrosiklik bileşikler, iyon bağı yapılarına göre taşıdıkları donör atom türlerine göre sınıflandırılmış ve düzenlenmiştir. Oksijen donör atomu içeren makrosiklikler ilk olarak çalışılmış, daha sonra sırayla azot, kükürt ve karışık donör içeren makrosikliklerden bahsedilmiştir. Ayrıca karışık donör atomlu makrosiklik bileşikler de azot-oksijen, kükürt-azot, kükürt-oksijen, azot-kükürt-oksijen ve diğerleri açıklanmıştır [3].

Sentetik çok dişli ligandlar her bir liganda bağlı iyonların ya serbest makrosiklikle kompleks oluşturmak üzere reaksiyona girer ya da makrosikliğin sentezi süresince makrosikliğe katılır. Donör atomları bulunan halka şeklinde gösterilen her kaynak ligand

yapısı, bir yapı formu ile gösterilmiştir. Spesifik ligandlar, temel yapıya bağlı kimyasal gruplarla gösterilmiş ve bir harf ve sayı ile tanımlanmıştır.

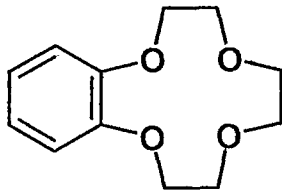
Dört oksijen atomu içeren 12 üyeli makrosiklik halkaya bağlı 4 adet metil grubu içeren makrosiklik bileşik ve benzo-12-crown-4 bileşikleri sırayla şekil 2 ve Şekil 3'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2. Tetrametil-[12-crown-4] bileşiği

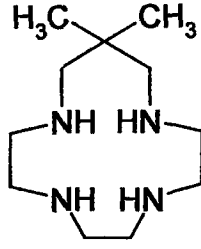
Şekil 3. [12-crown-4] bileşiği

Temel yapıya bağlı benzen ve diğer halkalı yapılar adlandırılırken halkalı yapının bağlandığı yer ve bağlı grup belirtilir. Böylece şekil-4'de 1,2-benzo ismiyle gösterilen grubuna sahiptir.

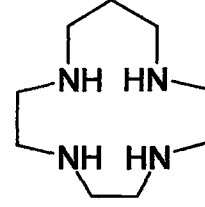


Şekil 4. Benzo [12-crown-4]

Yapıdaki çift bağlar d sembolüyle gösterilmiştir. Aynı bölgede iki veya daha fazla grup bağlı olduğundan, her grup ayrı ayrı adlandırılır. Örneğin şekil 5 yapısı,



Şekil 5 . 6,6'-Dimetil-1,4,8,11-tetraaza-
siklotridekan bileşiği



Şekil 6. 1,4,8,11-tetraaza-
siklotridekan bileşiği

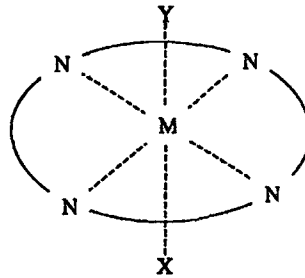
2-Metil, metil şeklinde yapılır. Her makrosiklik bileşiğin ana grubu içinde (örneğin oksijen donör atomlu makrosiklikler) ligandlar, temel halka yapısındaki donör gruplarının artan numaralarına göre düzenlenmiştir. Yükler, çoklu valens tabakası bulunan metal iyonu üzerinde gösterilmiştir.

1.4. Siklik Poliaminler

1.4.1. Monosiklik

Halkada 3-6 fonksiyonel grup içeren çok çeşitli poliamin sentezlenmiştir. Bununla birlikte halkada yaklaşık olarak 12-16 atom bulunan yapılarda çoğunlukla 4 fonksiyonel grup bulunur. Bu makrosiklikler ya "serbest" ya da bir metal iyonuna bağlı olarak sentezlenebilir.

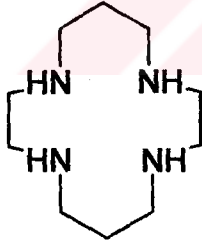
Monosikliklerin çoğu şekil 7'ye benzer yapıdadır. Burada yaklaşık olarak 4 azot atomu tek düzlemde koordine olmuş ve iki değişken iyonik grup metal iyonuna bu düzlemin alt ve üst kısmından bağlanır.



Şekil 7. M(II)'nin oktahedral yapıdaki monosiklik kompleksi

Cu(II) makrosiklik kompleksinin kırmızı ve mavi şekilleri için bağ sabitleri ölçülmüş ve bakırın siklik azot içeren moleküllerinin benzer sabitleri ile karşılaştırılmışlardır. Bu sonuçlar makrosikliğin kırmızı şeklinin yüksek kararlılığa sahip olduğunu gösterir.

Serbest makrosiklik sentezi pek çok açıdan daha avantajlıdır. Öncelikle organik ürünün saflaştırılması, komplekslerinin saflaştırılmasından daha kolaydır. İkinci olarak, gaz-sıvı kromatografisi, MS spektroskopisi, IR ve NMR spektroskopisi gibi fiziksel tekniklerde yapılarının aydınlatılması, metalsiz (serbest) bir makrosiklik için daha basittir. Ayrıca, serbest ligandlardan elde edilen çeşitli spektrumların, metal-kompleks spektrumlarının aydınlatılmasında büyük yardımı olur. Bununla birlikte, serbest makrosiklik ürününün sadece beklenen veriminin düşük olması bir dezavantaj teşkil eder. Siklik tetradentat (dört dişli) sekonder aminin sentezi bir metalsiz makrosiklik sentez örneğidir. 1,4,8,11-tetraazosiklo tetradekan (siklam) bileşiği, 1,3-bis-(2'-amino etil amino) propan etanol ortamında 1,3-dibrompropan ile 3 saat reflaks edilir, alkollü KOH çözeltisiyle muamele edilir ve tekrar 1,5 saat daha reflaks edilerek sentezlenir [8]. Serbest ligandı, ilave 1,3- bis (2-aminoetilamino) propan ile destillenmesi sonucu elde etmek mümkündür. Şekil- 8'de gösterilen düzlem tetraminde az çözünmesi ve destilattan beyaz kristal bir katı olarak ayrılması bir tesadüftür.

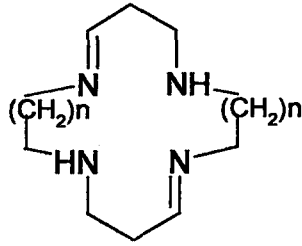


Şekil 8. Dört donör azot atomu içeren makrosiklik

Genellikle siklik poliaminler, birkaç farklı tür kondenzasyon reaksiyonundan biriyle sentezlenebilir. Bu tür reaksiyonlarda metal iyonu, ürünlerin oluşumunu gerçekleştirmek için yoğunlaşan moleküllerin uygun şekilde yönelmelerini sağlayan "template" olarak görev yapar [8]. Bu sözkonusu koordinasyon template etkisi, çoğu azot içeren makrosiklik ligandın sentezinde ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Bu tür makrosiklik ligand sentezlerinde, organik reaktantların biri veya diğerinin aşırı miktarı istenilen ürünün

kirlenmesine neden olur. Reaksiyonların gerçek mekanizmaları ve metal iyonu etkilerinin kesin özellikleri ile ilgili sır, bazı durumlarda hala çözülememiştir.

Geçiş metal tuzları ortamında meydana gelen makrosiklikler, alifatik karbonil bileşikleri içeren bazı metal amin kompleksi reaksiyonuyla hazırlanır [9]. Örnek olarak aseton ve diamino asetondan başlayarak Şekil 9’da gösterilen siklik bir amin kompleksi elde edilmiştir.

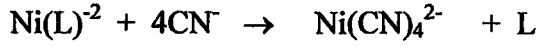


Şekil 9. Siklik poliamin bileşiği

Bu reaksiyon, dört azot donör atomuna sahip makrosiklik ligand komplekslerini elde etmek için elverişli bir yöntemdir. Diaminoetan kısımlarının biri veya her ikisinin de 1,3-diaminopropan ile veya amin-imin tekli köprüsü ile gerçekleşen trietilamin kompleksinin halka oluşturması ile yer değiştirerek makrosiklik halkanın boyutu değiştirilebilir.

Dört ve beş azot atomu içeren çeşitli makrosiklikler üzerine yapılan X-ışını kristalografik analizleri metal iyonun halka kavitesine bağlandığını gösterir. Çoğunlukla birinci sıra geçiş metal iyonlarını içeren birkaç metal iyonu kompleksi genel oksidasyon basamağında detaylı olarak incelenmiştir [10]. Beş dişli, altı dişli ve daha yüksek çok dişli makrosiklik örnekleri nadir ve nisbeten az sayıda metal kompleksi meydana getirirler. Makrosikliklerdeki metal bağ sabitleri ölçümleri gerçekleştirilebilmiş ve bu sabitleri etkileyen çeşitli faktörler araştırılmıştır. Bu araştırmanın nedeni kısmen azot atomları ve metal iyonu arasındaki kovalent bağlanmadır. Burada, kaviteye kuvvetli bir şekilde bağlanan bir metal iyonu ihtiva eden bir makrosiklik sentezi “template” etki sonucunda gerçekleştirilir. Kompleksler, genellikle ayrışmaya karşı çok inert moleküller olduğundan çoğu durumda metalsiz makrosiklik elde etmek mümkün değildir. Komplekslerin yüksek kararlılıkları nedeniyle, normal değerlikte metaller içeren komplekslerin yükseltgenmesi veya indirgenmesiyle geçiş metallerinin daha yaygın

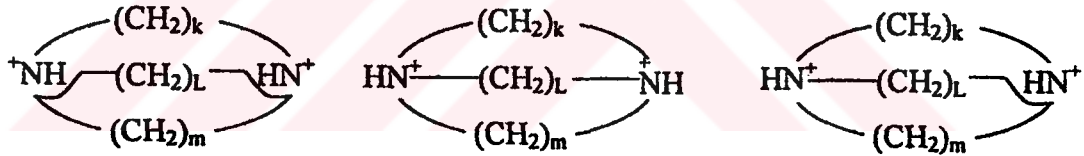
değerliklerinin kullanılmasıyla mümkün olabileceği düşünülmektedir [11]. Bazı hallerde serbest makrosiklik, kuvvetli metal bağlı bir molekülden metal iyonunun uzaklaştırılmasıyla elde edilebilir. Örneğin L, siyanür iyonu ile sağlam Ni(II) iyonundan kolayca uzaklaştırılabilir [12].



Bu reaksiyon ayrıca, Ni(CN)_4^{2-} kompleksindendaha düşük bir değer olan 30.1'lik bir logK değerini nikel makrosiklik kompleksi için bağ sabitini gösterir.

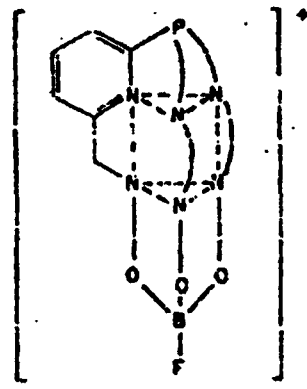
1.4.2. Bisiklik

Şekil 10'da gösterilen genel türde farklı makrosiklik kompleksler sentezlenmiştir. Bu kompleksler, tamamen kuşatılmış metal iyonları içerirler.



Şekil 10. Bisiklik amin bileşikleri

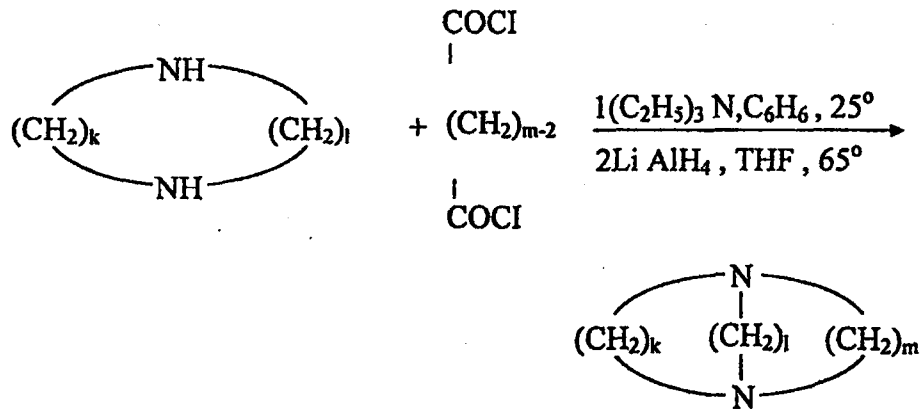
Metal ligand oranı 1:1 olan bu tür kompleksler için karakteristik olan özellik, sert kafes yapılarına sahip olmalarıdır. Ancak; serbest ligand elde edilmemiş ve bağ sabitleri bildirilmemiştir.



Şekil 11. Kafes yapılı amin bileşiği

Köprü ucu azot atomları içeren makrosiklik diaminlerin eşsiz bir iyon ortaklanması gösterdiği bildirilmiştir. Bunların bulunduğu üç farklı konfigürasyon Şekil 10'da gösterilmiştir [13]. Ayrıca halojenür iyonları da, bisiklik aminin moleküler kavitesindeki halojenür iyonlarının kuşatmasıyla uyumlu yeni bir kation meydana getiren iç-iç şekliyle reaksiyon verirler.

Simmons ve Park, makrosiklik diaminlerle ilgili bir seri çalışmalar yapmışlardır. 1(k+2)-Diazasikloalkenler(II), Sleter ve Marx yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu yöntemin genişletilmesiyle 1(k+2)-diazabisiklo [k,l,m] alkenler elde edilmiştir [14].

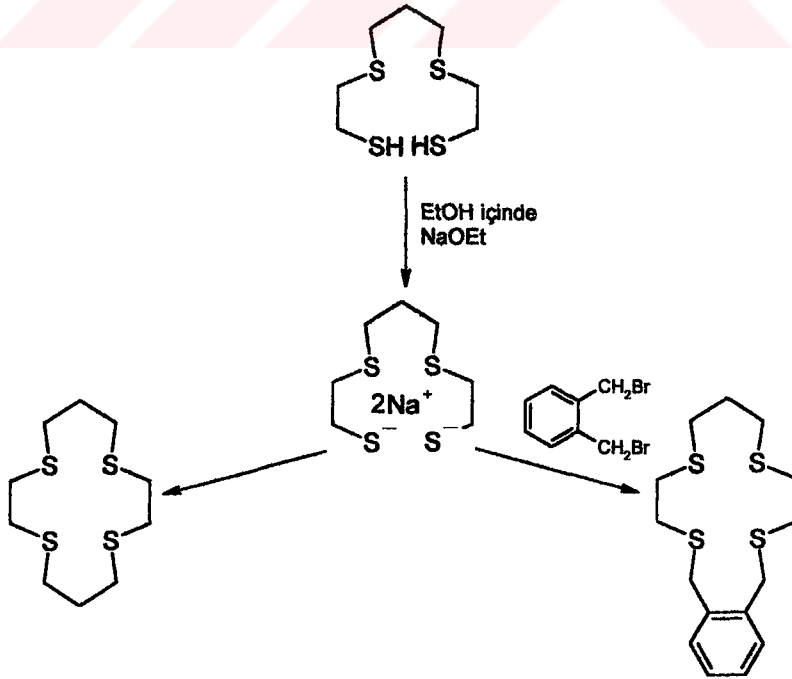


Şekil 12. Bisiklo diamin bileşiğinin eldesi

1.5. Siklik Politiyoeterler

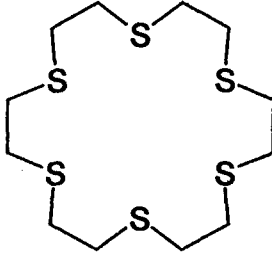
Üç, dört, altı ve sekiz kükürt atomu içeren metal şelatlar, öncelikle Ni(II) ve Co(III) olmak üzere çeşitli siklik politiyoeterler çalışılmıştır [15]. Metalsiz siklik polieterler ligandı genellikle komplekslerin su veya etanol reaksiyonları ile elde edilebilirler. Ni(II) ile üç dişli bir makrosiklik oluşturan metal iyonunu iki ligand arasına yerleşmesiyle meydana gelen sandviç türü bir yapı oluştuğunu gösteren, ligand/metal oranı 2:1 olan bir kompleks yer aldığı görülmüş fakat 13 veya daha küçük üyeli halkalarda ligand/metal oranı 3:2 olan kompleksler oluştuğu görülmüştür. Onsekiz veya yirmi üyeli altı dişli ligandlarda dört kükürt atomunun da düzlemin altında ve üstünde yer alıp metale bağlandığı (oktahedral geometri) saptanmıştır. Sekiz dişli bir tiyoeter için ligandı iki metal atomunun etrafını tamamen sarabilen Ni(II) kompleksleri oluşturduğu görülmüştür. Spektral veriler her iki nikel iyonu düzlemde ona koordine olan dört kükürt atomuna bağlandığını göstermiştir. İki kükürt atomu, her bir metal iyonuna bağlı olduğu metal/ligand oranı 4:1 olan Pd(II), Pt (II) kompleksleri meydana getirir.

Rosen ve Busch, şekil 13'deki reaksiyonu kullanarak dört dişli makrosikil sentezi yaptılar. Sonuçtaki halka kapanması adımı %38 verimle gerçekleşir.



Şekil 13. Bazı siklik politiyoeterlerin sentezi

Black ve Lean şekil 14’de gösterilen 18 üyeli halkanın sentezini bildirmişlerdir. Bu bileşik 1,2-dibrom etan’ın 3-tiyapentan-1,5-ditiyol’ün disodyum tuzu ile reaksiyonundan etanolde “high dilution” şartlarında %31 verimle elde edilmiştir [16].

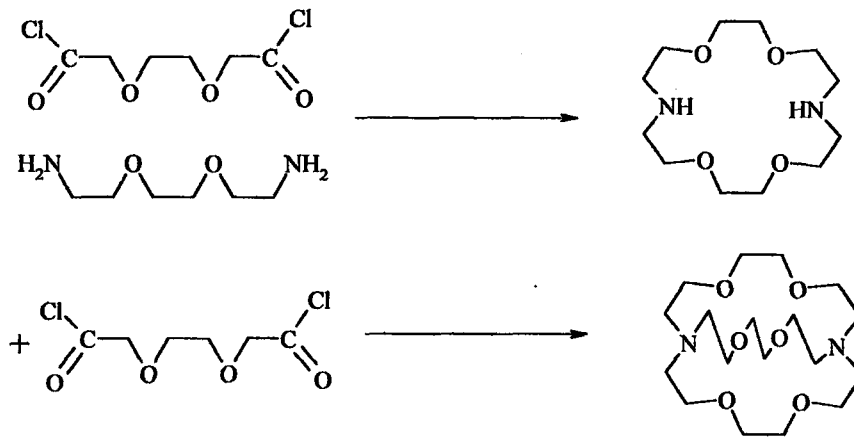


Şekil 14. 18 Üyeli siklik politiyoeter bileşiği (1, 4, 7, 10, 13, 16-hegzatiya makrosikliği)

1.6. Karışık Donörlü Makrosiklikler

1.6.1. Azot-Oksijen Donör Gruplarını İçeren Bazı Makrosiklikler

Hem azot hem de oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir. Gerekli dioksidiamin ve dikarboksilik asit diklorüründen başlayarak %75 verimle makrosiklik diamin elde edilir. Reaksiyonda oluşan diamidin indirgenmesi (lityum alüminyum hidrür veya diboranla) çok seyreltik ortamda bir kondenzasyonla meydana gelir [17].

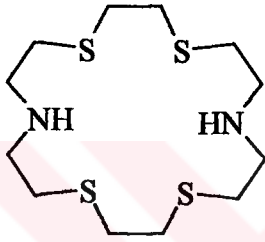


Şekil 15. Azot-Oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu

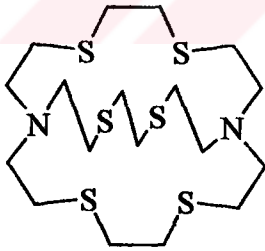
Uygun başlangıç maddeleriyle asit klorürlerinin kondenzasyonu (çok seyreltik) sonrasında diamid ara ürününün indirgenmesi (diboran) ile %25 verimle makrosiklik diamin elde edilir.

1.6.2. Kükürt –Azot Donörleri İçeren Bazı Makrosiklikler

Dietrich, Lehn ve Sauvage, şekil 16’da gösterilen yöntemi kullanmış fakat oksijenle kükürdü değiştirerek mono ve bisiklik tiya makrosiklik diamini sentezlemişlerdir.



Şekil 16. 4,8,15,18-tetratiya-1,12-diaza-makrosikliği

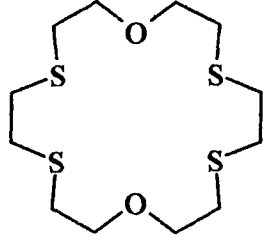


Şekil 17. Hegzatiya-diaza-bisiklo makrosikliği

Ayrıca, etan-1,2-diol’ün disodyum tuzu ve di(2-bromometil) aminin etanoldeki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda %8 verimle elde edilmiştir. Bush ve arkadaşları metal atomunun doğrudan metal kompleksi oluşturan değişik kükürt-azot içeren makrosiklikler sentezlemişlerdir.

1.6.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklik Örneği

Tetratiyoeter, 1,2-dibromoetan ile 3 oksapentan-1,5-ditiol'ün disodyum tuzunun etanoldeki çok seyreltik reaksiyonuyla %7 verimle sentezlenmiştir.

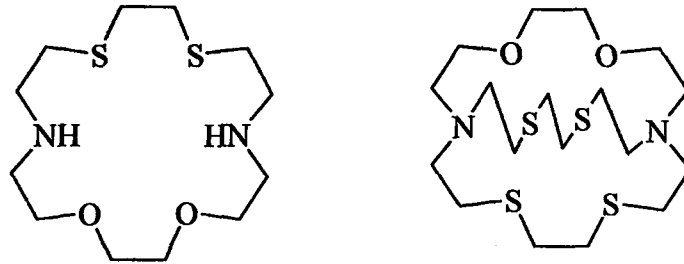


Şekil 18. Tetratiya-dioksa makrosikliği

Bradshaw ve arkadaşları, Dann, Chniesa ve Gates'in yöntemine benzer bir yöntemle 11 farklı tiyoeter sentezlenmiştir. Bu yöntemde uygun oligoetilen glikol diklorür, bir ditiol veya sodyum sülfür ile reaksiyona sokulur [17]. Verim genellikle polimer oluşumu nedeniyle düşüktür (%5-30).

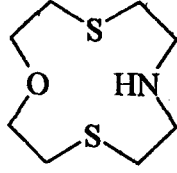
1.6.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Örnekleri

Monosiklik ve bisiklik makrosiklikler, aşağıdaki iki şekilde gösterildiği gibi ve şekil 19'deki yöntemle sentezlenmiştir.



Şekil 19. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri

Gerekli ditiyoamin ve dikarboksilik asit diklorür bileşiğinden başlayarak monosiklik bileşikler %55 verimle elde edilir. Gerekli diasit diklorür ile sonraki kondenzasyonu takiben intermediat (ara ürün) diaminin indirgenmesi ile yaklaşık %20 verimle bisiklik bir makrosiklik meydana gelir. Makrosiklik bileşiği, 3-oksapentan-1,5-ditiol'ün disodyum tuzu ile di (2-bromoetil) aminin etanoldeki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda hazırlanır.



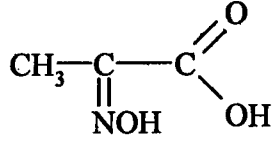
Şekil 20. 1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan

1.7. Oksimler

Oksimlerin isimlendirilmesi imin (C=N)' den türetilerek yapılmıştır. Oksim grubu, azot ve oksijen atomu gibi iki donör atom içerir. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Bu gruptaki azot atomu, zayıf bazik ve hidroksil grubu ise orta derecede asidik karakterlidir.

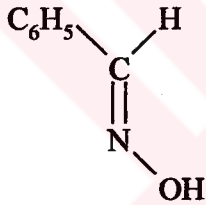
1.7.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi

Önceden daha kolay bir isimlendirme sağlamak amacıyla aldehit ve ketonlardan oluşan oksimler, bu aldehit ve ketonun sonuna "oksim" kelimesi eklenerek isimlendirilmektedir. Örnek olarak $[CH_3-CH=NOH]$ verilebilir. Günümüzde ise ana grup aldehit ve keton olmak şartıyla, hidroksimino eki ile grup isimlendirilebilir. Örnek olarak şekil 21 deki yapı 2-hidroksimino-propiyonikasit olarak isimlendirilebilir.

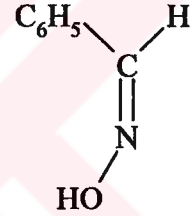


Şekil 21. 2-Hidroksimino propiyonik asit

Oksim ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle syn-, anti-, amphi- ön ekleriyle gösterilebilirler [3]. Bu terimler cis- ve trans- terimlerinin yerlerine kullanılırlar. Bu durumda aldoksimlerde syn- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Anti- formunda ise tam tersi söz konusudur. Syn-benzaldoksım şekil 22’de, anti benzaldoksım şekil 23’de gösterilmektedir.

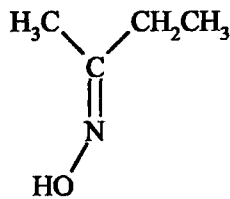
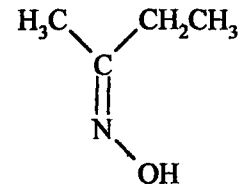


Şekil 22. Syn- benzaldoksım

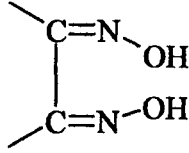


Şekil 23. Anti-benzaldoksım

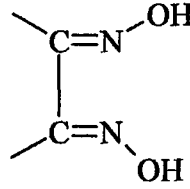
Keton türevleri ve ketoksım grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak kullanılan substituentlerin yerine seçilir. Etil-metil ketoksımı her iki şekilde gösterirsek; OH ile etil grubu aynı tarafta olması durumunda syn- (cis) ekini, farklı tarafta olması durumunda anti-(trans) ekini almasına neden olur. Metil ketoksım şeklinde yazılırsa, CH₃ ve OH grupları dikkate alınarak isimlendirme yapılır.

Şekil 24. syn-metil etil ketoksım,
(anti-etil metil ketoksım)Şekil 25. syn-etil metil ketoksım
(anti-metil etil ketoksım)

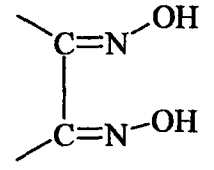
α - Dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağılı olarak değişmektedir. Şekil (26,27,28) sırasıyla syn-, amphi- ve anti- formlarını göstermektedir [18].



Şekil 26. Syn-formu



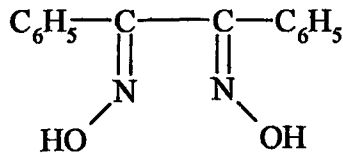
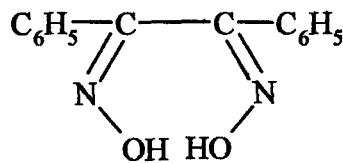
Şekil 27. Anti-formu

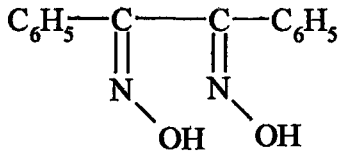


Şekil 28. Amphi- formu

1.7.2. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimler çifte bağın etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterirler. Oksimlerin izomerisi ilk olarak Werner tarafından tanımlanmıştır. Monoksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır [19]. Dioksimlerin amphi-izomerleri, anti- izomerlerinden daha yüksek enerjili olmasına rağmen, erime noktaları daha düşüktür. Benzildioksim'in stereoizomerlerinin bu özelliği aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.

Şekil 29. α - veya anti-benzildioksim (e.n: 237⁰C)Şekil 30. β -veya syn-benzildioksim (e.n: 206⁰C)



Şekil 31. γ -amphi-veya syn-anti-benzildioksim (e.n: 166⁰C)

İzomerler, kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilir. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin ve DMG içerisindeki dimetilmonoksim ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında TLC başarılı bir şekilde kullanılmıştır [20]. Böylece 2,2'-pridiloksimlerin çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır.

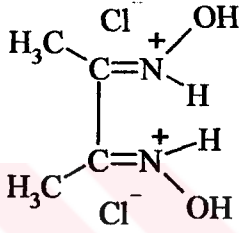
Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerinin geometrik şekilleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu izomerlerin çoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0.5-5 kcal/mol arasında değişebilir. İzomerizasyon ısıları arasındaki fark, geometrik yapılarına bağlı olarak değişikliğe uğrar. Geometrik izomeri gösteren oksim bileşiklerinin yapısı çok uzun bir süre açıklığa kavuşturulamamıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda fiziksel yöntemlerin gelişmesiyle oksimlerin teşhisi de kolaylaşmıştır. Fiziksel yöntemlerin gelişmesinden önce ketoksimlerin yapı aydınlatması yalnızca Beckman çevrilmesiyle yapılabiliyordu. Bu özelliğin geçerli olmasını sağlayan sebep, reaksiyon mekanizması hakkında sahip olunan bilgilerin yeterli olmamasındandı. Reaksiyon mekanizmasının doğru olmaması sonucu uzun süreli yanlış kabullerin yapılmasını ortaya çıkarmıştır. Bundan dolayı ketoksim konfigürasyonları yanlış aydınlatılmıştır. Reaksiyon mekanizmaları hakkında ilk ciddi çalışma, 1921'de Meisenheimer tarafından yapılmıştır. Spektroskopik yöntemlerle, reaksiyon şartlarında birbirine dönüşüm daha geniş ölçüde incelenmiş ve daha az tereddütlü oksim yapıları sentezlenmiştir.

1.7.3. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup orta derecede eriyen ve suda bir dereceye kadar çözünebilen maddelerdir. Sadece molekül ağırlığı düşük olanlar uçucu özelliğe sahiptir [20].

Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden sulu NaOH'ta çözünürler ve CO₂ ile çökerler. α-Dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. Glioksimde pK_a=10.7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler.

Oksimler, çifte bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterirler. Hidroksilaminden 10 kat daha az baziktir. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumda su ile seyreltmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil-32'de DMG' nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksimhidroklorür tuzu" gösterilmektedir.



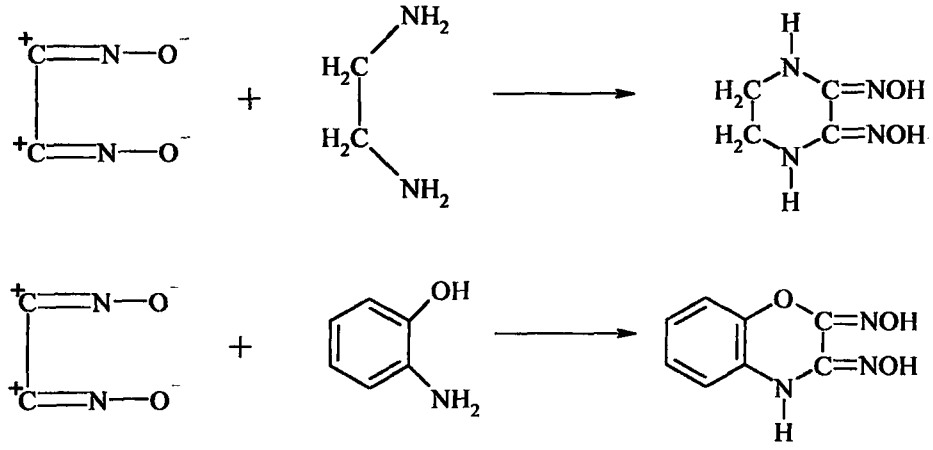
Şekil 32 .Dimetilglioksimin hidroklorür tuzu

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

1.7.4. Oksimlerin Eldesi

1.7.4.1. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla

Bu yöntem, dioksimlerin eldesinde kullanılan çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yöntemdir. Siyanogen-di-N-oksit ile ilgili çalışmalar ilk olarak 1911 yılında [21] yapılmışsa da özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son yıllarda yapılmıştır. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından [22] aminlere ve 1,2-diaminlere siyanogen-di-N-Oksit katılmasından substitue amin oksimler elde edilmiştir. Siyanogen-di-N-Oksit'in etilendiamin ve o-aminofenol arasındaki reaksiyon Şekil 33'de gösterilmektedir.

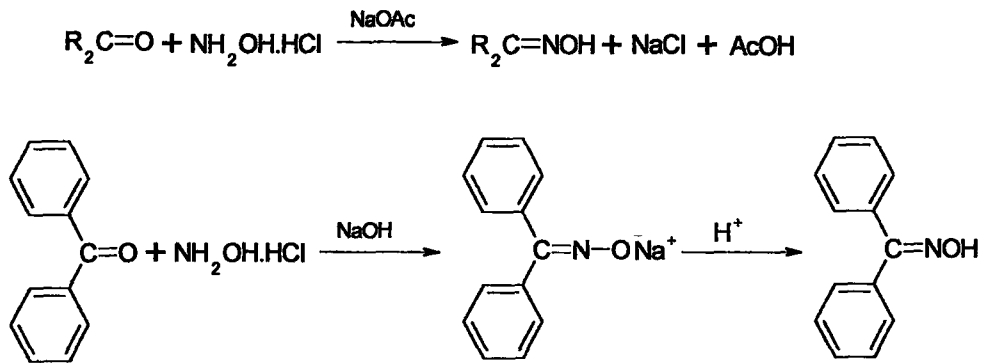


Şekil 33. Siyanogen-di-N-oksit Katılması

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

1.7.4.2. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

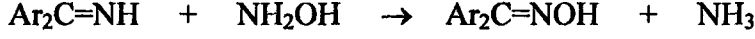
Oksimler eskiden beri bu yöntemle elde edilirler. Şekil 34'de görülen reaksiyon, sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığında kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH' larda gerçekleşir [22]. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Şekil 34. Aldehit ve ketonların hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonu

1.7.4.3. Ketiminlerin Hidroksil Aminlerle Reaksiyonu

Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler.



Şekil 35. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonu

1.7.5. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksimlerin belli reaksiyonları çok iyi bilinmektedir ve yıllardır ders kitapları için kaynak olmuşlardır. Hidrolizle ketonları, indirgenmeyle aminleri veya hidroksilaminleri, yükseltgenme ile nitro bileşiklerini oluşturma ve Beckmann ve Neber çevrilmeleri oksimlerin reaksiyonlarından birkaçıdır. Bunların yanında, aldoksimlerin dehidratasyonla nitrilleri oluşturması oksimlerin bazı özel reaksiyonlarındanıdır.

Bazı az bilinen fakat sentetik olarak büyük öneme sahip bazı oksim reaksiyonları da burada bahsedilmektedir. Nitrosolama, diazo bileşiklerini oluşturan aminasyon, aziridin formasyonu ve nitro dışındaki bileşiklerin oluşmasını sağlayan yükseltgenme prosesleri oksimlerin reaksiyonlarından birkaçıdır.

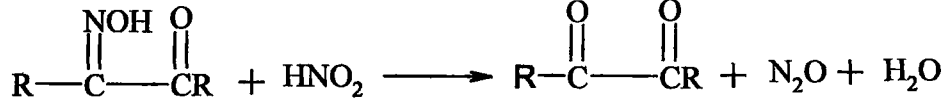
1.7.5.1. Oksimlerin Nitrosolama Reaktifleri ile Reaksiyonları

Oksimler, nitrosolama reaktifleri ile oksimlerin yapısı, nitrosolama reaktiflerinin doğası ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak değişik şekillerde etkileşirler. Bu reaksiyonlar yıllardır çok büyük önem arz ederler.

Oksimler nitrosolama reaktifleriyle olan reaksiyonlarında üç potansiyel aktif bölgeye sahiptirler. Saldırı genellikle karbon veya azot üzerinde meydana gelir. Hiçbir oksim nitridi ($\text{R}_2\text{C}=\text{NONO}$) literatürde bulunmamaktadır. Böyle türler ara ürün olarak düşünülmektedir.

1.7.5.2. Deoksiminasyon Reaksiyonu

1889'da Claisen ve Manasse, α -dioksimino ketonların nitrit asidi ile α -diketonlara dönüştürüldüğünü bildirdiler. O zamandan beri, bu reaksiyonlar birçok durumda oksimlerin ketonlara dönüştürülmesine kullanılmaktadır [23].

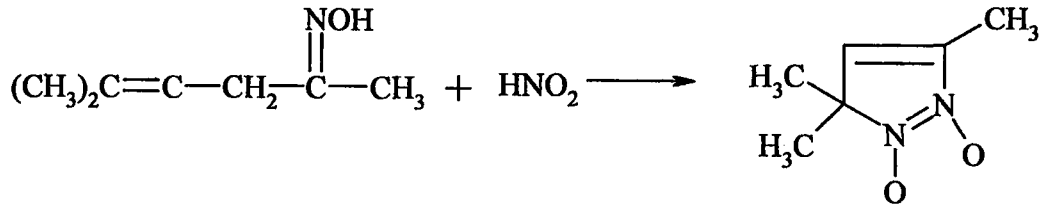


Şekil 36. α -Oksiimino ketonların nitrit asidi ile deoksimasyon reaksiyonu

Son zamanlarda, Barton, nitrit fotoliz reaksiyonlarının ortaya çıkışıyla ve bu reaksiyonun hidrokarbonlardan direkt olarak başlanarak oksimlerin eldesinde kullanılabilmesi, deoksiminasyon reaksiyonlarının önemini artırmıştır.

1.7.5.3. Heterosikliklerin Formasyonu

α,β -Doymamış oksimler, nitrosolama reaktifleriyle muamele edildiğinde bir seri yeni heterosikliklere dönüşmektedir.



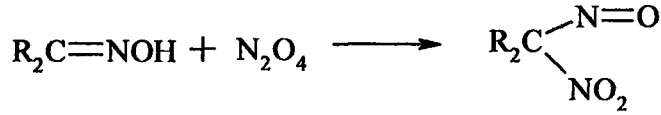
Şekil 37. α,β -Doymamış oksimlerin nitrosolama reaktifleriyle reaksiyonu

Mesitil oksit oksimin nitrosolanmasıyla sıradan nitriiminler elde edilemediğinin fark edilmesiyle bu bileşikler keşfedilmiş oldu.

Yapılan literatür incelemeleri sonucunda, α,β -Doymamış oksimler, yapısı kesin olmayan nitrosolama ürünleri oluşturmaktadır [24].

1.7.5.4. Nitrol Formasyonu

Birçok alifatik oksimler eter içinde diazot tetraoksit ile etkileşerek, genellikle yalancı nitroller olarak adlandırılan gem-nitronitroso bileşiklerini oluştururlar.

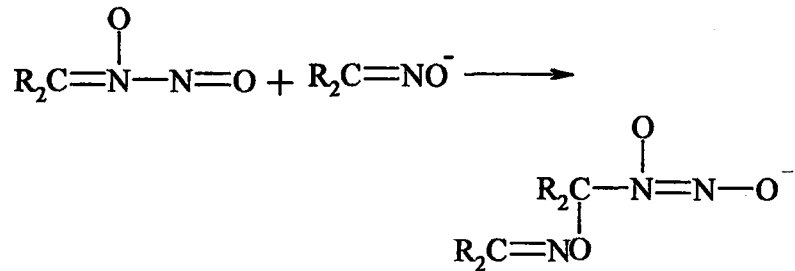


Şekil 38. Alifatik oksimlerin diazot tetraoksit ile reaksiyonu

Bu reaksiyon üzerine ilk literatür tekrardan gözden geçirilmiştir. Çünkü reaksiyon, oksimlerin halojenasyonu ve asetoksilasyonunu içeren mekanizmalarla ilgilidir [24].

1.7.5.5. Oksijen-Nitrosolama

Oksim nitritleri elde etmek üzere nitrosolamanın oksijen üzerinde kolayca ortaya çıkabileceği beklenebilir, ancak şu ana kadar hiçbir bileşiğin karakterizasyonu yapılamamıştır. Onlar pernitroso bileşikleri için yapı olarak önermişlerdir. Fakat bu sonradan kabul görmemiştir. Nitrit esterlerin bilinen hidrolitik reaktivitesine dayanarak, çok çabuk oluşurlar. Fakat genellikle uygulanan hidrolitik şartlarda yok olurlar.

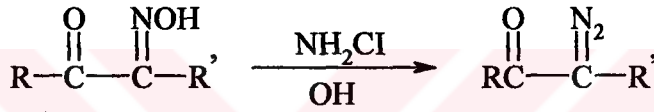


Şekil 39. Ketoksimlerin metil nitrit ile reaksiyonu

Son zamanlarda, Forster ve arkadaşları metoksit iyonu varlığında ketoksimlerin metil nitritle muamele edilmesi sonucu yeni bir o-nitrosolanmış ürünün varlığını ortaya koymuşlardır.

1.7.5.6. Forster Reaksiyonu

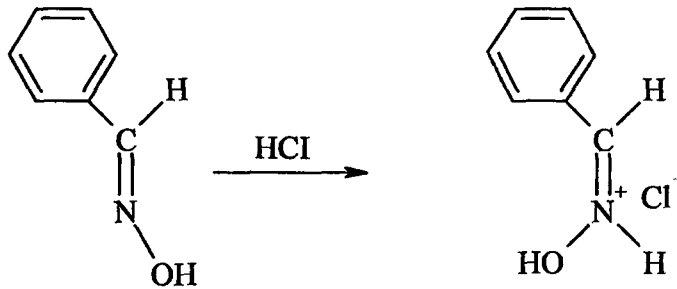
Alkali çözelti içerisinde, kloramin veya hidroksilamino-sülfonik asid gibi bir aminleme ayıraçlarıyla oksimlerin diazoalkanlara dönüşmesi reaksiyonu Forster reaksiyonu olarak adlandırılır. İlk defa 1915' de bulunmuştur. Son yıllarda, diazoketonların kimyasına olan yararından dolayı yenilenmiştir [25].



Şekil 40. Oksimlerin diazoalkanlara dönüşme reaksiyonu

1.7.5.7. Asitlerle Reaksiyon

Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuzlarını oluştururlar. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Oksimlerin izomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. Aldoksimlerin syn-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti-izomerlerinin hidroklorürleri oluşur [26,27]. Şekil 41'de aldoksimlerin HCl ile reaksiyonu görülmektedir.

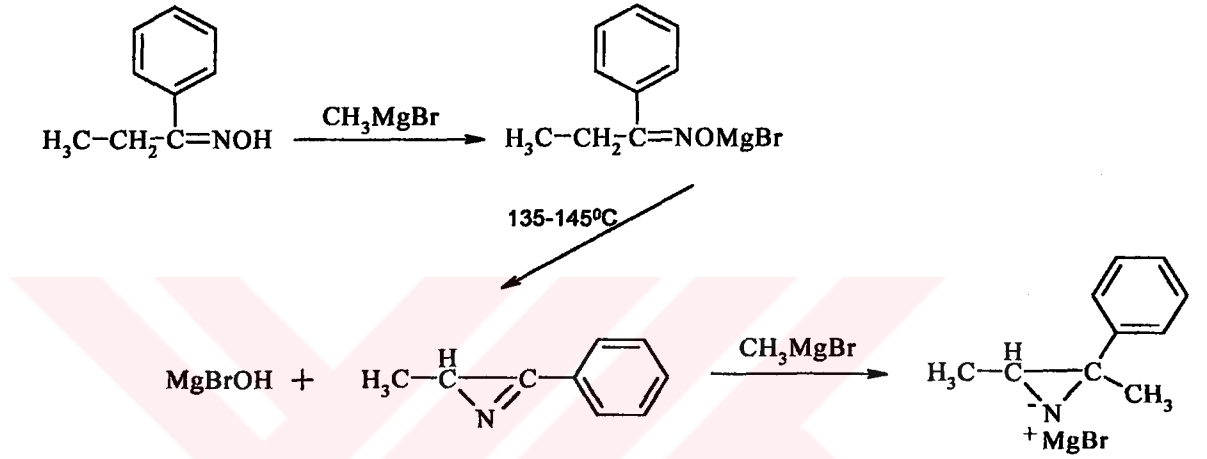


Şekil 41. Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonu

1.7.5.8. Aziridinlerin Sentezi

1.7.5.8.1. Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu

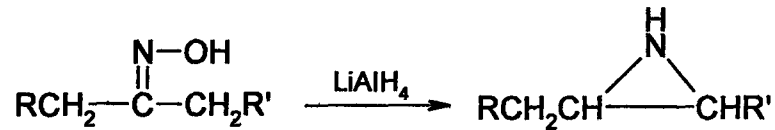
Benzaldoksimler, grignard reaktifleriyle çevrilmeyi en iyi açıklayacak şekilde reaksiyona girerler. Bu yöntemle bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevleri elde edilebilmiştir.



Şekil 42. Oksimlerin Grignard reaktifleriyle reaksiyonu

1.7.5.8.2. Oksimlerin LiAlH₄ ile Reaksiyonu

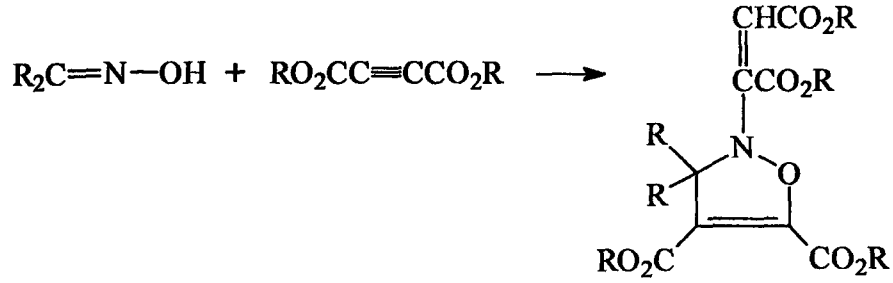
Kitahonoki ve yardımcıları, oksimlerle LiAlH₄'ün reaksiyonuna dayanan aziridinlerin kullanışlı bir sentezini geliştirmiştir.



Şekil 43. Oksimlerin LiAlH₄ ile reaksiyonundan aziridin eldesi

1.7.5.9. Siklo Katılma Reaksiyonları

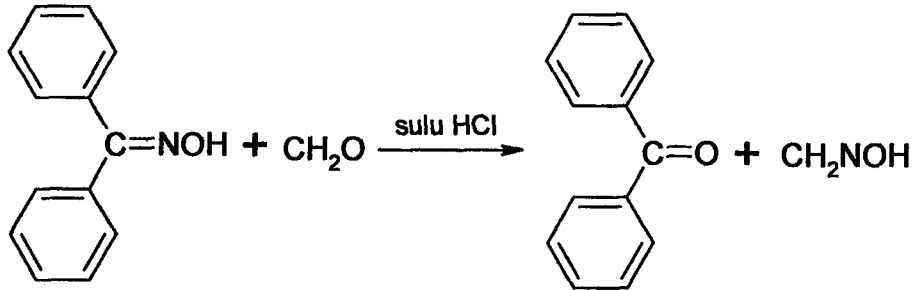
Siklo katılma reaksiyonlarında 1,3-dipol gibi oksim gruplarını kullanmak için girişimler yapılmıştır. Genellikle ürünler, reaksiyonun nitron tautomerleri arasında meydana gelen nitronlardan elde edilen ürünleri andırmaktadır.



Şekil 44. Siklo katılma reaksiyonu

1.7.5.10. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonları

Oksimler, formaldehit ile karıştırıldıklarında formaldoksim oluşumundan dolayı, sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay şekilde ketona dönüşürler. Difenilmonoksimin formaldehit ile reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

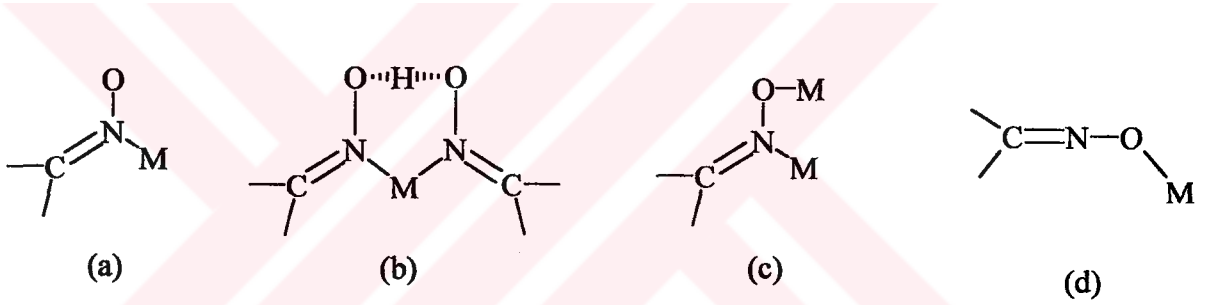


Şekil 45. Oksimlerin karbonil bileşikleriyle reaksiyon

1.7.6. Oksim Kompleksleri

α -Dioksimlerin çeşitli metal iyonlarıyla vermiş oldukları bileşiklerle ilgili oldukça fazla çalışmalar yapılmıştır. 1905 yılında L. Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim komplekslerinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar çeşitli şekillerde devam etmiştir. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co (III) ile vermiş olduğu kompleks L. Tschugeff tarafından izole edilmiştir.

Oksim grubu, azot ve oksijen atomu gibi iki donör atom içerir. Bu atomların biri veya ikisiyle birlikte metal atomuna bağlanır [20]. Bu tür bağlanmalarda sırasıyla tekli veya çift koordinasyonlu yapılar oluşur (Şekil 46). Şekil 46'da gösterilen yapılara bir oksim grubunun farklı şekillerdeki koordinasyonu vardır.



Şekil 46. Oksim gruplarıyla metaller arasındaki bağlanma şekilleri

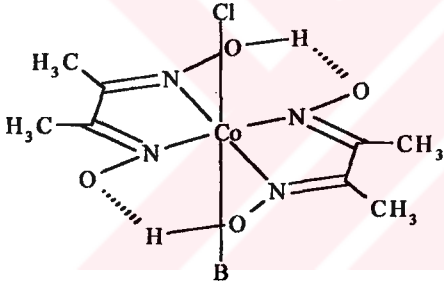
Bu yapısal türler arasında (a) ve (b) türleri oldukça yaygın olup, (c) yapısı daha çok polinükleer kompleks yapılarda görülür. Halbuki, (d) türü bağlanma yalnızca birkaç tür komplekste görülür. Oksim grubunun koordinasyon şekli büyük ölçüde ligand molekülünün içerdiği diğer gruplara bağlıdır [3].

Co(III) iyonları DMG ve diaminglioksim (DAG) ile çok değişik şekillerde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri oluştururlar. DMG taktirinde kare piramit veya oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde, DAG ile kare düzlem bir kompleks meydana getirir. Bu durum Şekil 47 ve 48'de gösterilmektedir.

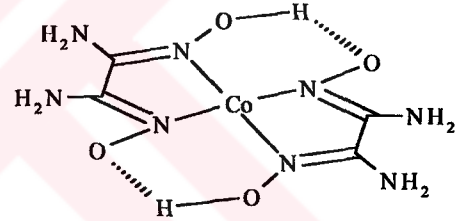
Bu tür kompleksler arasındaki fark yalnızca yapı bakımından değil, fakat daha önemlisi kararlılık bakımından ileri gelir. DMG'nin kobalt kompleksi "Kobaloksim" adı

altında vitamin-B₁₂ ve koenzimlerin bir kimyasal modeli olacak özellikler göstererek biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında kullanılmıştır [3]. Kare düzlem yapıdaki DAG'nin Co(II) kompleksleri Şekil 50'da gösterilmektedir. Bu kompleks (NaBH₄) gibi indirgeyicilerle muamele edildiğinde kompleks herhangi bir parçalanmaya uğramadan (vitamin-B₁₂'de olduğu gibi) Co(I)'e indirgenmiştir. Halbuki DAG ile yapılan bileşik böyle bir indirgenme reaksiyonuna tabi tutulduğunda kompleksin tamamen parçalandığı görülmüştür. Bu durum, DMG'deki iki metal grubu yerine, iki amino grubunun girmesiyle oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal azotu arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelir [28]. Aksiyal konumlardaki alkil veya aril ve bir baz içeren oktahedral Co(III) kompleksi Şekil 49'da gösterilmektedir.

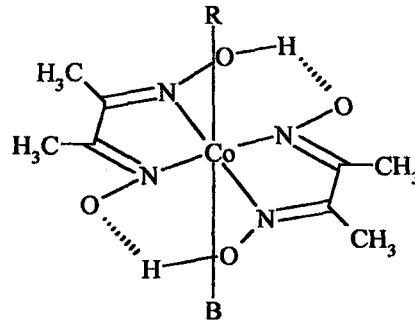
Bunun sonucu olarak, DAG üzerinde yapılan X-ışını ve fotoelektron spektroskopisi çalışmaları, oksim azotu ile amin azotu arasındaki bağ enerjilerinde bir fark olduğunu göstermiştir [3].



Şekil 47. Oktahedral DMG Co(III) kompleksi



Şekil 48. Kare düzlem DAG Co(II) kompleksi

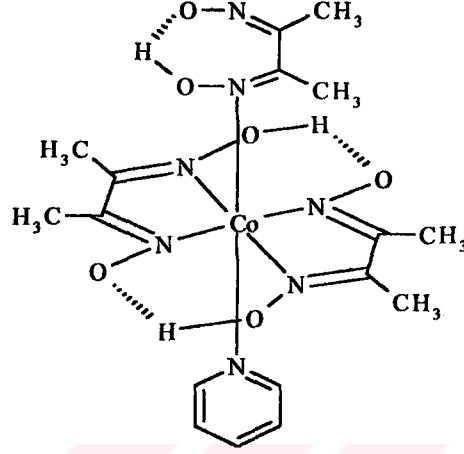


B: Bir baz, Piridin, Trifenilfosfin vb.

R: Alkil veya Aril

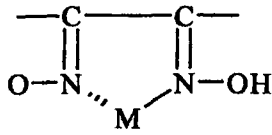
Şekil 49. TransAlkil piridino bis(dimetilglioksimate) Co(III) kompleksi

Öte yandan uzun zamandan beri bilinen bis(dimetilgliksimato)-piridino kobalt kompleksi, son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda, bir mol DMG ile daha reaksiyona girerek yine altı koordinasyonlu yeni bir kompleks türü oluşturduğu ortaya konmuştur. Oktahedral yapıdaki kompleks bileşik şekil 49'da gösterilmektedir.



Şekil 50. Trans-dimetilgliksimato piridino bis(dimetilgliksimato) Co(III) kompleksi

Kompleks oluşumu sırasında molekülün oksim gruplarından birinin bazik, diğerinin asidik davranışından dolayı, oksimlerin iç kompleks oluşturdukları ifade edilmiştir [29]. Oksim gruplarıyla metal atomları arasında oluşan iç kompleks Şekil 51'de gösterilmektedir.



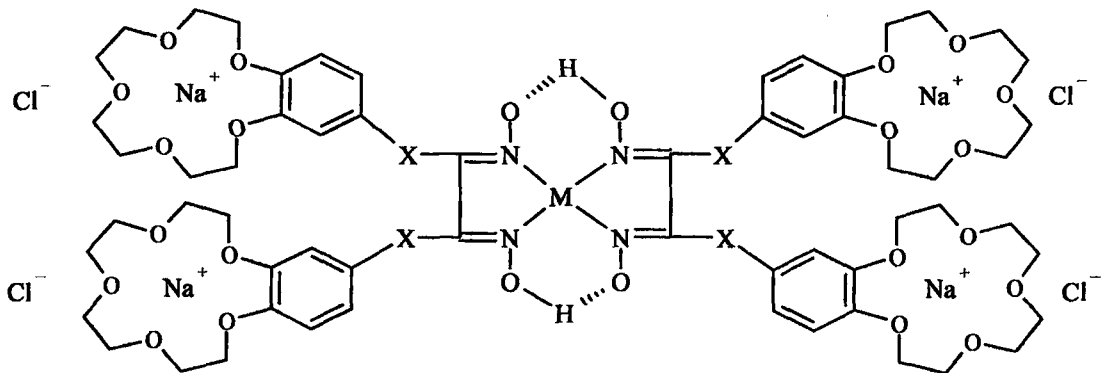
Şekil 51. İç kompleks

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

vic-Dioksimlerin Ni (II) ile verdikleri kompleksler 20.yy'ın 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 koordinasyonlarda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedir [4]. 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 mevcuttur [30].

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

20 yıllık kısa bir geçmişi olmakla beraber, makrosiklik eterler son yıllarda üzerinde en fazla çalışma yapılan alan olmuştur. Faz reaksiyonlarına imkan vermeleri, moleküler kaviteye uygun iyon çaplı katyon bağlayarak iyonik hale gelmeleri, seçimli iyon bağlayabilmeleri, koordinasyon kimyasının ilgi alanına girmelerini sağlamıştır. Crown eter grubu içeren vic-dioksimler ve onların kompleksleri bu ilginin odaklarından biridir. N,N'-bis(benzo-15-crown-5), DAG grubuyla crown eter gruplarının birleşmesine iyi bir örnek oluştururlar [32]. Oluşan crown eter grubu içeren makrosiklik vic-dioksim kompleksi Şekil 52'de gösterilmiştir.



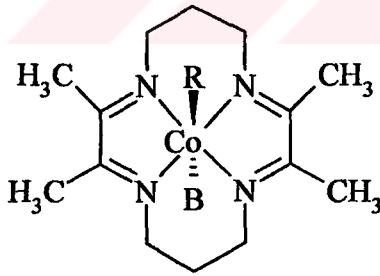
M=Ni(II), Co(II) ve Pd
X=NH, S

Şekil 52. Crown eter grubu içeren makrosiklik vic-dioksim kompleksi

vic-Dioksimler geçiş metalleri ile her zaman metal:ligand oranı (1:2) olacak şekilde kompleksler oluşturamayabilirler. Bazen iyon çapı büyük olan geçiş metalleri ile (1:1)'lik bazen de (2:2)'lik kompleksler meydana getirirler. Şekil 52'de verilen crown eter grubu içeren vic-dioksim komplekslerinde metal:ligand oranı (1:2)'dir.

B₁₂ vitamini ve metilkobalamin doğada bilinen ilk organometalik bileşiklerdir. Bu bileşikler uygun enzim sistemleri ile birlikte biyolojik öneme sahip özel bir sınıfın reaksiyonlarının katalizlenmesinde aracı olarak görev almaktadırlar [33]. İlk elektrokimyasal çalışmalar esas olarak, B₁₂ vitamini koenzimi ve diğer alkil kobalaminler, hidroksi kobalaminler, slfito kobalaminler ve B₁₂ vitaminin elektrokimyası polarografik teknikle çalışarak gerçekleştirilmiştir. Bu alışmalar B₁₂ vitamini türlerinin elektrokimyasal reaksiyonlardaki aksiyal ligandlaşmada, elektron transferi ve değişimleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan kompleksleşmeyi açığa kavuşturmuştur.

Model sistemler, B₁₂ koenzimi tarafından aracı olunan biyokimyasal reaksiyonların mekanizmasının açıklanmasında ilk amaç olmasına rağmen, bu objektif olarak aşılmış ve koordinasyon kimyasına genel bir katkı olmuştur. Kobaloksim ve Costa-tipi modeller, B₁₂ vitamini kimyası alanına ve genelde anorganik kimyaya zengin katkılar yapmıştır. Şekil 53'de Costa-tipi bir kobaloksim gösterilmektedir [33].

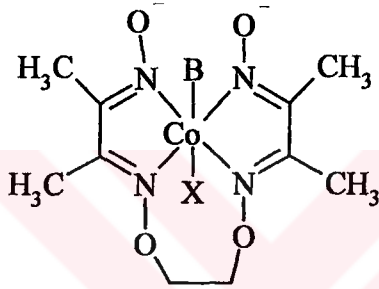


R: Alkil, B: Baz

Şekil 53. Costa tipi bir kobaloksim

1964 yılında Schrauzer ve Kohnler B₁₂ vitaminine benzer özellik gösteren daha basit yapıda model kobalt kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu tür komplekslerin ilki olan diasetildioksim Co(II) kompleksi 1907'de Tschugaeff tarafından hazırlanmıştır. Bu kompleks kimyasal özellik bakımından B₁₂ vitaminine çok benzemektedir. Literatürde birbirini izleyen yıllarda kobaloksimler konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır [34].

B₁₂ vitaminine model bileşikler olarak bilinen kobaloksimler yanında, kobaltın schiff bazı kompleksleri de model bileşikler olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı ve imidazol içeren dioksim kompleksleri, kobaloksimler konusundaki çalışmalarını desteklemektedirler. Bu kompleksler enzimatik reaksiyonlarda korronoid enzimlerinin etkilerini açıklamada model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar. Burada 4 azot atomu, dört dişli içeren schiff bazı dioksim ve imidazolün Co(III) tuzları incelenmiş ve sonuçları belirtilmiştir. Bu reaksiyonunda ligandın oksitlenme reaktifi olarak hareket etmesi ile Co(II) hemen Co(III)'e yükseltgenir. Aksiyal konumlarda benzimidazol ve tiyosiyanat içeren Co(III) schiff bazı kompleksi Şekil 54'de gösterilmiştir.

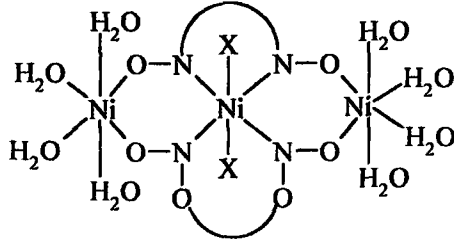


R: İmidazol, X:SCN

Şekil 54. Co(III) Schiff bazı kompleksi

C.B.Singh ve çalışma arkadaşları, $Ni(AADO)_2X_2(H_2O)_8 \cdot 2H_2O$ formülündeki kafes yapısındaki trinükleer Ni(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Burada ($X=Cl^-$, Br^- , I^- veya NO_3^- ; AADO = asetilasetondioksim anyonu), asetilasetondioksimin Ni(II) asetat veya onun yerine kullanılabilen Ni(II) tuzları ile kompleks oluşumuna izin verir [33].

Trimetrik kafeslerin oda sıcaklığında ölçülen magnetik momenti 3,2 BM'dur. Bu değer Ni(II)'nin 6 koordinasyonlu yapısına karşılık gelir. Sıcaklığın düşürülmesi ile magnetik moment yükselir ve 3,5 BM olarak bulunur. Bu sonuçlar terminal Ni iyonlarında, elektronların $e_g(dx^2-y^2)$ ve merkez Ni iyonun $b_{1g}(dx^2-y^2)$ ve $b_{2g}(dxy)$ elektronlarına sahip olduğunu ve ferromagnetik özellik gösterdiğini belirtir [35]. Ferromagnetik özellik gösteren kafes yapıli trinükleer Ni(II) kompleksi Şekil 55'de gösterilmektedir.



Şekil 55. Kafes yapılı trimetrik Ni(II) kompleksi

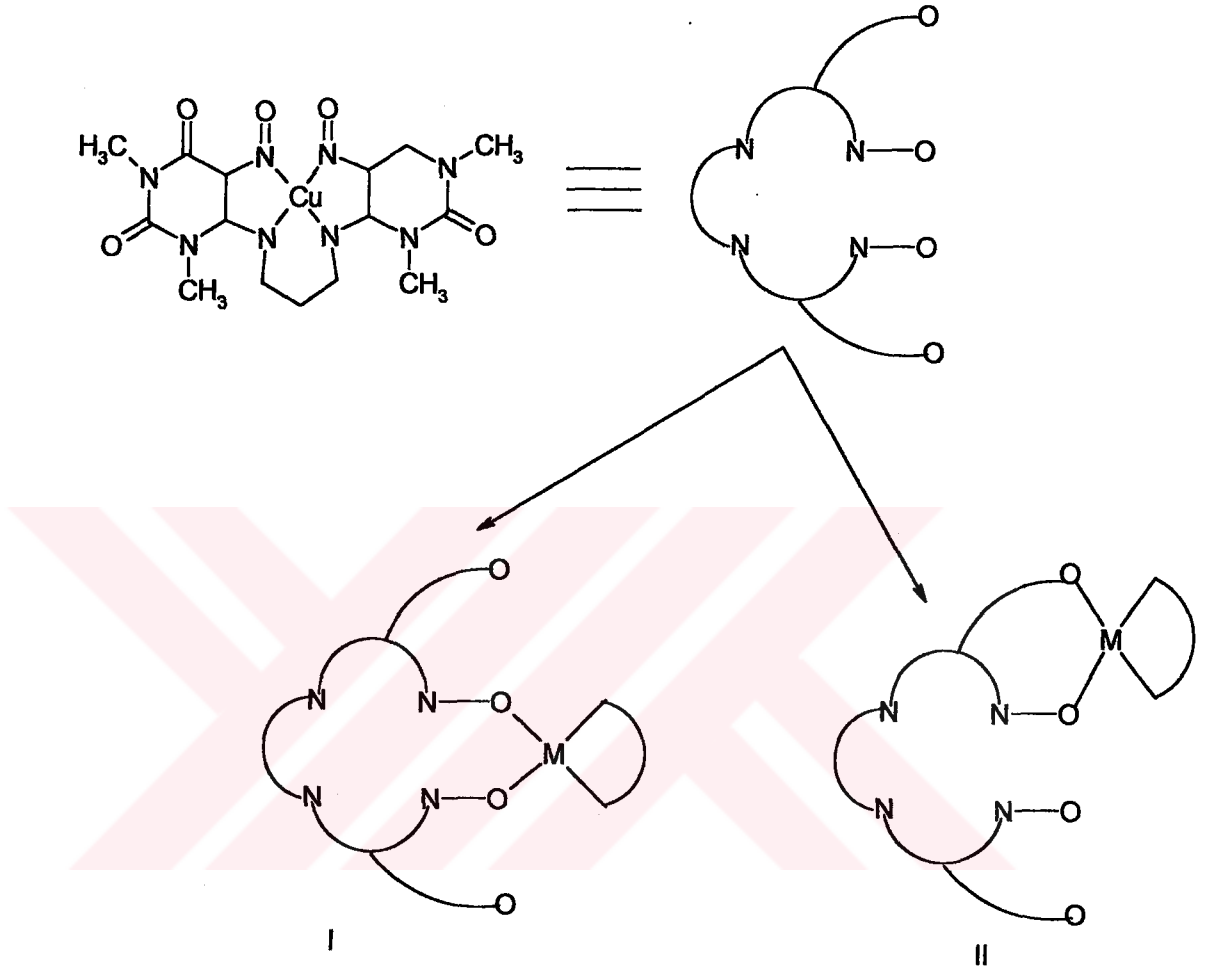
1.7.7. Oksim Kompleksleri Konusunda Yapılan Son Çalışmalar

Heterobimetalik kompleksler, spin değişimi ve metal iyonları arasına yük transferi ile ilgili bağlanmada oluşur. Heterobimetalik kompleksler metaloproteinler alanında birçok enzim sisteminin aktif bölgeleri için model olarak ve moleküler manyetler gibi yeni magnetik maddelerin tasarlanmasında kullanılır.

Heteronükleer kompleksler sentezlemek için başlangıçta metal kompleksleri ligand olarak kullanılır. Bu anlamda metal kompleksleri, metal kompleks yada diğer metal iyonları için boş koordinasyon konumları donör gruplar ihtiva ederler. Okzalit ve okzamitten türetilen çeşitli ligandların Cu(II) kompleksleri paramagnetik ligandların tipik örnekleridir. Bu ligandlar ikinci bir metal iyonuna doğru şelat reaktifi görevi yaparak dinükleer, trinükleer ve zincirli metal komplekslerin oluşumunu sağlarlar. Son birkaç yıl içinde moleküler magnet tasarlanmasında onların kullanımı için geniş çapta dikkate değer çalışmalar yapıldı. Yeni köprü sistemlerinde düşük sıcaklıkta yeni ferro ve ferromagnetik malzemelerin dizaynı için okzalit ve okzamid türevlerinden daha güçlü magnetik etkileşim uygun şartlarda elde edilebilir. Okzalit gurubunun esas görevinin iki metal iyonu arasına köprü olduğu bilinir. Son zamanlarda bis(oksimato) metal (II) kompleksleri, ki orada oksimato temsili dimetilglioksimato, difenilglioksimato, 3,9-dimetil-4,8-diazoundeka-3,8-dien-2,10-diondioksimat ve fenil aril azo oksimat temsildir. Bütün bu komplekslerin syn-syn konformasyonunda ikili simetrik oksimat köprülerinin içerdiğini belirtmek gerekir. Ayrıca, oksimat köprülü ligandların heterodinükleer komplekslerinin kristal yapıları şu ana kadar belirtilmemiştir [36].

Köprülü sistemlerin verimliliği ile ilgili bilgi toplamak için nitroso oksimat grubunun syn-anti konformasyonunda olduğu çift asimetrik köprülü heterodinükleer komplekslerin yapısı Şekil 56'da gösterilmiştir. Burada çok dişli ligand kullanılmasındaki amaç nitrosil

(NO) ve onun en yakın komşusu oksijen atomlarının köprü oluşturma kabiliyetleri arasında farklı yapılar oluşturabilmek içindir.

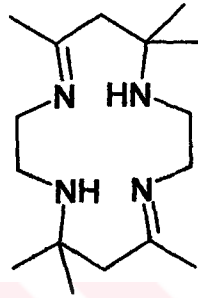


Şekil 56. Simetrik ve asimetrik köprülü heterodinükleer Cu(II)-Ni(II) komplekslerin eldesi

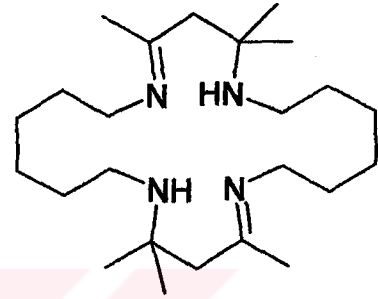
Me₆[14]dien sentezi etilendiamin monohidroperklorat ve asetondan ilk defa Curtis ve Hay tarafından çalışılmıştır. Benzer yollarla, karbonil bileşikleriyle poliaminlerin reaksiyonundan 13,14 ve 15 üyeli diğer bir çeşit tetraaza makrosiklikleri hazırlandı. Reaksiyonlar 1,4-butadiamin ve 1,6-hekzandiamin asetonla 18 ve 22 üyeli makrosiklikler oluşturdu. Böylece benzer metotlarla başaramayan 15 üyelilerden daha mükemmelleriyle diğer halkalı yapıların hazırlanması için yapılan çalışmalara öncülük etmiştir.

Daha büyük halkalı yapıli komplekslerin kararlılık göstermesi özellikle ilginçtir. Tetraaza makrosiklik komplekslerin kararlılığı kavite büyüklüğüne, şelatın halka

büyüklüğüne ve şelatın halka büyüklüğünün sırasına bağlı olarak ortaya çıkar. Yüksek kararlılık için ideal şelat halka büyüklüğünün sırasıyla 5,6,5 olduğu gözlemlenir. Bağlanmalar 4 donör azot atomu bulunduran geometri için uygundur. Daha geniş halkalı makrosikliklerin kararlılığı hakkında daha fazla bilgi edinmek için, benzer makrosikliklerin sentezlenmesine ihtiyaç duyulur. Metil-vinil keton ile 1,3-propendiamin reaksiyonundan template etkisiz 16 üyeli halkalı bileşik olan $Me_2[16]$ dien (L_0) hazırlanır [37].



$Me_8[14]$ diene



$Me_8[18]$ diene

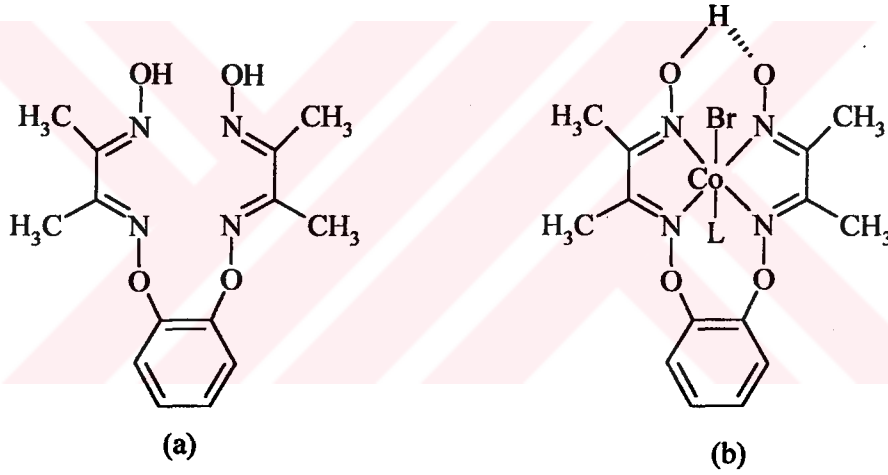
Şekil 57. Cu(II), Ni(II) ve Co(III) komplekslerinin sentezinde kullanılan tetraza makrosiklik ligandlar

Koordinasyon bileşiklerinin büyüleyici özelliklerinden biri cis ve trans etki olarak adlandırılan merkez metal iyonuna iç elektronik geçişi sebebiyle, bir ligandın diğer bir liganda oluşturduğu fiziksel ve kimyasal etkidir. Bu durum termodinamik ve kinetik cis ve trans etkilerle yalancı oktahedral Co(III) komplekslerinin geniş çapta çalışılmasını gerektirir [38].

Bir kompleksin bir ligandının diğer bir trans pozisyonundaki ligandına oluşturduğu etki trans etkisi olarak adlandırılır. Aksiyal konumlu ligandların elektronik etkilerinden dolayı alkilkobalamin koenzimlerin biyokimyasal reaktivitesine genişçe tesir eder. Aksiyal konumlu Co-N monoorganometalik Costa tipi komplekslerin bağ uzunlukları son zamanlarda çalışılmış ve bağ uzunluğu ortaya çıkarılmıştır [38].

Spektroskopik tekniklerle (IR ve Raman) katı ve çözelti yapılarının her ikisinin moleküler yapıları hakkında bilgi elde edilir. Alkil grubu içeren ve içermeyen Co(III) komplekslerinin trans etkisini IR spektroskopik çalışmaları ortaya çıkarmıştır. Organokobaloksimlerin [8], organokobalaminlerin ve organo pentasiyano kobaltatların aksiyal bağlı CN^- titreşimlerinin gerilim sayısı trans etki varlığını göstermektedir.

Makrosiklik ve glioksimlerle ilgili olarak şu ana kadar yapılan çalışmaların çoğu başlıca dimetilglioksimden turetilmiştir. Ancak son yıllarda bu çalışmalar tetradentat 3,8-dimetil-5,6-benzo-4,7-diazadeka-3,7-dien-2,9-dion dioksimden turetilmektedir (şekil 58a) Dört dişli (tetradentat) ligandı, molekül içi bir hidrojen bağının oluşturduğu formasyonla bir monoanyon olarak ekvatorial pozisyonadaki kobalt ile koordine olur. Lewis bağı ve bromür iyonu kobaltın aksiyal konumlarına koordine olur. Bu komplekslerin eldesi, dibromo komplekslerinin ($[Co((DO)DOH)bzoBr_2]$) aksiyal konumlarının labilitesi kullanılarak tamamlanmıştır. Bu kompleksler C, H, N ve Co analizleri, iletkenlik ölçümleri, magnetik süsseptibilite ve IR, 1H ve ^{13}C -NMR ve UV-VIS spektroskopisiyle karakterize edilmiştir [38].



şekil 58. (a) 3,8-dimetil-5,6-benzo-4,7-diazadeka-3,7-dien-2,9-dion dioksim (b) 3,8-dimetil-5,6-benzo-4,7-diazadeka-3,7-dien-2,9-dion dioksimin Co(III) kompleksi

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrofotometresi	: Varian MAT 711 (Tübingen Üniversty Germany)
Elementel Analiz	: LECO Elementel Analyser (C. H. N. S. 0932) (Fırat Üniversitesi-Elazığ)
UV-VIS Spektrofotometresi	: Unicam Uv-vis Spectrometer UV2 (K. T. Ü. Kimya Bölümü)
Analitik Terazı	: Gec Avery VA304-IAA2M13AAE (K. T. Ü. Kimya Bölümü)
Termostatlı Çalkalayıcı	: Selecta Unitronic OR (K. T. Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hidrazin hidrat (%100), glioksal, pallydum/aktif kömür, katehol, 2-kloroetanol, nikel(II) klorür hegzahidrat, bortriflorür dietileter kompleksi, tiyonil klorür, benzen, tetraetilen glikol, piridin, n-butanol, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, kloroform, nitrik asit, sodyum bikarbonat, (E,E)-diklorglioksim, asetonitril, diklorometan, dietileter ve etanol. Ekstraksiyon çalışmalarında makrosiklik bileşik (2) ve aynı birimden dört tane makrosiklik halka taşıyan Ni kompleksi bileşiği (5) ligand olarak kullanıldılar. Kloroform, pikrik asit, AgNO₃, Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ ve Ni(NO₃)₂ analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edildiler. Ekstraksiyon çalışmalarında deiyonize saf su kullanıldı.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 1,2-Bis(2-Hidroksietoksi)Benzen sentezi [39]

Üç boyunlu bir balona 500 ml etanol koyuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek (55 g, 0.5 mol) katehol ve (50g, 1.2 mol) NaOH ilave edildi. Balon yağ banyosunda 50 °C'ye kadar ısıtıldı ve çözünmeyi kolaylaştırmak için 20 ml su ilave edildi. Balon içeriğinin tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra (80 ml, 1.2 mol) 2-kloretanol bir damlatma hunisi yardımıyla N₂ atmosferi altındaki sisteme 15 dakikada damla damla ilave edildi. Damlatma sırasında beyaz renkli çökelek oluşumu gözlemlendi. Damlatma bittikten sonra yağ banyosunun sıcaklığı arttırılarak reaksiyon karışımının 20 saat N₂ gazı altında riflaks edilmesi sağlandı. Reaksiyon sonunda oluşan tuz, mavi banttardan süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde düşük basınçta tamamen uzaklaştırıldı. Geri kalan kahverengi, yağimsi kısım, 1.5 L kloroformda çözüldü. % 10'luk NaOH ve su ile ekstrakte edildi. Sarı renkli kloroform fazı MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Bu sırada beyaz renkli kristal maddenin çöktüğü görüldü. Bir gece buzdolabında bekletildi, süzüldü. Vakumda kurutuldu. Verim: 40 g, (%40.4), e.n : 78-80 °C.

2.3.2. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi [40]

1,2-Bis(2-hidroksietoksi)-benzen (30.9 g, 0.156 mol) ve (28.01 ml, 0.34 mol) piridin 3 boyunlu bir balona konuldu. 86 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu esnada madde tamamen çözüldü. Riflaks başladıktan sonra (24.6 ml, 0.34 mol) tiyonil klorür karışmakta olan çözeltiye damla damla 3 saatte ilave edildi. Bu sürenin sonunda iki faz oluştu. Riflaks işlemine 1 gece (16 saat) devam edildi. Soğutulan karışıma 3.55 ml derişik HCl' in 14.2 ml sudaki çözeltisi damla damla 15 dakikada ilave edildi. Alttaki sulu faz, üstteki benzen fazından ayrıldı. Benzen fazı evaporatörde teksif edildi. Bu işlem sonunda pul kristalimsi beyaz madde elde edildi. Verim 30 g (%82), e.n : 63-64 °C.

2.3.3. (E,E)-Diklorgliksim Sentezi [22,41,42]

Gliksim'in (10 g, 0.11 mmol) 200 ml suda süspansiyonu oluşturuldu. Bu süspansiyon karıştırılarak 1 dakika içinde 50 ml konsantre HCl ilave edildi. Bu karışım, gliksim çözünceye kadar bir ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak ısıtıldı. Çözelti buz banyosunda soğutulurken içerisinde 15 dakika boyunca yavaş yavaş klor gazı geçirildi. Bu süre sonunda 0 °C'ye soğutulan karışımdan hızlı bir şekilde klor gazı geçirilerek işlem 2 saat süreyle devam ettirildi. Bu süre sonunda ortamda diklorgliksim oluşmaya başladı. Oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü, 5×100 ml saf su ile yıkandı ve 120 °C' de kurutuldu. Verim: 14.00 g (%78), e.n : 212-213 °C (bozunma).

2.3.4. 4'-Nitro-1,2-Bis(2-kloretoksi)-Benzen Sentezi [43]

1,2-Bis (2-kloroetoksi)-benzen bileşiğinin (47 g, 0.2 mol)' ü 750 ml CHCl₃ ve 650 ml CH₃COOH içindeki çözeltisine 200 ml derişik HNO₃ yaklaşık 1.5 saat içerisinde karıştırılarak oda sıcaklığında ilave edildi. Karışım 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra çözelti NaHCO₃ ile nötralleştirildi. CHCl₃ fazı ayrıldı ve MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Buzdolabında 1 gece soğutuldu. Ayrılan açık sarı renkli kristaller süzüldü. Vakumda kurutuldu. Verim: 33 g (%58.9), e.n: 89-90 °C.

2.3.5. 2 , 3 : 14 , 15 – Dibenzo – 8 ,9-(4'-nitrobenzo)-4,13-ditiya-7,10-dioksa-1,16-diazahegzadekan sentezi [44]

1,2-Bis (2-kloroetoksi)-4'-nitro benzenin (7.1 g, 25.35 mmol)'ü 50 °C de N₂ atmosferinde 130 ml kuru etanolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye, 60 °C' de (6.34 g, 50.70 mmol, 5ml) 2-amino tiyofenolün 20 ml kuru etanoldeki çözeltisine, (1.16 g 50.70 mmol) metalik sodyum N₂ atmosferinde ilave edilmesiyle hazırlanan çözelti, 2 saatte damla damla ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon ortamının sıcaklığı 55 °C'ye ayarlandı. 20 saat 55 °C'de N₂ atmosferinde karıştırılarak devam ettirilen reaksiyon ortamından alınan örnek TLC (petrol eteri;etil asetat) (3:1) çözücü sisteminde kontrol edildi. Bu kontrolde başlangıç maddeleri yanında ürünün de bir miktar oluştuğu belirlendi. Daha sonra reflaks sıcaklığında 24 saat devam ettirilen reaksiyon karışımından alınan örnek

TLC'de aynı çözücü sistemiyle tekrar kontrol edildi. Ürünün birinci kontrole göre oldukça fazla miktarda oluştuğu gözlemlendi.

Reaksiyona 48 saatlik süre sonunda son verildi. Reaksiyon karışımı mavi banttandır süzüldü. Süzüntü evaporatörde 15-20 ml'ye kadar teksif edildi. Buzdolabında soğutuldu. Çöken katı kısım tekrar süzüldü. Soğuk etanol ve dietil eter ile yıkandı. Etanolden yeniden kristallendirildi. Vakumda kurutuldu. Verim, 8.20 g (%70.81), e.n: 93-95 °C.

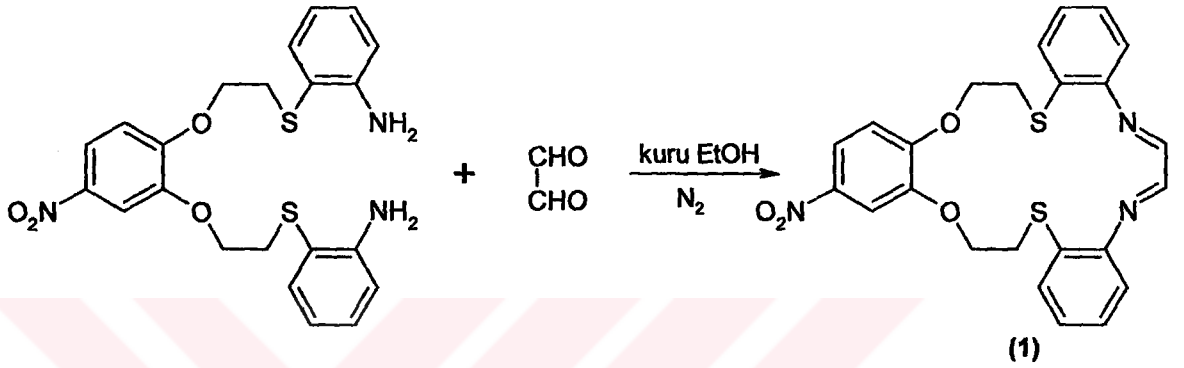
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 2, 3 - (4' - nitrobenzo) – 8, 9 :14,15-dibenzo-7,16-ditiya-1,4-dioksa-10,13-diazasikloktadekan-10,12-dien (1) sentezi.

2, 3 ; 14, 15 – Dibenzo – 8, 9 - (4' - nitrobenzo) – 4, 13 – ditiya – 7, 10-dioksa-1, 16-diazahegzadekan çözeltisi 300 ml kuru etanolde çözüldü ve 40 °C'de azot atmosferi altında schenk sisteminde degaz edildi. Bu çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve glioksalın (0.53 g, 7.79 mmol) 45 ml kuru etanol içindeki çözeltisi azot atmosferi altındaki bu çözeltiye –5 °C' de 30 dakikada damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC [silikajel(petrol eteri/etil asetat)(2:1)] kullanılarak takip edildi ve 75 °C' de toplam 8 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda çözücü düşük basınç altında yaklaşık 10 ml kalıncaya kadar teksif edildi. Sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımına su (10 ml) ilave edildi. İlaveden sonra sarı bir katı çöktü. Katı ürün süzüldü, soğuk etanol ve dietil eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Etanolden yeniden kristallendirildi ve açık sarı ürün elde edildi. Verim: 2.51 g (%67.29), e.n: 114-115 °C.

Elementel Analiz	: C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₄ S ₂
Hesaplanan(%)	: C:60.12; H:4.38; N:8.76
Bulunan(%)	: C:60.31; H:4.20; N:8.95
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3058 (Ar-H), 2924-2879 (C-H), 1638 (C=N), 1006 (N-O)
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 8.18 (s, 2H, CH=N), 7.85-7.80 (d, H, Ar-H), 7.50 (s, H, Ar-H), 7.38-7.45 (d, H, Ar-H), 7.32-7.21 (d, 2H, Ar-H), 7.18-7.10 (t, 2H, Ar-H), 6.95 (d, 2H, Ar-H),

	6.72 (t, 2H, Ar-H), 4.18-4.12 (t, 4H, -OCH ₂), 3.32-3.20 (d, 4H, -NCH ₂), 3.08-3.01 (t, 4H, -SCH ₂) ppm.
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 161.18, 154.12, 146.05, 139.80, 131.16, 129.10, 127.05, 118.15, 117.85, 116.20, 112.05, 68.20, 31.40 ppm.
MS (m/z) (EI)	: 479 [M] ⁺

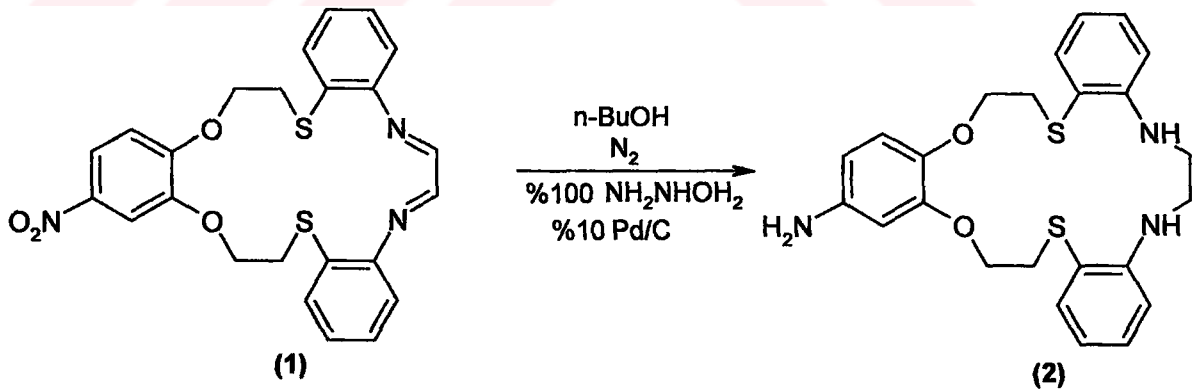


Şekil 59. (1) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.2. 2, 3 - (4' - aminobenzo) - 8, 9 : 14, 15 - Dibenzo - 7, 16 - Ditiya - 1, 4 - Dioksa - 10, 13 - diazasiklooktadekan sentezi (2)

(1) Bileşiği (2.42g, 5.05 mmol) 150 ml n-butanol içinde azot atmosferi altında 80 °C'de çözüldü. Sonra çözelti 50 °C'ye kadar soğutuldu. Bu çözeltiye %10'luk paladyum/aktif karbonun (0.37 g)'ı aynı sıcaklıkta ilave edildi ve reaksiyon karışımı reflaks sıcaklığına çıkartıldı. Daha sonra hidrazin hidrat %100 (3.05 ml) bu reaksiyon karışımına 35 dakikada damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1.5 saat reflaks edilerek karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sıcakken süzüldü ve 10 ml n-butanol ile yıkandı. Açık sarı renkteki çözelti düşük basınç altında evaporatörde 25 ml'ye kadar çözücü buharlaştırıldı. Deriştirilen bu çözelti buzdolabında -5 °C' de 8 saat bekletildi. Reaksiyon karışımı süzüldükten sonra, açık sarı katı soğuk etanol, etil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Açık sarı renkli ürün azot atmosferi altında sıcak etanolden kristallendirildi. Verim: 1.55g (%67.68), e.n: 90-92 °C.

Elementel Analiz	: C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₂ S ₂
Hesaplanan (%)	: C:63.57; H:5.96; N:9.27
Bulunan (%)	: C:63.69; H:5.80; N:9.06
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3449 (N-H), 3380-3355 (NH ₂), 3052 (Ar-H), 2918-2848 (C-H), 1610 (N-H)
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 7.88-7.85 (d, H, Ar-H), 7.83-7.80 (d, H, Ar-H), 7.63 (s, H, Ar-H), 7.32-7.25 (d, H, Ar-H), 7.16 (d, 2H, Ar-H), 7.04-6.95 (t, 2H, Ar-H), 6.68-6.62 (d, 2H, Ar-H), 6.45-6.48 (t, 2H, Ar-H), 6.25 (s, 2H, NH), 5.40 (s, 2H, NH ₂), 4.15-4.10 (t, 4H, -OCH ₂), 3.42-3.28 (d, 4H, -NCH ₂), 3.13-3.08 (t, 4H, -SCH ₂) ppm.
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 153.65, 148.19, 146.28, 140.16, 135.30, 129.63, 118.10, 116.35, 114.80, 111.92, 108.30, 67.83, 47.57, 31.66 ppm
MS (m/z) (EI)	: 453 [M] ⁺

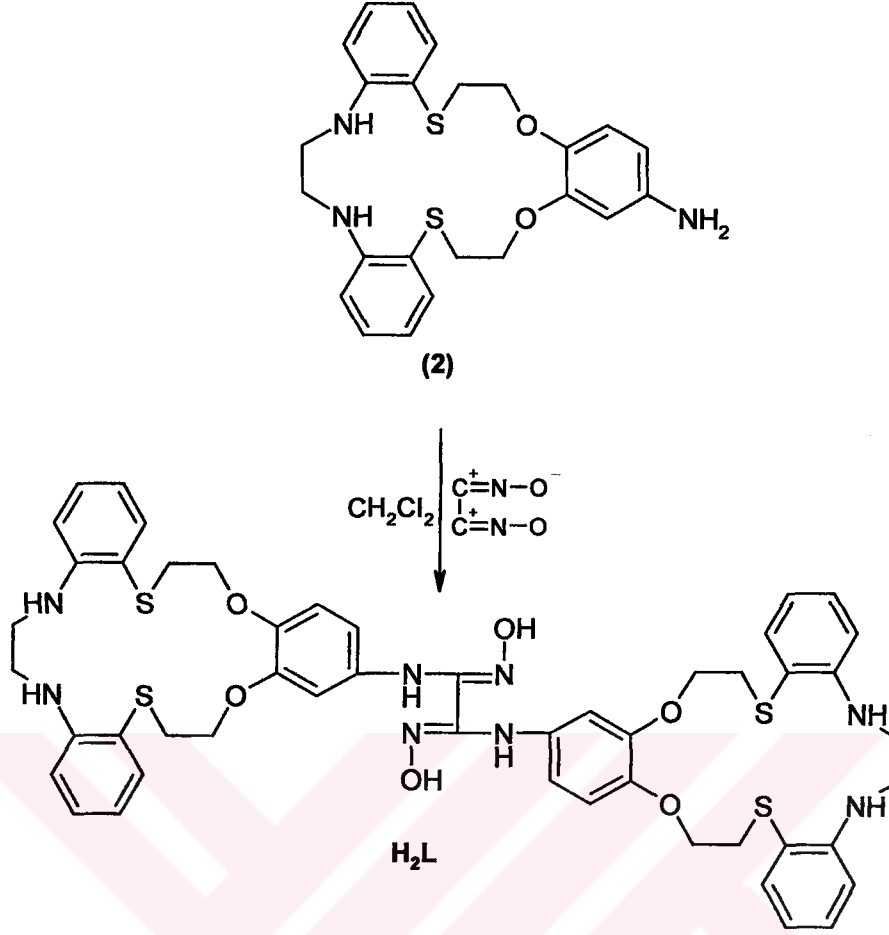


Şekil 60. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.3. N,N'-Bis[2,3 - (4' - aminobenzo) - 8,9;14,15 - dibenzo) - 7,16 - ditiya - 1,4 dioksa - 10,13 - diazasiklooktadekan] Diaminogliksim (H₂L) sentezi

-10 °C'deki bir kriyostatta Na₂CO₃ (0.5 M, 50 ml) ile (E,E)-diklorgliksimin (0.260 g, 1.65 mmol) diklorometandaki (50 ml) çözeltilerinin karıştırılmasıyla hazırlanan siyanogen-di-N-dioksitin diklorometandaki (50 ml) çözeltisi, aynı sıcaklıkta 50 ml diklorometan içindeki (2) bileşiğine (1.5 g, 3.31 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı -10 °C'de 12 saat karıştırıldı ve sonra evaporatörde düşük basınç altında 15 ml'ye kadar evapore edildi. Reaksiyon karışımı buzdolabında -15 °C'de 1 gece bekletildi ve açık sarı katı elde edildi. Reaksiyon karışımı süzüldükten sonra katı ürün soğuk etanol ve dietil eterle yıkandı, vakumda kurutuldu. Katı ürün 5 ml etanolde çözüldü ve daha sonra kolon kromatografisi kullanılarak [silikajel(etanol/kloroform)(3:1)] saflaştırıldı. Ürün etanol/kloroform karışımından (2:1) yeniden kristallendirilerek elde edildi. Verim: 0.89 g (%54.26), e.n: 165-167 °C (bozunma).

Elementel Analiz	: C ₅₀ H ₅₄ N ₈ O ₆ S ₄
Hesaplanan (%)	: C: 60.60; H: 5.45; N:11.31.
Bulunan (%)	: C: 60.43; H: 5.67; N: 11.09.
IR (KBr tabletleri cm ⁻¹)	: 3344 (N-H), 3258 (O-H), 3055 (Ar-H), 2980-2878 (C-H), 1640 (C=N), 1608 (NH ₂), 941 (N-O)
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 10.42 (s, 2H, OH), 8.35 (s, 2H, NH), 7.45 (s,2H,Ar-H), 7.20-7.12 (d, 2H, Ar-H), 6.80-6.72 (d, 2H, Ar-H), 6.50-6.45 (m, 16H, Ar-H), 5.58 (s, 4H, NH), 4.02-3.77 (t, 8H, -OCH ₂), 3.30-3.18 (t, 8H, HNCH ₂), 3.10-2.93 (t, 8H, -SCH ₂) ppm.
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 149.58, 147.61, 143.17, 142.70, 135.35, 129.50, 116.08, 114.76, 114.26, 112.09, 67.63, 48.05, 32.67 ppm.
MS (m/z) (FAB pozitif)	: 991 [M+1] ⁺



Şekil 61. (H_2L) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

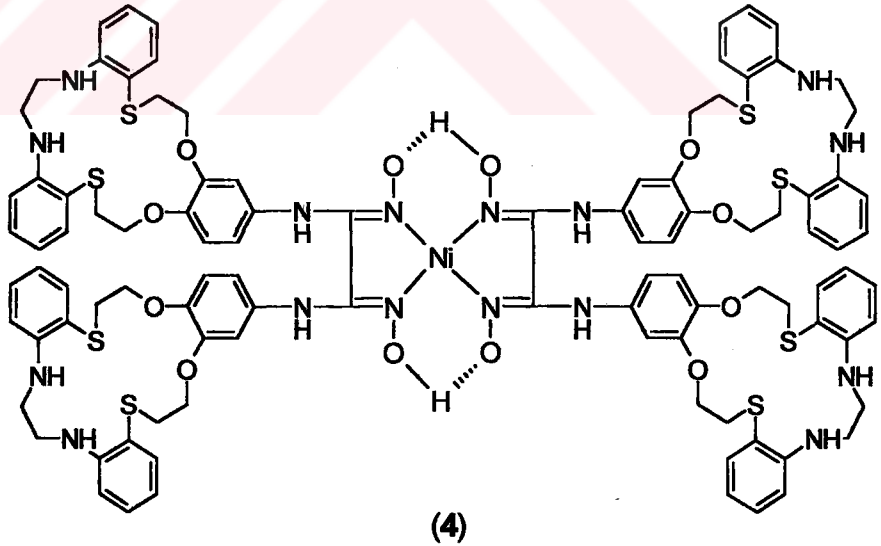
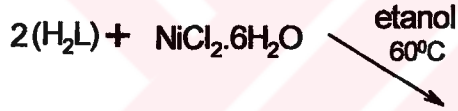
2.4.4. Mononükleer Nikel(II) Kompleksinin (4) Sentezi

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun (0.049 g, 0.207 mmol) 25 ml etanol içerisindeki çözeltisi, 50 ml etanol içindeki sıcak H_2L 'nin (0.41 g 0.414 mmol) 50 ml alkol içerisindeki çözeltisine 60°C 'de karıştırılarak ilave edildi. İlaveden sonra çözeltinin rengi aniden kırmızı-kahverengiye döndü ve pH' da azalma gözlemlendi. Karışımın pH'sı 0.1 M KOH ilavesiyle yaklaşık olarak 4.50'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı su banyosunda 60°C 'de iki saat bekletildi. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve kahverengi katı ürün süzüldü. Katı ürün su, etanol ve dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: 0.251g (%59.76), erime noktası : $255-258^\circ\text{C}$ (bozunma) .

Elementel Analiz

: $\text{C}_{100}\text{H}_{106}\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{S}_8\text{Ni}$

Hesaplanan (%)	: C:58.91; H:5.20; N:10.99; Ni:2.88.
Bulunan (%)	: C:59.12; H:5.34; N:10.72; Ni:2.74.
IR (KBr tabletleri cm^{-1})	: 3409 (N-H), 3062 (Ar-H), 2920-2847 (C-H), 1685 (O..H-O), 1640 (C=N), 1611 (N-H), 1013 (N-O)
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ	: 16.60 (s, 2H, O..H-O), 8.56 (s, 2H, NH), 7.62 (s, 2H, Ar-H), 7.23-7.14 (d, 2H, Ar-H), 6.80-6.75 (d, 2H, Ar-H), 6.51-6.45 (m, 16H, Ar-H), 5.56 (s, 4H, NH), 4.12-3.77 (t, 16H, -OCH $_2$), 3.32-3.10 (t, 16H, HNCH $_2$), 3.01-2.94 (t, 16H, -SCH $_2$) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ	: 150.97, 148.83, 142.14, 139.47, 136.42, 133.92, 128.47, 127.68, 122.12, 119.57, 67.63, 47.90, 32.67 ppm.
MS (m/z) (FAB pozitif)	: 2037[M+1] $^+$

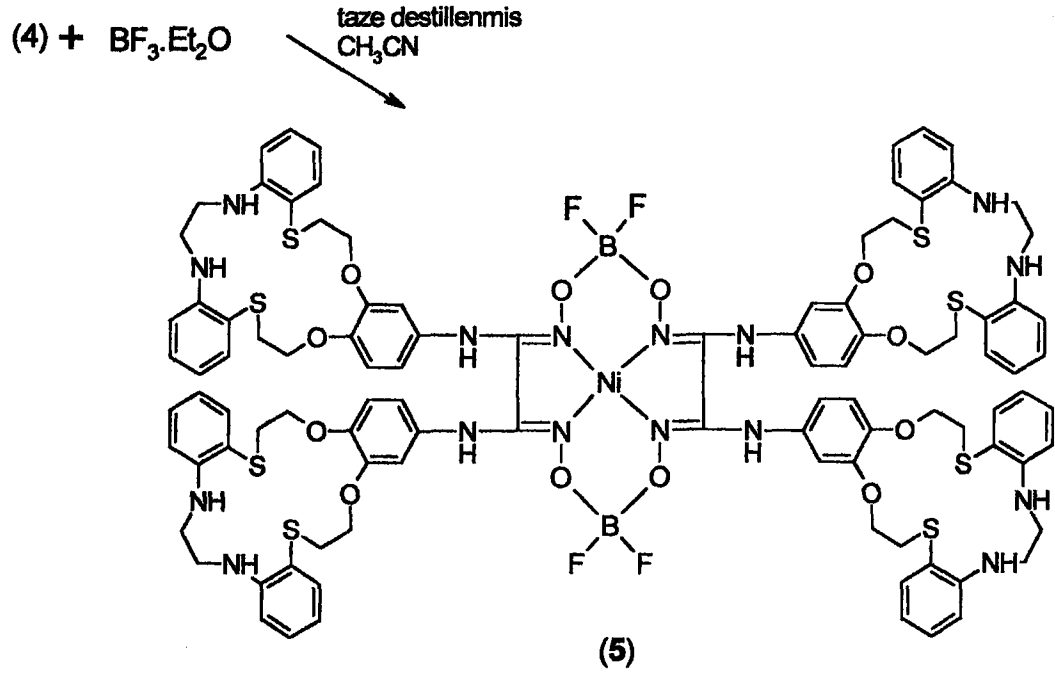


Şekil 62. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.5. BF_2^+ -Köprülü Mononükleer Nikel(II) Kompleksinin (5) Sentezi

Mononükleer (4) kompleksi (0.200g, 0.098 mmol) 20 ml taze destillenmiş asetonitrildeki süspansiyonu azot atmosferi altında reflaks sıcaklığına kadar ısıtıldı. 1.5 ml asetonitrildeki (0.049 ml, 0.0196 mmol) bor triflorür dietileter kompleksi çözeltisi süspansiyona ilave edildi. Reaksiyon karışımı tamamen çözüldü ve 15 dakika içinde koyu-kırmızı renge dönüştü. Renk değişiminden sonra karışım 1 saat daha reflaks edildi ve çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı 5 ml asetonitrilde çözüldü ve kuruluğa kadar evapore edildi. Son basamak iki kez tekrarlandı ve reaksiyon karışımı buzdolabında $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 saat bekletildi. Koyu kahverengi ürün süzülde, soğuk asetonitrilde ve dietil eterde yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim: 0.12 g (%57.42), erime noktası: $208\text{-}210\text{ }^\circ\text{C}$.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{100}\text{H}_{104}\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{S}_8\text{B}_2\text{F}_4\text{Ni}$
Hesaplanan (%)	: C: 56.27; H: 4.87; N: 10.50; Ni: 2.75
Bulunan (%)	: C: 56.10; H: 5.03; N: 10.75; Ni: 2.59
IR (KBr tabletleri, cm^{-1})	: 3437 (N-H), 3068 (Ar-H), 2926-2878 (C-H), 1645 (C=N), 1611(N-H), 1016 (N-O)
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ	: 9.40 (s, 2H, NH), 7.85 (s, 2H, Ar-H), 7.48-7.30 (d, 2H, Ar-H), 7.25 (d, 2H, Ar-H), 6.80-6.45 (m, 16H, Ar-H), 5.68 (s, 4H, NH), 4.18-3.78 (t, 8H, $-\text{OCH}_2$), 3.35-3.10 (t, 8H, HNCH_2), 3.08-2.96 (t, 8H, $-\text{SCH}_2$) ppm.
MS (m/z) (FAB pozitif)	: 2131 $[\text{M}+1]^+$



Şekil 63. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.5. Ekstraksiyon Çalışmaları

2.5.1. Standart Metal Pikrat Çözeltilerinin Hazırlanması

1×10^{-2} M metal nitrat hazırlamak için gerekli olan metal nitrat miktarları hesaplandı. Bu tartımlar alınarak 1 L'lik balon jöjeye alındı ve başka bir yerde hazırlanan 2.5×10^{-5} M'lık metal pikrik asit çözeltisi ile hacmi 1 L'ye tamamlandı. Böylece 2.5×10^{-5} M'lık metal pikrat çözeltileri hazırlanmış oldu. Hem kalibrasyon grafiklerinin çizilmesinde hem de ekstraksiyon çalışmalarında bu çözeltiler sulu faz olarak kullanıldı.

2.5.2. Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması

$[\text{L}]/[\text{M}] = 0.2-5$ olacak şekilde $5 \times 10^{-6}-1.25 \times 10^{-4}$ M'lık ligand çözeltileri kloroformda hazırlandı.

2.5.3. Ekstraksiyon

10 ml ligand çözeltisi ile 10 ml metal pikrat çözeltisi ağzı kapaklı erlende 1 saat çalkalayıcıda çalkalandı. Ligand ihtiva etmeyen saf çözücünün 10 ml'si ile 10 ml metal pikrat çözeltisi de aynı anda her bir numune için aynı sürede çalkalandı. Çalkalama süresinin sonunda 2 saat kendi haline bırakıldı. Böylece her iki fazın birbirinden tamamen ayrılması sağlandı ve ayırma hunisi vasıtasıyla fazlar ayrıldı. Sulu fazdaki metal pikrat konsantrasyonu UV-VIS spektrofotometresi ile 355 nm'de ölçüldü.

2.5.4. % Ekstraksiyonun Hesaplanması

$$\% E = [(A_0 - A) / A_0] \times 100$$

formülü kullanılarak organik faza taşınan metal yüzdesi metal pikrat cinsinden hesaplandı.

Burada;

A_0 = Ligand ihtiva etmeyen sulu fazın ekstraksiyondan sonraki absorbansıdır.

A = Ligand ihtiva eden sulu fazın ekstraksiyondan sonraki absorbansıdır.

Ligand ihtiva etmeyen (saf çözücü) numunelerde herhangi bir metal pikrat ekstraksiyonu gözlenmedi.

2.5.5. Dağılma Oranlarının Hesaplanması

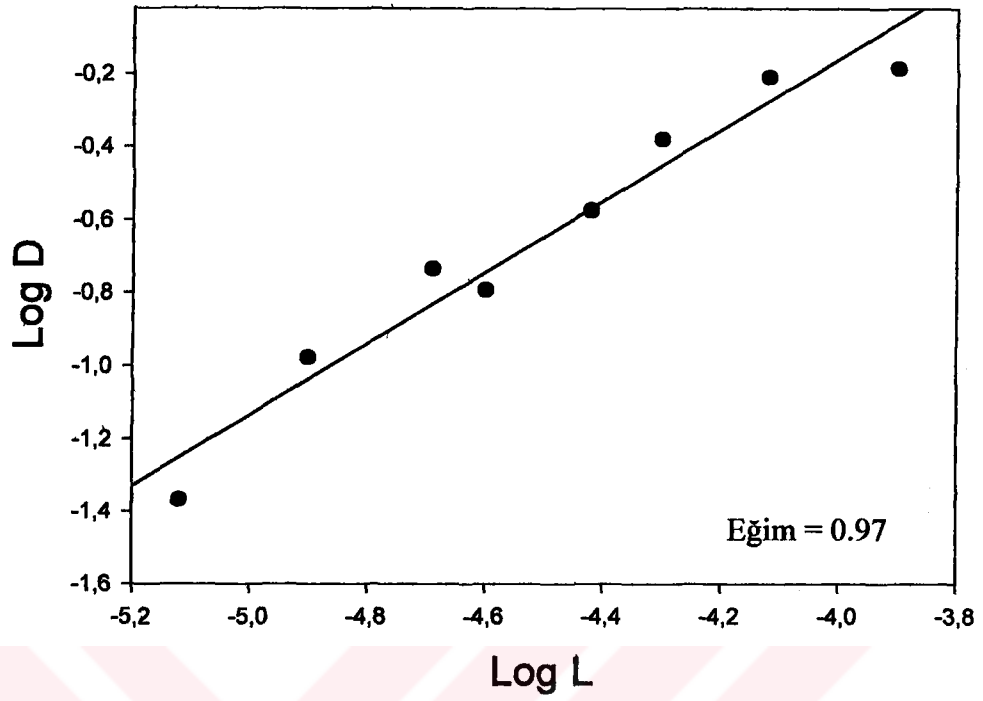
Sulu fazda azalan metal iyonu konsantrasyonunun organik faza taşınan metal iyonu konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilerek dağılma oranı (D) değerleri aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$D = [MLA]_{org} / [M^{2+}]$$

D = Dağılma oranı

[MLA] = Ekstraksiyondan sonraki organik fazın metal konsantrasyonu

[M^{2+}] = Ekstraksiyondan sonraki sulu fazın metal konsantrasyonu



Şekil 64. (2) Bileşiminin Ag⁺ için log D'nin log L ile değişim grafiği

3. BULGULAR

Tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan 5 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında deneysel kısımda bahsedildiği gibi IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektral verileri ve elementel analiz sonuçları kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen (2) ve (5) ile gösterilen bileşiklerin Ag⁺, Pb⁺², Cd⁺², Zn⁺², Cu⁺², Co⁺² ve Ni⁺² geçiş metal iyonları ile çözücü ekstraksiyonları incelenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılmıştır. ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları Varian 200 MHz, IR spektrumları FT-IR, kütle spektrumları Varian MAT 711 spektrofotometrede (EI ve FAB teknikleri ile) alınmıştır. Çözücü ekstraksiyonu çalışmalarında Unicam UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır.

Yeni bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektral veriler ve yukarda belirtilen geçiş metalleri pikrat ekstraksiyon sonuçları aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen yeni bileşiklerin ¹H-NMR spektral değerleri

Bileşik	O-H ^a	O-H...O ^a	H-Aromatik	O-CH ₂	N-CH ₂	S-CH ₂	NH ^a	NH ₂ ^a
(1)	-	-	7.85-7.80 (H)	4.18-4.12 (4H)	3.32-3.20 (4H)	3.08-3.01 (4H)	-	-
(2)	-	-	7.83-7.80 (H)	4.15-4.10 (4H)	3.42-3.28 (4H)	3.13-3.08 (4H)	6.25 (2H)	5.40 (2H)
(3)	10.42 (2H)	-	7.27-7.12 (2H)	4.02-3.77 (8H)	3.30-3.18 (8H)	3.10-2.93 (8H)	5.58 (4H)	-
(4)	-	16.45 (2H)	7.23-7.14 (2H)	4.12-3.77 (16H)	3.32-3.10 (16H)	3.01-2.94 (16H)	5.56 (4H)	-
(5)	-	-	6.80-6.45 (16H)	4.18-3.78 (8H)	3.35-3.10 (8H)	3.08-2.96 (8H)	5.68 (4H)	-

^asinglet

Tablo 2, Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) (%)			
	C	H	N	M
(1)	60.12 (60.31)	4.38 (4.20)	8.76 (8.95)	-
(2)	63.57 (63.69)	5.96 (5.80)	9.27 (9.06)	-
(3)	60.60 (60.43)	5.45 (5.67)	11.31 (11.09)	-
(4)	58.91 (59.12)	5.20 (5.34)	10.99 (10.72)	2.88 (2.74)
(5)	56.27 (56.10)	4.87 (5.03)	10.50 (10.75)	2.75 (2.59)

Tablo 3. Sentezlenen Bileşiklerin Analitik ve Fiziksel Değerleri

Bileşik	Renk	E.n (°C)	Verim (%)	M ⁺
(1)	Açık sarı	114-115	67.29	479 ^b
(2)	Açık sarı	90-92	67.68	453 ^c
(3)	Açık sarı	165-167	54.26	991 ^d
(4)	Kahverengi	255-258	59.76	2037 ^e
(5)	Koyu kahverengi	208-210	57.42	2131 ^f

^aBozunma; ^b[M]⁺, ^c[M]⁺, ^d[M+1]⁺, ^e[M+1]⁺, ^f[M+1]⁺

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri

Bileşik	ν (O-H)	ν (N-H)	ν (O-H..O)	ν (C=N)	ν (N-O)
(1)	-	-	-	1638	1006
(2)	-	3449	-	-	-
(3)	3258	3344	-	1640	941
(4)	-	3409	1685	1640	1013
(5)	-	3437	-	1645	1016

Tablo 5. (2) ve (5) Bileşiklerinin Kullanılan Geçiş Metal Pikratları İle Çözücü Ekstraksiyon sonuçları

Metal İyonu	(%)Ekstrakte edilebilme		Seçimlilik Ag^+/M^{2+}	
	(2)	(5)	(2)	(5)
Ag^+	65.4	85.3	-	-
Pb^{2+}	8.2	10.4	21.29	41.87
Cd^{2+}	4.4	5.3	41.19	86.73
Zn^{2+}	1.9	2.8	99.73	167.48
Cu^{2+}	4.8	7.2	37.15	62.26
Co^{2+}	3.1	5.5	59.21	83.74
Ni^{2+}	0.8	2.0	236.87	242.85

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada beş adet yeni bileşik sentezlenmiştir. (1) ile gösterilen aromatik nitro grubu içeren shiff bazı deneysel kısımda da belirtildiği gibi 2,3:14,15-dibenzo-8,9-(4'-nitrobenzo) - 4, 13 – ditiya - 7 , 10 – dioksa – 1 , 16 - diazahegzadekanın [44] glioksal ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda 1638 cm⁻¹'de ortaya çıkan gerilim titreşimi imin gruplarının varlığını belirtmektedir. Bu bileşiğin sentezinde kullanılan aromatik amin bileşiğinin 3438-3350 cm⁻¹'de ortaya çıkan primer (-NH₂) grubuna ait gerilim titreşimleri yeni bileşiğin IR spektrumunda kaybolması bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir [45]. (1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda δ = 8.18 ppm'de ortaya 2H integral değerindeki (HC=N) grubuna ait singlet, bu bileşiği ¹H-NMR yönünden desteklemektedir. Aynı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda δ = 161.18 ppm'de ortaya çıkan rezonans değeri HC=N grubu karbonuna ait olup bu değer (1) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Farklı kimyasal çevrelere sahip karbon rezonansları, hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerlerinin uyumu ve bu bileşiğe ait moleküler iyon piki (EI), 479 [M]⁺ düşünülen yapıyı desteklemektedir.

Aromatik amin bileşiği (2), (1) bileşiğinin azot atmosferi altında, butanollü ortamda %10 (Pd/C), %100 hidrazin hidrat ile indirgenmesinden elde edilmiştir [46]. Bu bileşiğin IR spektrumunda 3449, 3380-3355 ve 1610 cm⁻¹'de ortaya titreşimler sırasıyla sekonder, primer amin gerilim titreşimleri ve bending titreşimleridir. ¹H-NMR spektrumunda δ = 5.40 ve 6.25 ppm'de gözlenen singletler sekonder ve primer amin gruplarına aittir. Bu protonlar D₂O ile kolaylıkla belirlenebilir. ¹³C-NMR spektrumunda δ = 47.57 ppm'de gözlenen karbon rezonansı HN-CH₂ grubu karbonuna aittir. Elementel analiz sonuçları ve moleküler iyon piki (EI), 453 [M]⁺ değeri sentezi düşünülen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

18-üyelik N₂O₂S₂ türü donör atomlu makrosiklik içeren (E,E)-dioksim (H₂L), Aromatik amin bileşiği (2)'nin siyonogen-di-N oksit ile diklorometanda, -10 °C'de N₂ atmosferindeki reaksiyonundan elde edilmiştir [47]. H₂L'nin IR spektrumunda, NH, OH, C=N, N-O gruplarına ait karakteristik absorpsiyonlar sırasıyla 3344, 3258, 1640 ve 941 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır. Bu absorpsiyon değerleri düşünülen (E,E)-dioksim yapısı ile uyum halindedir. (2) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda δ = 6.25 ppm'de ortaya çıkan 2H integral değerindeki singlet (H₂L) bileşiği oluşumuyla kaybolmakta ve oksim grubuna bağlı NH ve OH grubuna ait yeni karakteristik sinyaller sırasıyla δ = 8.35 ve 10.42 ppm'de

ortaya çıkmaktadır. Bu protonların döteryum oksit ile kolaylıkla belirlenebilmeleri amaçlanan (H₂L) yapısının oluşumunu göstermektedir. Bu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda $\delta = 142.70$ ppm'de görülen karbon rezonansı hidroksimino grubu eşdeğer karbonuna ait olup, bu değer (H₂L) yapısının (E,E)-formunda olduğunu doğrulamaktadır [48]. ¹³C-NMR spektrumunda diğer karbonlara ait kimyasal kayma değerleri, hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları (H₂L) yapısını doğrulamaktadır. Bu bileşiğin kütle spektrumunda (FAB) moleküler iyon piki 991 [M+1]⁺ düşünülen yapıyı desteklemektedir.

Hidrojen köprülü mononükleer Ni(II) kompleksi [Ni(HL)₂], H₂L'nin NiCl₂.6H₂O ile etanollü ortamda reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu komplekse M:L oranının 1:2 olduğu elementel analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır. Bu bileşiğin IR spektrumunda, (H₂L)'nin IR spektrumunda 3258 cm⁻¹'de ortaya çıkan yayvan O-H gerilim titreşimi kaybolmaktadır. Mononükleer kompleks yapısı oluşumu ile (4) bileşiğine ait IR spektrumunda karakteristik titreşimler 1685 cm⁻¹'de ortaya çıkan eğilme titreşimleri molekül için (O-H...O) hidrojen bağı göstermektedir [49]. 3409, 1640 ve 1013 cm⁻¹'de ortaya çıkan gerilme titreşimleri bu bileşik için karakteristik olup bu titreşimler sırasıyla N-H, C=N ve N-O gruplarını temsil etmektedirler. Bu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 16.60$ ppm'de ortaya çıkan 2H integral değerindeki singlet (O-H...O) molekül içi hidrojen bağına ait olup bu değer karedüzlem yapıli mononükleer Ni(II) kompleksinin oluşumunu desteklemektedir. (H₂L)'nin ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 10.42$ ppm'de görülen O-H grubu protonlarına ait 2H integral dğerindeki singlet (4) bileşiğinin oluşumuyla kaybolmaktadır. Genel olarak (4) bileşiğine ait rezonans değerlerinin (H₂L)'nin ilgili rezonans değerlerine göre daha düşük alana kaymaları N,N'-şelatlaşmaya bağlıdır [50]. Mononükleer hidrojen köprülü komplekse ait ¹³C-NMR değerleri sentezi düşünülen yapıyla uyum halindedir. Bu bileşiğe ait kütle spektrumunda (FAB) moleküler iyon piki 2037 [M+1]⁺ düşünülen yapıyla uyum halindedir.

BF₂⁺ köprülü mononükleer Ni(II) kompleksi, (4) bileşiğinin ekivalent miktarda BF₃.Et₂O ile asetonitrilli ortamdaki reaksiyonundan sentezlenmiştir. (4) Bileşiğinde molekül içi O-H...O protonları BF₂ gruplarıyla yer değiştirmiştir [51]. (4) Bileşiğinin IR spektrumunda 1685 cm⁻¹'de ortaya çıkan molekül içi hidrojen bağına ait eğilme titreşimleri, (5) bileşiğinin IR spektrumunda görülmemektedir. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda (4) bileşiğine ait $\delta = 16.60$ ppm'de görülen hidrojen bağı protonlarına ait singletin kaybolması sentezi gerçekleştirilen yapıyı doğrulamaktadır. Elementel analiz

sonuçlarının uyumlu olması ve bileşiğe ait kütle spektrumunda (FAB) moleküler iyon piki 2131 [M+1]⁺ ilgili bileşiğin düşünülen yapısını desteklemektedir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında (2) ve (5) bileşiklerinin Ag⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ ve Ni²⁺ geçiş metal iyonlarının metal pikrat çözeltilerinden organik (kloroform) faza geçişleri incelenmiştir. (2) Bileşiği geçiş metallere pikratlarının çözücü ekstraksiyonunda model bileşik olarak düşünülmüştür. Bu bileşiğin kullanılan geçiş metalleri için ekstraksiyon etkinliği Ag⁺>>Pb²⁺>Cu²⁺>Cd²⁺>Co²⁺>Zn²⁺>Ni²⁺ sırasında azaldığı belirlenmiştir. Yapısında dört adet (2) makrosiklik bileşiğini bulduran (5) bileşiğinin kloroformdaki iyi çözünürlüğü nedeniyle ekstraksiyon çalışmalarında kullanılabilme imkanı bulmuştur. Aynı geçiş metal iyonlarının metal pikratlarını (5) bileşiği ile sulu fazdan kloroform fazına taşıma etkinlikleri tablo 5’de görüldüğü gibi Ag⁺ iyonu dışında model bileşik olarak kullanılan (2) bileşiği için belirlenen sıralama ile uyum halindedir.

Ag⁺’nın (5) bileşiği ile ekstraksiyon etkinliğinin %85’e ulaştığı görülmektedir. Tablo 5’deki diğer metal iyonlarının % ekstraksiyon değerlerinin %10’nun altında olduğu belirlenmiş ve hem (2) bileşiği hem de (5) bileşiği ile Ag⁺’ün sulu fazdan kloroform fazına seçimli olarak ekstrakte edilebileceği sonucuna varılmıştır. (5) Bileşiğinin ekstraktör özelliğinin (3) bileşiğinden daha etkili olduğu % ekstraksiyon değerlerinden anlaşılmaktadır. Makrosiklik bileşiklerin çözücü ekstraksiyonunda katyon-makrosiklik kavite uyumunu, sert-yumuşak asit baz uyumu meydana gelecek makrosiklik kompleks kararlılığını etkileyen en önemli faktörlerdendir [52]. Bilindiği üzere yumuşak donör atomlar içeren makrosiklik halkalar yumuşak metal katyonlarına, sert donör atomları içerenler ise sert metal katyonlarına affinite göstermektedirler. Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan bileşiklerin içerdiği N ve S yumuşak donör atomları taşıyan makrosiklik halkalar Pb²⁺, Ag⁺ ve Cd²⁺ gibi yumuşak katyonları daha etkili bağlama özellikleri göstermeleri beklenir.

Söz konusu katyonlarda Ag⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ gibi benzer iyonik çapa sahip katyonların N₂S₂O₂ türü karışık donörlü 18-üyeli makrosiklik halka çapı ile uyum içerisinde olmasına rağmen bu katyonlardan sadece Ag⁺ için yüksek ekstraksiyon değerleri ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç hem (2) bileşiği hem de (5) bileşiği için belirlenmiştir. Buna göre N₂S₂O₂ karışık donörlü 18-üyeli makrosiklik halka içeren bileşiklerin Ag⁺ için seçimlilikte etkili olan katyon-kavite çap uyumundan çok sertlik yumuşaklık uyumu etkili olmaktadır.

Grafik 1’de Ag^+ kasyonu için farklı ligand (2) konsantrasyonlarına bağlı olarak dağılma oranının değişimi görülmektedir. Log L ve log D arasındaki doğrusal ilişkinin sonucunda ortaya çıkan doğrunun eğimi 0.97’ye eşittir. Bu değer Ag^+ kasyonu ile makrosiklik halka (ligand) arasında M/L oranı 1:1 olan kompleksin oluştuğunu göstermektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Azot, kükürt ve oksijen karışık donörlerini içeren 18-üyelik makrosiklik halka içeren bileşiklerin sentezi, bu alanda yapılan çalışmalara yeni bileşikler kazandırması açısından oldukça önemlidir. Bu tür makrosiklik bileşiklerin birbirine yakın iyon çapına sahip katyonlarla katyon-makrosiklik kavite çapı bakımından uyumlu olan birçok katyon arasından özellikle bir kısım katyon ile daha kararlı katyon makrosiklik kompleks oluşturmalarındaki etkinlik katyon-donör atom uyumuyla bağlıdır. Yumuşak ve sert donörler içeren makrosiklikler özellikle değerli metal katyonlarının çeşitli ortamlarda taşınımında iyi sonuçlar verecekleri düşünülmektedir.

Sonuçlar ve tartışma kısmında da belirtildiği gibi özellikle katyon çapları bakımından uyumlu olan Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} katyonlarında Ag^+ ekstraksiyon verimliliğinin (2) ve (5) bileşiği için yüksek olması bu tür ekstraktörlerle ekonomik değerleri yüksek olan metal katyonlarının karışımını içeren farklı ağır metal içeriklerini barındıran ortamlardan uygun katyonların kolaylıkla yüksek taşınım ile ayrılıp değerlendirilmeleri birçok analitik teknikte olduğundan daha ekonomik ve daha kısa zamanda yapılabileceği düşünülmektedir.

(H₂L) ile gösterilen (E, E)-dioksim kararlı vic-dioksim kompleksleri oluşturma eğiliminde olduğu literatür bilgilerinden anlaşılmaktadır. Özellikle bu tür ligand yapılarının d⁸ ve d⁶ elektronik yapısında olan geçiş metal katyonlarıyla düşük spinli kuvvetli alanlı kare düzlem ve oktahedral geometrilik kompleks bileşikler oluşturmaktadırlar. Kararlı hidrojen köprülü mononükleer komplekslerden polar çözücülerdeki çözünürlükleri daha iyi olan BF₂⁺-köprülü komplekslerin hazırlanması bu tür bileşiklerin bahsedilen alanlarda daha fazla kullanılmalarına imkan tanımaktadır. Bu çalışmada, hidrojen köprülü mononükleer Ni(II) kompleksinden BF₂⁺-köprülü mononükleer kompleksin sentezinde Ni(II)'nin template etkisinden yararlanılmıştır. Bu tür bileşiklerin özellikle su ile faz oluşturan (karışmayan) CHCl₃, CH₂Cl₂ vb. çözücülerde çözünmeleri bu bileşiklerin küçük miktarlarda etkili kullanımlarına imkan sağlamaktadır.

(H₂L) (E, E)-Dioksimden sentezlenen mononükleer kompleks yapılarından (5), heteropentanükleer kompleks formasyonlarının sentezlenmesi ile elde edilecek yeni bileşikler farklı elektronik yapıya sahip geçiş metal katyonları içereceklerinden aynı molekülde farklı elektronik çevreler oluşumuna imkan sağlayabilir. Bu özelliklerinden dolayı heteronükleer komplekslerin ferromagnetik coupling çalışmalarında

kullanılabilecekleri düşünölmektedir. Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen (1), (2), (H₂L), (4) ve (5) yeni bileşikler ilgili bileşikler alanına eklenecek yeni bileşikler olarak taşıdııkları önem yanında farklı kullanım alanları yönünden taşıdııkları önem son derece önemlidir.



6. 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]. Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem.Ber. 97 (1964) 3056-3064.
- [4]. Smith, P. A. S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W. A. Benjamin, Vol II, Second Edition, New York, 1966.
- [5]. Pedersen, C. S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
- [6]. Reddy, P. J. ve Chacko, K. K., Preparation and X-Ray Structures of two crystalline complexes between macrocyclic pyridino Hosts and Bemonitrile, Supramolecular Chemistry., 3 (1993) 47-56.
- [7]. Izatt, R. M. ve Christensen, S. S., Synthesis of Macrocycles, John Wiley and sons, 1967.
- [8]. Poon, C. K. ve Tobe, M. L., Mechanism and Steric Course of Octahedral Aquation X the Preparation, Properties Aquation and Anation of Some cis-Bis Unidentato-[1,4,8,11-Tetra-Azocyclotetradecane]Cobalt (III) Cations, J. Chem. Soc. A, 1546 (1968).
- [9]. Smid, J., Structure of Ion Pair Solvation Complexes, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11 (1971) 112.
- [10]. Lindoy, L. F. ve Busch, D. H., "Preperative Inorganic Raeaction" vol. VI. W. L. Jolly Ed., Wiley , New York. N. Y. (1971).
- [11]. Herceg, M. ve Weiss, R., Structure of Macrocyclic Copper (II) Complex; Dichloro(1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-Diazacyclooctadecane) Copper(II), Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6 (1970) 435.
- [12]. Busch, D. H., Solvation Control in Spin-State Variations Among Ni (II) Complexes, Advence Chem. Ser., 62 (1967) 616-627.

- [13]. Simmons, H. E. ve Park, C. H., Macrobicyclic Amines. I. out-in Isomerism of 1, (k+2)-Diazabicyclo [k.l.m] alkanes, J. Am.Chem. Soc., 92 (1970) 7072.
- [14]. Simmons, H. E. ve Park, C. H., Macrobicyclic Amines. II. out-out \rightarrow in-in Prototropy in 1, (k+2)-Diazabicyclo [k.l.m] alkaneammonium Ions, J. Am.Chem. Soc., 90 (1968) 2428
- [15]. Schrauzer, G.N., Ho, R.K.Y ve Murillo, R.P., Structure, Alkylation and Macrocyclic Derivatives of Bicyclo [2, 2, 1] Hepta-2,5-Diano Adducts of Metal Dithienes., J.Amer.Chem.Soc., 92, 3508 (1970).
- [16]. Black, D. St. C., Mc. Lean, I.A., New Macrocyclic Polythioethers, Tetrahedron Lett., 45 (1969) 3961-3964.
- [17]. Dietrich, B., Lehn, J. M. ve Sauvage, J. P., Les Cryptates, Tetrahedron Lett., 2889 (1969).
- [18]. Nesmeyanov, A.N., Fundamentals of Organic Chemistry Mir Published, Moscova (1976).
- [19]. Serin, S., 1, 3 – Difenil – 2 – Tio – 4 , 5 - Bis(hidroksimino) - 1, 2, 4, 5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri Geçiş Metalleri İle Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon (1980).
- [20]. Singh, R. B., Gorg, B. S. ve Singh, R. P., Oximes as Spectrophotometric Reagent a Review, Talanta., 26 (1978) 425-444.
- [21]. Bischoff, A. C. ve Nastvogel, D., Diphenyl α , γ -and α , β -Diacipiperazin, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 23 (1890) 2027-2037.
- [22]. Grundmann, C., Mini, W., Dean, S. M. ve Frammeld, H. D., Dicyan-Di-N-Oxyd, Liebigs Ann.Chem., 687 (1965) 191-214.
- [23]. Manning, D. T. ve Stansbürg, H. A., Steroid Reactions, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 4885.
- [24]. Boyer, J. H., in "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Group", Fever, H, Ed., Inter Science, New York, N. Y., 325 (1969).

- [25]. Eistert, B., Regitz, M., Heck, G. ve Schwall, H., in "Methoden der Organischen Chemie", Vol.10, No.4, E. Mullen, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 582 (1968).
- [26]. Gök, Y., Yeni α -Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K. T. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon, (1980).
- [27]. Tschugaeff, L., Oxime, Ber.Dtsch.Chem.Ges, 40 (1907) 3498.
- [28]. Feigl, F., Chemistry of Specific on Sensitive Reactions, Third Edition, Academic Press, New York, (1949).
- [29]. Serin, S. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino) Imidazoline, Z.Anorg.All.Chem., 496 (1983) 197.
- [30]. Gök, Y. ve Serin, S., Synthesis and Complex Formation of The Structural Isomers, 2, 3 - Bis (Hydroxyimino) - 2, 3 - Dihydro - 4H - Benzothiozine, Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 18 (1988) 975-988.
- [31]. Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis of N,N'-Bis(4-benzo[15-crow-5]) Diaminoglozine and Its Complexes With Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II), Cobalt (III), Palladium (II), Platinum (II) and Urany (VI), J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1983) 2537-2541.
- [32]. Alexander, W. ve Ramanujam, V. V., Vitamin B₁₂ and Coenzyme B₁₂ Models, Inorg.Chimica Acta., 156 (1989) 125-137.
- [33]. Schrauzer, G. N., New Developments In The Field B₁₂, Angew. Chem. Int. Ed., Engl., 151 (1976) 417-426.
- [34]. Singh, C. D., Rai, H. C. ve Bhagirathi. S., Transition Metal Cullister Complexes, Indian Journal of Chemistry, 15 (1977) 691-695.
- [35]. Enrique, C., Jose, M. D., Albert, E., Raikko, K. ve Antonio, R. "Heterodnuclear Copper (II)- Nickel (II) Complexes with Unusual Asymmetrical Bridges from a New and Versatile Dioxime Multidentate Ligand. Magneto-Structural Study", Inorg. Chem., 33 (1994) 3914-3924.
- [36]. Ramesh, B., Tapashi, G. R. ve Amrit, K. J. "Copper (II) Nickel (II), and Cobalt (III) Complexes with New Macrocyclic Ligands", Inorg. Chem., 27 (1988) 497-500.

- [37]. Alexander V., "A detailed infrared and far-infrared spectral investigation of the alkyl- and (non-alkyl) cobalt(III) complexes of 3,8-dimethyl-5,6-benzo-4,7-diazadeca-3,7-diene-2,9-dione dioxime and a study of ground state trans-effect in tetragonally distorted octahedral cobalt (III) complexes by far-infrared and electronic absorption spectroscopy", Inorg. Chimica Acta, 204 (1993) 109-124.
- [38]. Alexander, V., Synthesis, Characterization and Spectrochemistry, Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Bromo (Lewis Base) Cobalt (III) Complexes of 3, 8 - Dimethyl - 5, 6 - benzo - 4,7-diazadeca-3,7-diene-2,9-dione Dioxime, Inorg. Chimica Acta, 163 (1989) 25-40.
- [39]. Landin, D., Montanari, F., Rolla, F., Phase-Transfer Catalyst: Synthesis and Catalytic Activity of Tricyclohexyl [2.2.2.] Cryptand (perhydrodibenzohexaoxadiaza [8.8.8.] eicosane), Synthesis, 3 (1978) 223-225.
- [40]. Gansow, D. A., Kavsar, A. R., Tipllett, B., Synthesis and Characterization of Some Bifunctional 2B:2:1 Cryptand, J.Heter.Chem, 18 (1981) 297-302.
- [41]. Lance, K. A., Goldsby, K. A., Busch, D. H., Effective New Cobalt (II) Dioxygen Carriers Derived from Dimethylglyoxime by the Replacement of the Linking Protons with BF_2^+ , Inorg.Chem., 29 (1990) 4537-4544.
- [42]. Panzio, G. E., Baldrocco, F., Ricerche Sulle Diossime, Gazetto Chimica Italiana, 60 (1930) 415-429.
- [43]. Oue, M., Ishigahi, A., Kimura, K., Matsue, Y., Shono, T., J. Poly. Sci., Poly. Chem., 23 (1985) 2033-2042.
- [44]. Şahinbaş, H. Z., "Azot, Oksijen ve Kükürt Karışık Donörlü Substitue Makrosiklik (E, E)-Dioksim ve Kompleks Formasyonlarının Sentezi ve Karakterizasyonu", Y. Lisans Tezi, K. T. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 2001.
- [45]. Kruse, R. ve Breitmainer, E., Doppel-Ionophor Mit-Dihydrotetraaza [14] Annulen-und-Kronenether-Funktion, Chem. Ber., 114 (1981) 832-836.
- [46]. Gök, Y., An Improved Synthesis of 4',5'-Diaminobenzo-15-Crown-5, Org. Prep. Proc. Int., 22 (1990) 641-643.
- [47]. Gök, Y. ve Kantekin, H., A Novel vic-Dioxime with Crown Ether Moieties, Chem. Ber., 123 (1990) 1479-1480.

- [48]. Kantekin, H., Ocak, Ü. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of a Novel Macrocyclic vic-Dioxime and Some of Its Mono- and Trinuclear Complexes, Z. Anorg. Allg. Chem., 627 (2001) 1095-1102.
- [49]. Gök, Y., Kantekin, H., Alp., Özdemir, M., Synthesis and Characterization of the Free Ligand 5,6:13,14-Dibenzo-9,10-Benzo-(15-Crown)-2,3-Bis(Hydroxyimino)-7,12-Dioxa-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane and Its Mono- and Trinuclear Complexes, Z. Anorg. Allg. Chem., 621 (1995) 1237.
- [50]. Gök, Y. ve Kantekin, H., Synthesis and Characterization of Novel (E,E)-Dioxime and Its Mono- and Heterotrinnuclear Complexes., Acta. Chem. Scand., 51 (1997) 664-671.
- [51]. Schrauzer, G. N. ve Lee, L. P., Cobaloximes (II) and Vitamin B₁₂ as Oxygen Carriers Evidence for Monomeric and Dimeric Peroxides and Superoxides, J. Am. Chem. Soc., 92 (1969) 1551.
- [52]. Buschmann, H. J., The Macrocyclic and Cryptate Effect .2. Complexation of Silver (I) by Different Ligands in Methanol, Inorg. Chim. Acta, 102 (1985) 95-98.

ÖZGEÇMİŞ

12.10.1978'de Trabzonu'un Of İlçesi'ne bağlı Meyvalı Köyü'nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Of'da tamamladı. 1995-1996 Eğitim-öğretim yılında 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 1999'da bu bölümden "Kimyager" ünvanı ile mezun oldu. 12 Kasım 1999'da Rize'ye öğretmen olarak atandı. Aynı yıl 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Şubat-2001'de Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yatay geçiş yaptı.

Halen Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a devam etmektedir. Yabancı dili İngilizce'dir.

