

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

MAKROSİKLIK GRUP TAŞIYAN YENİ VİC-DİOKSİM TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KOMPLEKS FORMASYONLARININ İNCELENMESİ

139191

Fatma DİNÇ

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08.08.2003

Tezin Savunma Tarihi : 28.08.2003

139191

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Selami KARSLIOĞLU

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Halit KANTEKİN

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Lokman ALTUN

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Yusuf AYVAZ

Trabzon-2003

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖNSÖZ

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

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve teşviklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam, Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi ve Kimya Bölüm Başkan Yardımcısı Sayın Doç. Dr. Selami KARSLIOĞLU, Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi ve Kimya Bölüm Başkan Yardımcısı Sayın Doç. Dr. Halit KANTEKİN, 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.

Deneysel çalışmalarım boyunca ve tez yazımında her türlü destek ve yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Ahmet BİLGİN ve Arş. Gör. Beytullah ERTEM'e, ayrıca tez yazımındaki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Halil Zeki ŞAHİNBAŞ'a teşekkür ederim.

Tahsilim süresince desteklerini hiç eksik etmeyen ailem ve nişanlım Emrah AĞIN'a sevgi ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

Fatma DİNÇ
Trabzon, 2003

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler	2
1.2.1. Makrosiklik Bileşiğın Tanımı.....	2
1.2.2. Crown Eterler	5
1.3. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi	10
1.3.1. Siklik Polieterlerin Sentezi	10
1.3.2. Karışık Donörlü Makrosiklikler	11
1.3.2.1. Azot-Oksijen İçerenler	11
1.3.2.2. Kükürt-Azot İçerenler.....	12
1.3.2.3. Kükürt-Oksijen İçerenler	12
1.3.2.4. Azot-Kükürt-Oksijen İçerenler.....	13
1.3.3. Makrosiklik Etki	13
1.4. Moleküler Kompleksleşme.....	14
1.5. Oksimler	15
1.5.1. Oksimlerin Özellikleri	16
1.5.2. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu.....	16
1.5.3. Oksim Kompleksleri.....	19
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	26
2.1. Kullanılan Aletler	26
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	26

2.3.1.	1,2-Bis(2-hidroksietoksi)benzen Sentezi (1)	26
2.3.2.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzen Sentezi (2).....	27
2.3.3.	1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4-nitro benzen Sentezi (3).....	27
2.3.4.	1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4-nitro benzen Sentezi (4).....	28
2.3.5.	N,N-Bis[2-(2-hidroksietoksi)etil]-4-metil benzen sülfonamid Sentezi (5).....	28
2.3.6.	6 - [(4 - Metilfenil)sülfonil] - 3,9 - dioksa - 6 - aza - 1,11 - undekandiol bis(metansülfonat) Sentezi (6).....	28
2.3.7.	Benzil - 4 - [(4 - metilfenil)sülfonil] - 1,7 - dioksa -4,10-diazasiklododekan Sentezi (7).....	29
2.3.8.	4 - [(4 - metilfenil)sülfonil] - 1,7 - dioksa -4,10-diazasiklododekan Sentezi.(8).....	29
2.3.9.	Gliksim Sentezi (9).....	29
2.3.10.	Diklorantigliksim Sentezi (10)	30
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	30
2.4.1.	4-[(4-metilfenil)sülfonil]-10-[2-(4-nitro-2-{2-[10-fenilsülfonil]-1,7-dioxa-4,10-diazasiklododekan-4-il}etoksi)fenoksi)etil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekan Sentezi (11)	30
2.4.2.	3,4-Bis(2-{10-[(4-metilfenil)sülfonil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekan-4-il}etoksi)anilin-3,4-bis(2-{10-[(4-metilfenil)sülfonil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekan-4-il}etoksi)fenilamin (12)	31
2.4.3.	H ₂ L Sentezi (13)	33
2.4.4.	Cu(II)Kompleksinin Sentezi [Cu(HL) ₂], (14)	34
2.4.5.	Ni(II) Kompleksinin Sentezi [Ni(HL) ₂], (15).....	36
2.4.6.	Co(III) Kompleksinin Sentezi [Co(HL) ₂], (16)	37
3.	BULGULAR	40
4.	TARTIŞMA.....	42
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45
6.	KAYNAKLAR.....	46
	ÖZGEÇMİŞ.....	49

ÖZET

Bu çalışmada 4 - [(4 - metilfenil)sülfonil] - 1,7 - dioksa -4,10-diazasiklododekan (8) ile 1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4-nitro benzen (4)'in reaksiyonunda yeni bir mono nitro türevi olan 4-[(4-metilfenil)sülfonil]-10-[2-(4-nitro-2-{2-[10-fenilsülfonil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekan-4-il}etoksi)fenoksi)etil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekan (11) sentezlendi. (11) bileşiğinin hidrazin hidratlı ortamda Pd/C ile indirgenerek amin türevi olan 3,4-Bis(2-{10-[(4-metilfenil)sülfonil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekan-4-il}etoksi)anilin (12) elde edildi. (12) bileşiğinin diklorantiglioksim ile reaksiyonundan H₂L (13) bileşiği sentezlendi. H₂L bileşiği kullanılarak, Cu²⁺ kompleksi (14), Ni²⁺ kompleksi (15) ve Co³⁺ kompleksi (16) sentezlendi. Bu sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR ve kütle spektroskopik verileri kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Makrosiklik Ligand, *vic*-Dioksim, Heterotrinükleer Kompleks, Konak-Konuk Bileşikleri, Şelat Bileşiği.

SUMMARY

The Synthesis of New *vic*-Dioxime Derivatives Containing Macrocyclic Group and Investigation of Its Complex Formations

In this work, 4-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-10-[2-(4-nitro-2-{2-[10-phenylsulfonyl]-1,7-dioxo-4,10-diaza-cyclododecane-4-yl]etoxy}phenoxy)ethyl]-1,7-dioxo-4,10-diaza-cyclododecane (11), a new mono nitro derivative, was synthesized by the reaction of 4-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1,7-dioxo-4,10-diazacyclododecane (8) with 1,2-Bis(2-iodoetoxy)-4-nitro benzene (4). 3,4-Bis(2-{10-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1,7-dioxo-4,10-diazacyclododecane-4-yl}etoxy)aniline (12) which is the amine derivative of (11) was synthesized by the reduction of (11) in the presence of Pd/C and hydrazine hydrate. Compound H₂L (13) was synthesized by the reaction of (12) with dichloroantiglyoxime. Complexes of Cu²⁺ (14), Ni²⁺ (15) and Co³⁺ (16) was synthesized by using of (13). The structures of new compounds are identified by using elemental analysis, ¹H and ¹³C-NMR, IR and MS spectral data.

Key words: Macrocyclic Ligand, *vic*-Dioxime, Heterotrinnuclear Complex, Host-Quest Compounds, Chelat Compounds.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Bazı crown eter kavite çapları ve iyon çapları arasındaki uyum.....	5
Şekil 2.	Dibenzo-18-crown-6 sentezi.....	6
Şekil 3.	Benzo-15-crown-5 ve benzo-12-crown-4.....	7
Şekil 4.	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.....	8
Şekil 5.	Metal katyonuyla makrosiklik halkanın kompleks oluşturması (a) benzo-18-crown-6 ile bir K^+ iyonunun kompleksleşmesi (b) iki benzo-12-crown-4 ile Na^+ iyonunun meydana getirmiş olduğu sandwich tipi kompleks	9
Şekil 6.	Aromatik crown polieterlerin sentezi	10
Şekil 7.	Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	11
Şekil 8.	18 üyeli N-S karışık donörlü bir makrosiklik.....	12
Şekil 9.	18 üyeli O-S karışık donörlü bir makrosiklik.....	12
Şekil 10.	Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri.....	13
Şekil 11.	1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan	13
Şekil 12.	Arendiazonyumun [21-crown-7] kompleksi	14
Şekil 13.	syn-benzaldoksim,	15
Şekil 14.	anti-benzaldoksim.....	15
Şekil 15.	syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim	15
Şekil 16.	Dimetilglioksimin hidroklorür tuzu.....	16
Şekil 17.	Oksim grupları arasındaki denge.....	17
Şekil 18.	α - veya anti-benzildioksim.....	17
Şekil 19.	β -veya syn-benzildioksim.....	17
Şekil 20.	γ -amphi-veya syn-anti-benzildioksim	17
Şekil 21.	Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi.....	18
Şekil 22.	Oksim gruplarıyla metaller arasındaki bağlanma şekilleri	19

Şekil 23.	Oktahedral DMG Co(III) kompleksi	20
Şekil 24.	Kare düzlem DAG Co(II) kompleksi	20
Şekil 25.	TransAlkil piridino bis(dimetilglioksimato) Co(III) kompleksi.....	21
Şekil 26.	Trans-dimetilglioksimato piridino bis(dimetilglioksimato) Co(III) kompleksi	21
Şekil 27.	İç kompleks	22
Şekil 28.	Crown eter grubu içeren makrosiklik vic-dioksim kompleksi	23
Şekil 29.	Costa tipi bir kobaloksim.....	24
Şekil 30.	Co(III) Schiff bazı kompleksi.....	24
Şekil 31.	Kafes yapılı trimetrik Ni(II) kompleksi.....	25
Şekil 32 .	(11) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	31
Şekil 33.	(12) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	32
Şekil 34.	(H ₂ L) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	34
Şekil 35.	(14) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	35
Şekil 36.	(15) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	37
Şekil 37.	(16) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu	39

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	Sentezlenen yeni bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri	40
Tablo 2.	Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri.....	41
Tablo 3.	Sentezlenen Bileşiklerin Analitik ve Fiziksel Değerleri.....	41
Tablo 4.	Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri.....	41



SEMBOLLER DİZİNİ

BAW	: Bütanol, Asetik Asit, Su
BM	: Bohr Magnetonu
¹³ C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DAG	: Diaminoglioksim
DMG	: Dimetilglioksim
DMSO-d ₆	: Dötero Dimetilsülfoksit
(EI)	: Elektron İmpact
e.n	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
(FAB)	: Hızlı Atomik Bombardıman
g	: Gram
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
[M+1] ⁺	: Moleküler İyon Piki
py	: Piridin
R	: Alkil
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
Ts	: Tosil (C ₇ H ₇ SO ₂)
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 başlatılmış ve adını da bu bilim adamından almıştır. Koordinasyon kimyası son yıllarda hızlı gelişmiş olması ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi, organik ve inorganik kimya arasında bir bağ oluşturmuştur [1].

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ve bu metal iyonunun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya yüksüz grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen maddeye “kompleks” veya “koordinasyon bileşiği” denir. Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı bu yüklü veya yüksüz gruplara “ligand” denir. Yüklü gruplara CN^- , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$ gibi iyonlar, yüksüz gruplara da H_2O , NH_3 , CO , PR_3 , $NH_2CH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir. Merkez atomuna bağlanan bu ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşiğe “şelat bileşiği” veya “metal şelat”, metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlara da “şelat teşkil edici” denir [1].

Ligandların donör özellikleri koordinasyon bağı teşkilinde önemli olduğundan metal-ligand arasındaki koordinatif kovalent bağ (koordinasyon bağı) metal ve ligand özelliklerine bağlı olarak kovalent veya iyonik karaktere sahip olabilir. Bu nedenle kompleks veya koordinasyon bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren merkez atomun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve merkez atoma bağlı ligandların taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkar. Klasik kimyasal teoriler, bu bağ karakterini açıklamada güçlük çekse de her bir teori bu yapının belli bir kısmını açıklayabilir. Bunlar; Valens Bağ Teori, Kristal Alan Teori ve Molekül Orbital Teorisi’dir. Bu bileşiklerin yapılarını aydınlatmada son iki teori günümüzde daha çok kullanılmaktadır [2].

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok yerde kullanılmakta ve biyolojik yapılarda büyük bir önem taşımaktadır. Mesela, hayatın devamı için gerekli olan

hemoglobindeki hem'in prostetik grubu veya klorofil örnek olarak verilebilir [3]. Koordinasyon kimyasının vic-dioksim ve makrosiklik grubu bileşikleri günümüzde boyar maddeler ve lak sanayinde, otooksidasyon, kataliz, polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayinde, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar [4].

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu içeren makrosiklik bileşikler seçimli olarak kompleksleşirler. Kompleksleşmenin seçiciliği uygulamaları arasında, kimyasal, sensor, membran, faz transferi katalizleri gibi önemli uygulama alanları bulunmaktadır [4].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

1.2.1. Makrosiklik Bileşiğın Tanımı

Makrosiklik bileşikler olarak bilinen yapıların koordinasyon bileşikleri içinde ayrı bir önemi vardır. Doğal yolla oluşan ligand kompleksleri 50 yılı aşkın bir süreden beri bilinmesine rağmen (örneğin porfirin halkası) katyon yada anyonları bağlayabilme özelliğı gösteren sentetik makrosiklik bileşiklerin hazırlanması ve reaksiyonlarının incelenmesi çok daha yeni bir konudur. Bu konuda son otuz yıl içinde yapılan birçok çalışma vardır. En az dokuz atomdan oluşan ve bunların en az üçü donör atom özelliğı taşıyan halka yapısındaki bileşiklere "makrosiklik bileşikler" denir [4]. Makrosiklik bileşik yapıları incelendiğinde tipik olarak merkezde elektropozitif yada elektronegatif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (boşluk) ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir iskeletten oluşmaktadır [4]. Makrosiklik bileşikler birçok katyon yada anyonları bağlama sırasında çoğunlukla belli konformasyonel değışikliklere uğrarlar. Hidrofobik dış çevreleri, onların susuz çözücülerde ve membran ortamlarında iyonik maddeleri çözebilmelerine imkan sağlar [5].

Önemli makrosiklik yapılar olan polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve diğeri ilgili bileşikler çok enteresan ve çok farklı iyonik bağlanma özellikleri göstermektedirler. Özellikle polieterlerin alkali ve toprak alkali metallerine karşı kuvvetli affinite göstermesi ve biyolojik sistemlerde iyon taşınımı çalışmalarında taşıyıcı molekül modelleri olarak kullanımı ile sonuçlanan belli katyonları seçimli olarak bağlama özellikleri oldukça enteresandır [5].

Makrosiklik halkada bulunan donör atomların sert veya yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal iyonları ile tercihli etkileşmesi söz konusu olmaktadır. Genel olarak sert asitlerin sert bazlarla ve yumuşak asitlerin yumuşak bazlarla etkileşmesi söz konusu olduğunda, makrosiklik halkanın da katyonlarla etkileşmesinde bu kuralın geçerli olduğu görülür [6].

Basit çok dişli ligandlarda olduğu gibi, makrosiklik ligandlardaki donör atomları koordinasyon sayısı beş, altı ve yedi olan şelat halkalarını metal iyonuyla bağlayabilecek belli bir boşluğa sahiptirler. Makrosiklik dört donör atomu bulundurduğu zaman on iki-on yedi üyeli halkalar, beş donör atomu bulundurduğu zaman on beş- yirmi bir üyeli ve altı donör atomu bulundurduğu zaman on sekiz-yirmi beş üyeli makrosiklikler meydana gelmektedir [6].

Makrosiklik bir ligandın kavite büyüklüğü temel yapısal bir parametredir ve bu parametre büyük ölçüde siklik olmayan ligandların meydana getirdiği metal komplekslerinin özelliklerini etkilemektedir. Makrosiklik sistemler için X-Ray kırınım çalışmalarının büyük çoğunluğu daha yeni tamamlanmıştır. Böyle sistemlerdeki kavite boşluğunu etkileyen parametrelerin birçoğunu ortaya çıkarmamızı mümkün kılmıştır. Tamamıyla doyurulmuş tetraaza makrosikliklerinin bir metal iyonuyla koordinasyonu için uygun konformasyonlardaki optimum kavite boşluğu moleküler mekanizma teknikleri kullanarak hesaplanır.

1960'dan beri, diğer sentetik makrosikliklerin büyük bir çoğunluğu elde edilmiş, bu makrosiklik sistemler kimyasına karşı artan bir ilginin ortaya çıkmasına yol açmıştır. O günden beri biyolojik sistemlerdeki metal iyonlarının rolü üzerindeki ilgi artmaya başlamıştır. Böylece biyoinorganik çalışmaların birçoğu hem doğal hem de sentetik makrosiklik komplekslerini kapsamaktadır ve gelişmekte olan bu iki alan arasında köprü görevi yapan bir alan meydana çıkmıştır.

Kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası ve klorofildeki magnezyumun benzer klorin halkası, vitamin B₁₂'nin korrin halkası ile birlikte uzun yıllar boyunca çalışılmıştır. Ancak, bu bağlı sistemlerde olduğu kadar, doğada bulunan oldukça farklı siklik ligandlar vardır. Bu ikinci grubun bir örneği potasyuma karşı seçici olan nonactin antibiyotığıdır. Bu antibiyotik, hücre membranları ve suni yağ tabakaları gibi böyle yağ bariyerlerinden potasyum iyonunun geçmesini sağlar.

Biyolojiyle alakalı ilişkinin dışında, makrosiklik ligand kimyası diğer branşların birkaçıyla ilgilidir. Gerçekten, son zamanlarda diğer alanlarda yapılan araştırmalar dikkat

çekmektedir. Gelişmelerin birçoğu şu konuları etkilemektedir; Metal-iyon katalizörleri, organik sentezler, metal-iyon ayrımı ve analitik metotlar. Ayrıca, endüstriyel, medikal ve diğer uygulama alanlarının birçoğunu etkilemektedir [7].

Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin ortamda bulunan katyon ile kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci adımını teşkil eden halka kapanmasını sağlayan bu olaya “template etki” denilmektedir [8].

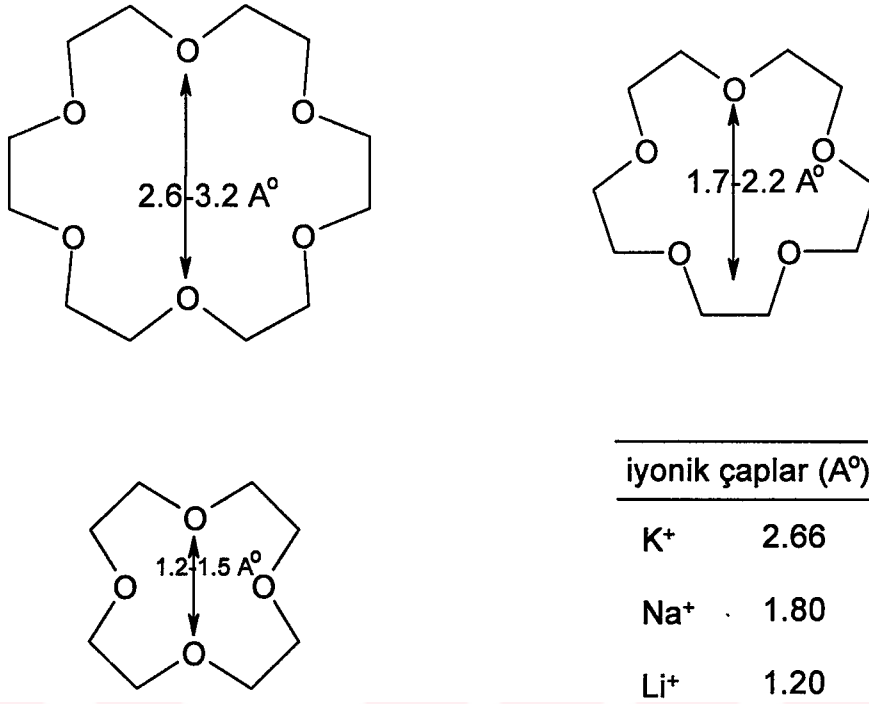
Makrosiklik bileşikler olarak, değişik sayılarda N ve S içeren yapılarda sentezlenmektedir [9]. N atomu aynı anda üç karbon atomu birden bağlayabileceğinden iki veya daha fazla halkalı bileşiklerin (kriptantlar) elde edilmesini de sağlamaktadır [9].

Heteroatom içeren makrosiklik bileşiklere donör gruplar ihtiva eden substituentlerin takılması suretiyle, hem alkali metal iyonlarıyla hem de geçiş metalleri ile kompleks yapabilen ligandların sentezleri yapılmış ve kompleksleri izole edilmiştir. Bu alandaki çalışmalarda makrosiklik bileşiklerin kendi halkaları veya bağlı oldukları aromatik halka üzerindeki donör grup bulunduran bileşikler mevcuttur [10].

Özellikle heterotrinükleer moleküller magnet olarak kullanılacakları ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [4].

Pedersen, Frensdorff ve Izatt oksijen içeren makrosiklikler kimyasını araştırdılar [11]. Çeşitli makrosiklik komplekslerin yapılarını, termodinamik özelliklerini ve katyon-makrosiklik kompleksleşme reaksiyonlarını incelediler [11]. Curtis, Bush ve Lindoy azot içeren makrosikliklerin sentezini ve başlıca ilk sıra geçiş elementleri ile komplekslerini araştırdılar [12].

Sodyum iyonunun 15-crown-5'in kavitesini doldurmak için uygun iyonik çap'a sahip olduğu ve aynı şekilde potasyum iyonunun 18-crown-6 ve lityum iyonunun da 12-crown-4 için uygun iyonik boyutlara sahip olduğu bilinmektedir [5]. Şekil 1'deki tablo bazı polieterlerin kavite çapları ve bazı alkali metal iyonlarının iyonik çapları arasındaki uyumu göstermektedir.



Şekil 1. Bazı crown eter kavite çapları ve iyon çapları arasındaki uyum

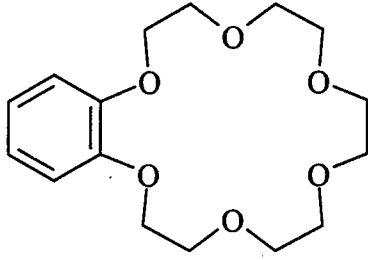
1.2.2. Crown Eterler

Crown eterlerin keşfi ilginç bir tesadüf olarak anlatılmaktadır. Charles Pedersen, Wilmington USA'da bir şirketin elastomer kimyasallar bölümünde çalışan laborant kimyacıydı. Bu tarihe kadar birçok çalışma yapmıştır. Pedersen, vanadyum ile kompleks yapan bir reaktif hazırlamıştır. Bu çalışmalardan hareketle kalsiyum iyonunun etrafını sarabilecek bir bis(fenol) bileşiğinin varlığını düşünmüş ve her iki hidroksil grubunun protonunu koparılması durumunda nötral bir kompleksin oluşumunun sağlanabileceğini ortaya koymuştur [11].

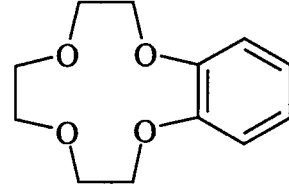
Pedersen, kateholün monotetrahidropranil kompleksini hazırlamış, iki ekivalent fonksiyonel grubun mono değişiminin zor olduğunu ve ürün içinde değişmeyen kateholün az miktarı aynen kaldığını ortaya koymuştur. O zamanlar bu alanda kullanılabilecek bazı materyaller mevcuttu. *n*-Butanol içerisinde NaOH ile muamelesi sonucu fenolün protonların koparılabilceğini ve 2,2'-dikloroetil eter ile reaksiyonunu takiben köprülü bis(fenol) bileşiğinin elde edilebileceğini belirlemiştir.

Crown eterlerin adlandırılması Pedersen tarafından yapılmış olup, adlandırmada Pedersen'in izlediği sıra şöyledir [11]

- 1) Bağlı hidrokarbon halka varsa sayısı ve türü,
- 2) Polieter halkadaki atomların sayısı,
- 3) Crown adı,
- 4) Polieter halkadaki oksijen atomlarının sayısı,



Benzo[-18-crown-6]



Benzo[-12-crown-4]

Şekil 3. Benzo-18-crown-6 ve benzo-12-crown-4

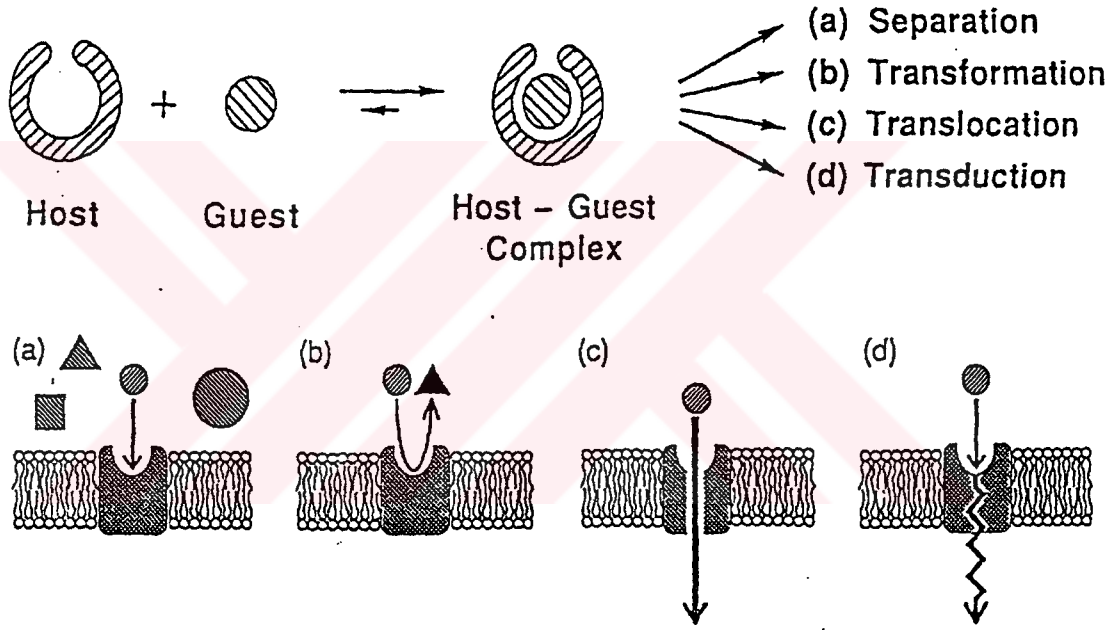
Bu bileşiklerin çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir. Böyle bileşiklerin yapısına bakıldığında hidrofil karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterdeki esnek bir çerçeveden oluştuğu görülür. İç oyukta elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlar bulunur ve pek çok anyon, katyon hatta nötral moleküllerle bağ yapmaya isteklidirler. Bu bağ oluşumu sırasında ise çeşitli konformasyonel değişimlere uğradıklarını da belirtmek gerekir [4].

Bu bileşikler her ne kadar crown eterler olarak bilinmekte ise de, aslında crown eterler bir alt bölümü oluşturmaktadırlar. Değişik hetero atomlar taşıyan tek makro halkalı bileşiklere koronandlar, yine değişik hetero atom ihtiva eden iki veya daha çok halkalı bileşiklere kriptandlar ve zincir yapısındaki koronand ve kriptand benzerlerine podandlar adı verilir. Crown eterler ise heteroatom olarak yalnızca oksijen ihtiva eden koronandlardır [7].

Crown eterler, hidrofobik dış çevreleri sayesinde, pek çok iyonik maddeyi organik çözücülerde ve membran ortamlarda çözünmüş halde tutabilirler [13]. Bu durum bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmasını sağlamıştır [14]. Bu iyonoforlar, antijen-antikor reaksiyonları,

enzimatik reaksiyonlarda da önemli rol oynamaktadır. Bu iyonofor özelliklerinin üzerine yapılan çalışmalar, suni ve biyolojik membranlarda belirli bir iyonun zar geçirgenliğini önemli derecede artırdığını ortaya çıkarmıştır [10]. İyonoforlar, kanal içi taşıma veya taşıyıcı şeklinde olabilirler [15].

Taşıyıcılar, seçtikleri iyonları bağlayarak zarın geçirgenliğini artırır. Diğer taraftan, serbest kalan iyonlar zarın içine difüzyonlanır. Sürekli taşınmanın gerçekleşmesi için işlemin tekrarlanması ve daha sonra kompleks olmayan iyonoforlar zarın orijinal tarafına geri dönmelidirler. Kanal içi taşımada ise, geçirgen zar kanallar veya delikler oluşturarak seçtikleri iyonları içlerinden difüzyonlayabilirler (Şekil-4).

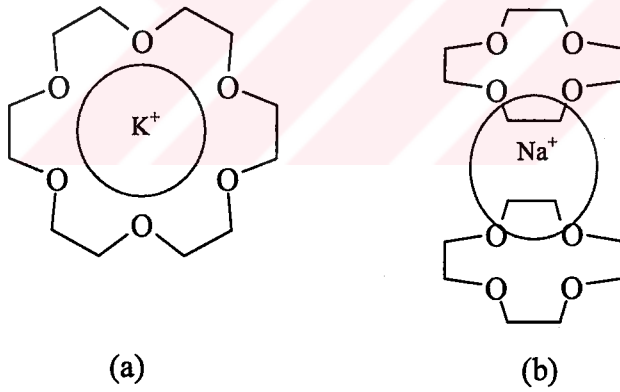


Şekil 4. Çözelti ve zar yüzeylerindeki biyolojik fonksiyonlar (a) iyonları, antijen-antikor reaksiyonlarındaki gibi ayrılmaları (b) iyonların, enzimatik reaksiyonlardaki gibi dönüşümü (c) iyonların, taşıyıcı veya kanal içi taşımaları gibi bölgesel geçişi (d) alıcı reaksiyonlardaki gibi konuklarla kompleksleşerek sinyal geçişi

Makrosiklik bileşikler amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedirler. Bu iyon-makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumu ve termodinamik kararlılığını etkileyen faktörler şunlardır [3]: 1) Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi, 2) Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı, 3) Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi, 4) İyonun ve crown eterdeki oyukun bağlı

büyüklikleri, 5) Halkadaki sterik engeller, 6) Çözücü ve iyon bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi, 7) İyonların elektriksel yükü.

Makrosiklik polieterler, esnek konformasyona sahip polidentat ligandlar olduklarından bu tür bileşiklerde metal iyonları makrosiklik oyuk içerisinde iyon-dipol ile tutulur ve bu oluşum konak-konuk bileşiklerinin oluşumuna benzer olarak gerçekleşir. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıdan oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller, ana örgü atomları ile kimyasal bağ yapmadan değişik oranlarda girebilirler. Konak ve konuk moleküllerin birbirlerine uygunluğu önemlidir. Konuk molekülün konak moleküle uygun olması halinde katyon crown eter sisteminin kavite boşluğuna Şekil 5a'da gösterildiği gibi yerleşecektir. Konuk molekülün konak molekülün kavitesinden daha büyük olması halinde farklı şekillerde kompleksleşmeler meydana gelebilir. Bunlardan biri olan sandwich yapılı kompleksleşme Şekil 5b'de gösterilmektedir. Konak-konuk bileşikleri teknolojide birçok alanda kullanılmaktadır. Mesela; ilaçların mikrokapsilasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması vb. [4].



Şekil 5. Metal katyonuyla makrosiklik halkanın kompleks oluşturması (a) benzo-18-crown-6 ile bir K^+ iyonunun kompleksleşmesi (b) iki benzo-12-crown-4 ile Na^+ iyonunun meydana getirmiş olduğu sandwich tipi kompleks

Alkali metal katyonları küresel olduğu için, donör gruplarının farklı sterik yönelmelerine uyum sağlayabilir. Bu durum geçiş metalleri için söz konusu değildir. Alkali metal katyonları için, eter oksijenleri kompleksleşmeyi destekler. Crown eterdeki oksijen yerine S ve N atomlarının girmesiyle alkali metallerine karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyetleri azalır. Oksijen yerine kükürt atomunun geçmesi halinde

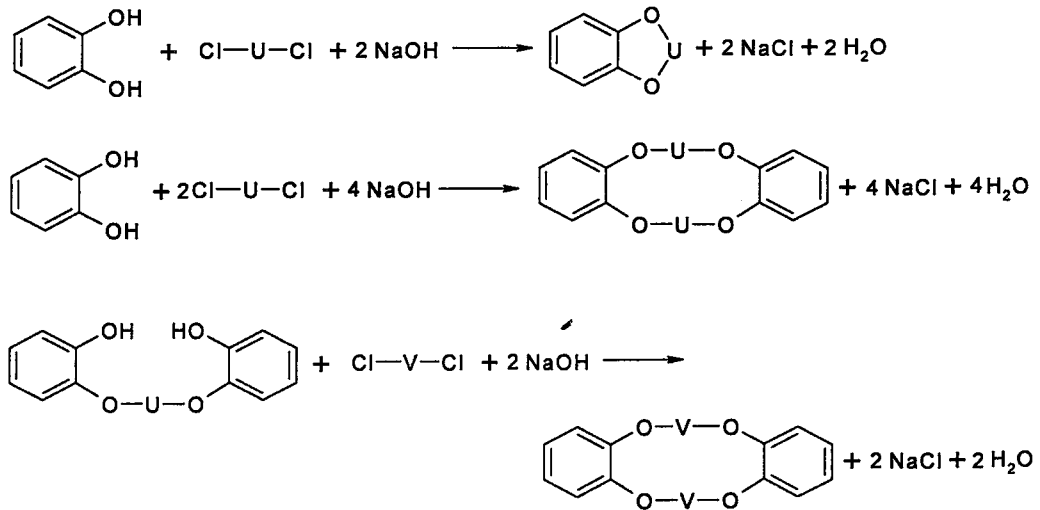
geçiş metalleriyle kompleksleşme alkali kationlarla kompleksleşmeye nazaran tercih edilir. Bağlanmadaki farklılıkların bazıları, oksijenle kükürdün yer değiştirmesinin konformasyonel etkilerinden ortaya çıkabilir. Bu komplekslerin kararlılıkları $O > NR > NH > S$ sırasına göre azalır ki bu, donör atomlarının elektronegativitelerindeki azalma yönündedir. Heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile kation arasındaki etkileşim azalır [16]. Pozitif yük yoğunluğu daha fazla olan kationlar ($Na^+ > K^+$; $Ca^{2+} > Na^+$) daha polar veya pozitif yükü daha fazla olan donör gruplar tarafından tercih edilmektedir. Konuklar vakum, ezme ve ısıtma gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler.

1.3. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

1.3.1. Siklik Polieterlerin Sentezi

İlk siklik polieter bileşiği dibenzo-18-crown-6, bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eterin hazırlanması sırasında bis(2-kloroetil)eter ve az miktarda katehol içeren 2-(o-hidroksifenoksi) tetrahidropiran'dan beklenmedik bir ürün olarak elde edilmiştir. Bunun ardından çok fazla sayıda makrosiklik polieter sentezlenmiştir [17].

Aromatik crown polieterleri basit kondenzasyon metotları ile hazırlanır. Şekil 6'da bu basit kondenzasyon metotlarını gösteren reaksiyonlarda U ve V divalent organik grupları temsil etmektedir. Bunlar genellikle $-[CH_2CH_2O]_nCH_2CH_2-$ tarzındadır.



Şekil 6. Aromatik crown polieterlerin sentezi

Bununla birlikte, siklik poliaminler çeşitli kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilirler. Siklik politiyoeterler ise önce dört dişli makrosikliklerin sentezi ve sonra halka kapanması adımı ile %38 verimle elde edilirler [17].

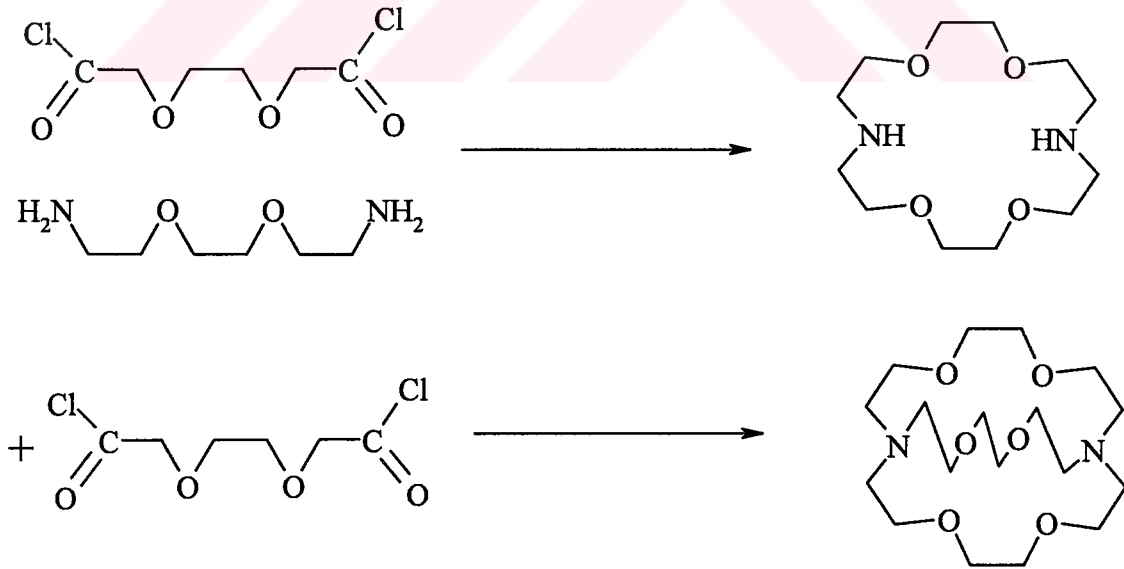
1.3.2. Karışık Donörlü Makrosiklikler

Bu makrosiklikler içerdikleri donör atomlarının türlerine göre alt sınıflara ayrılabilirler.

1.3.2.1. Azot-Oksijen İçerenler

Hem azot hem de oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir.

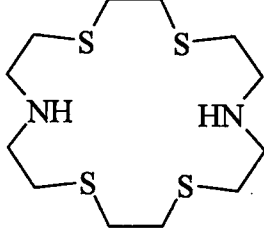
İstenen makrosiklik daimin Şekil 7'de gösterildiği gibi ilgili dioksadamin ve dikarboksilik asit diklorürden başlayarak %75 verimle kondenzasyon sonunda lityum alüminyum hidrürle indirgemek suretiyle elde edilirler [18].



Şekil 7. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez reaksiyonu

1.3.2.2. Kükürt-Azot İçerenler

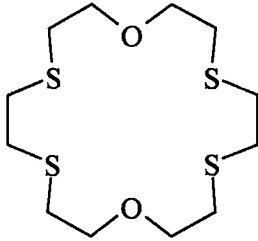
Dietrich, Lehn ve Sauvage, Şekil 7’de gösterilen yöntemi kullanmış fakat oksijenle kükürdü değiştirerek mono ve bisiklik tiya makrosiklik diamini sentezlemişlerdir. Şekil 8’de görülen bileşik %8 verimle sentezlenmiştir [19].



Şekil 8. 18 üyeli N-S karışık donörlü bir makrosiklik

1.3.2.3. Kükürt-Oksijen İçerenler

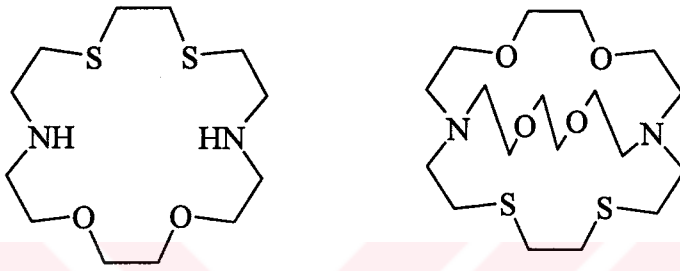
Şekil 9’da gösterilen kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklik %7 verimle 1,2-dibromoetan ile 3 oksapentan-1,5-ditiol’ün disodyum tuzunun reaksiyonu sonucu Bradshaw ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır [20]. Dann, Chniesa ve Gates tarafından buna benzer bileşikler genellikle düşük verimle geniş polimer formasyonlarının yanında elde edilmiştir [21].



Şekil 9. 18 üyeli O-S karışık donörlü bir makrosiklik

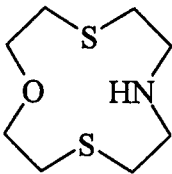
1.3.2.4. Azot-Kükürt-Oksijen İçerenler

Şekil 10'da gösterilen mono ve bisiklik makrosiklikler N, O ve S ihtiva eden makrosikliklere örnektir. İlgili ditiyadiazin ve dikarboksilik asit diklorürü ile başlanarak makrosiklik bileşikler %55 verimle elde edilirken, ilgili diasit diklorürün art arda kondenzasyonundan intermedyat diaminlerin indirgenmesi ile bisiklik makrosiklik yaklaşık %20 verimle elde edilir [19].



Şekil 10. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri

Şekil 11'de gösterilen bileşik, 3-oksapentan-1,5-ditiol'ün disodyum tuzu ile di(2-bromoetil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki reaksiyonu sonucunda hazırlanır [19].



Şekil 11. 1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan

1.3.3. Makrosiklik Etki

Siklik ligandların benzer bileşimdeki açık zincirli olanlara göre kararlılıklarında artış olduğu yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Cabinnes ve Margerum bu ekstra kararlılığa "makrosiklik etki" demiştir [22]. Makrosiklik tetraamin bileşikleri üzerine yapılan

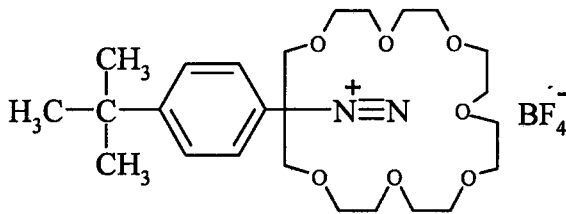
çalışmalarda Cu^{2+} için çok dişli amin komplekslerinden 10 kat daha fazla makrosiklik etki görüldüğüne dikkat çekmişlerdir. Makrosiklik etki için ne entalpik ne de entropik bir orijin belirleme çalışmaları başarılı olmuştur.

1.4. Moleküler Kompleksleşme

Tiyöürenin crown eterler tarafından kompleksleştirildiği Pedersen tarafından belirlenmiştir. Katı halde moleküler oyuklara tiyöürenin yerleşmesi çok enteresandır. Makrosiklik kimyada, çok iyi açıklanabilen iki tür kompleksleşme çok iyi bilinir ki, bunlar çözelti fazında ve katı fazda oluşan makrosiklik kompleksleşmelerdir. Bu kompleksleşme sırasında aynı zamanda çözücü molekülleri de makrosiklik oyuğa yerleşebilir [23].

Bu konuda en son örnek (18-crown-6)'nın asetonitril kompleksidir. 1970'li yıllarda yine (18-crown-6)'nın nitrobenzen, malononitril vb. moleküllerle oluşturduğu çok sayıda katı kompleksi incelenmiştir. Bu tür kompleksler çeşitli stokiometrilere bulunabilirler. Örneğin (18-crown-6)'nın asetonitrille oluşturduğu makrosiklik kompleks NMR verileriyle açıklandığı gibi 2:3'den 3:1'e değişen farklı stokiometrilere olduğu belirlenmiştir. Bu tür kompleksler Weber ve çalışma arkadaşları tarafından yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bautsch ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada diazonyumun crown eter oyugu içerisinde yerleşmesi ile kompleks formu oluşturduğu açıklanmıştır.

Kinetik çalışmalar (21-crown-7)'nin (18-crown-6)'dan daha uygun kompleksleştirici olduğunu açıklamaktadır. Bu konuda ilginç bir örnek olan arendiazonyumun katyonik kompleksinin yapısı spektroskopik veriler ve kütle spektrometresi ile açıklanmıştır [24].

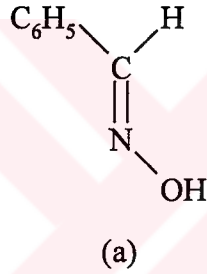


Şekil 12. Arendiazonyumun [21-crown-7] kompleksi

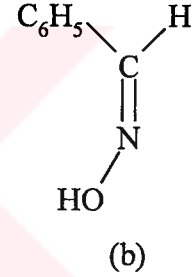
1.5. Oksimler

Oksimler, aldehit ve keto gruplarının oksijeni ile =N-OH grubunun yer değiştirmesiyle oluşurlar. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Bu gruptaki azot atomu, zayıf bazik ve hidroksil grubu ise orta derecede asidik karakterdedir.

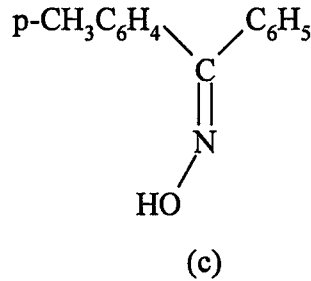
Oksim kimyasında syn- ve anti- terimleri cis- ve trans- terimlerinin yerine kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde syn- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters tarafta bulunduğunda konfigürasyon anti- formundadır. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan substituentlerin yerine göre seçilir. Şekil 15’de p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim gösterilmiştir.



Şekil 13. syn-benzaldoksim,



Şekil 14. anti-benzaldoksim,

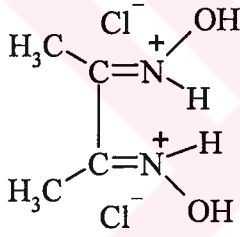


Şekil 15. syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim

1.5.1. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz orta derecede eriyen katı maddeler olup, suda bir dereceye kadar çözünürler. Oksimler içinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucudur [25]. Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden sulu NaOH'te çözünürler ve CO₂ ile çökerler. α-Dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. Glioksimde pK_b=10.7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler.

Oksimler, çifte bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterirler. Hidroksil aminden 10 kat daha az baziktir. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 16'da DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" gösterilmektedir.



Şekil 16. Dimetilglioksimin hidroklorür tuzu

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

1.5.2. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

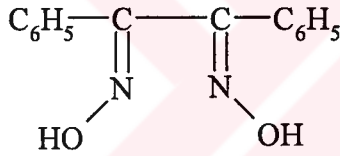
Oksimler Şekil 17'de görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



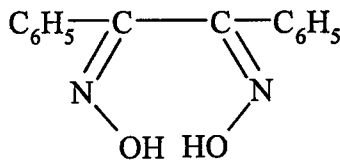
Şekil 17. Oksim grupları arasındaki denge

O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan nötron difraksiyon çalışması Şekil 17/B'nin lehine gerçekleşmiştir.

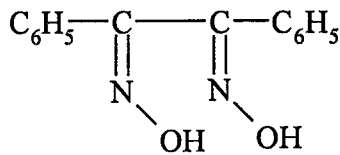
Oksim molekülleri katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerin izomerisi ilk olarak Werner tarafından tanımlanmıştır [25]. Oksimler çifte bağın etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterirler. Monoksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır [26]. Benzildioksim'in stereoizomerlerinin bu özelliği aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 18. α - veya anti-benzildioksim (e.n: 237⁰C)



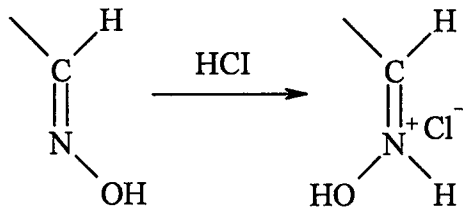
Şekil 19. β -veya syn-benzildioksim (e.n: 206⁰C)



Şekil 20. 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. Böylece 2,2'- pridiloksimlerin çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır [25].

Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bu izomerlerin çoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0.5-5 kcal/mol arasında değişir. İzomerizasyon ısıları arasındaki fark, geometrik yapılarına bağlı olarak değişir. Geometrik izomeriye sahip oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel yöntemlerin gelişmesinden önce ketoksimlerin teşhisi yalnızca Beckman çevrilmesiyle yapılabiliyordu. Bu teşhisin geçerli olmasının sebebi, reaksiyon mekanizması hakkında sahip olunan bilgilerin yeterli olmamasındandı. Bu bilgilerin yetersiz oluşu uzun süre yanlış kabullere yol açmıştır. Bundan dolayı ketoksim konfigürasyonları yanlış aydınlatılmıştır. Reaksiyon mekanizmaları hakkında ilk ciddi çalışma, 1921'de Meisenheimer tarafından yapılmıştır [25]. Syn- ve amphi- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar. Bu durum şekil 21'de gösterilmektedir.

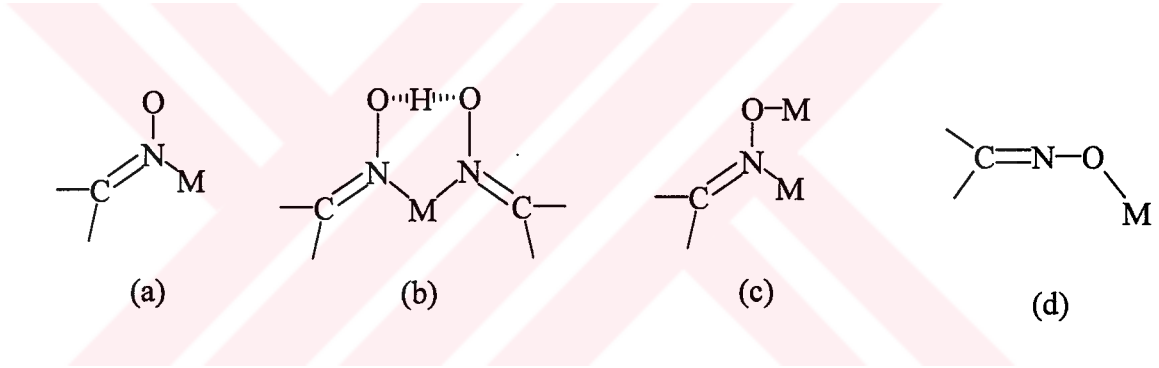


Şekil 21. Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi

1.5.3. Oksim Kompleksleri

α -Dioksimlerin çeşitli metal iyonlarıyla vermiş oldukları bileşiklerle ilgili oldukça fazla çalışma 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. Bu tür bağlanmalarda sırasıyla tekli veya çift koordinasyonlu yapılar oluşur. Şekil 22’de gösterilen yapılara bir oksim grubunun farklı şekillerdeki koordinasyonu ile varılır [27].



Şekil 22. Oksim gruplarıyla metaller arasındaki bağlanma şekilleri

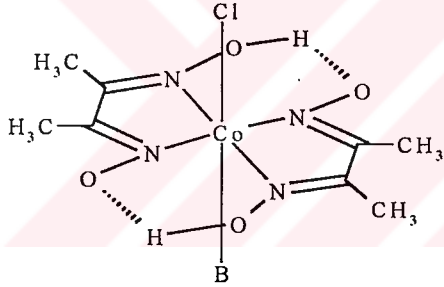
Bu yapısal türler arasında (a) ve (b) türleri oldukça yaygın olup, (c) yapısı daha çok polinükleer kompleks yapılarda görülür. Halbuki, (d) türü bağlanma yalnızca birkaç tür komplekste görülür. Oksim grubunun koordinasyon şekli büyük ölçüde ligand molekülünün içerdiği diğer gruplara bağlıdır [3].

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 23 ve 24’de gösterilmektedir.

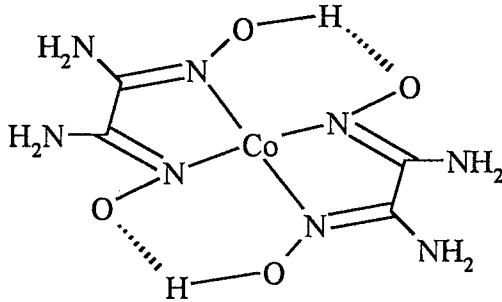
Bu tür kompleksler arasındaki fark yalnızca yapı bakımından değil, önemlisi kararlılık bakımından ileri gelir. DMG’nin kobalt kompleksi “Kobaloksim” adı altında

vitamin-B₁₂ ve koenzimlerin bir kimyasal modeli olacak özellikler göstererek biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında kullanılmıştır. Kare düzlem yapıdaki DAG'nin Co(II) kompleksleri Şekil 23'de 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 metil grubu yerine, iki amino grubunun girmesiyle oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal azotu arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelir. Aksiyal konumlardaki alkil veya aril ve bir baz içeren oktahedral Co(III) kompleksi Şekil 25'de gösterilmektedir.

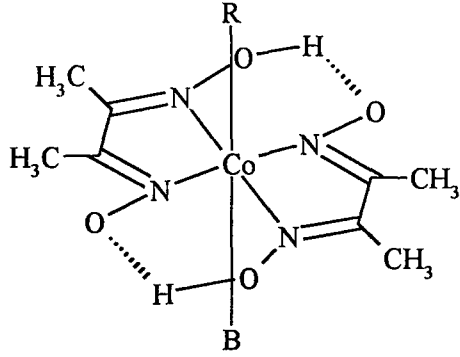
Bunun sonucu olarak, DAG üzerinde yapılan X-ışını ve fotoelektron spektroskopisi çalışmaları, oksim azotu ile amin azotu arasındaki bağ enerjilerinde bir fark olduğunu göstermiştir [27].



Şekil 23. Oktahedral DMG Co(III) kompleksi



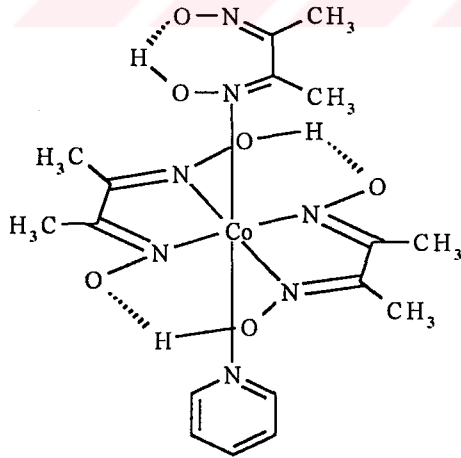
Şekil 24. Kare düzlem DAG Co(II) kompleksi



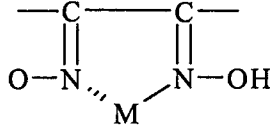
B: Lewis bazı, Piridin, Trifenilfosfin vb.
R: Alkil veya Aril

Şekil 25. TransAlkil piridino bis(dimetilgliksimato) 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 26'da gösterilmektedir.



Şekil 26. Trans-dimetilgliksimato piridino bis(dimetilgliksimato) Co(III) kompleksi



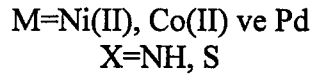
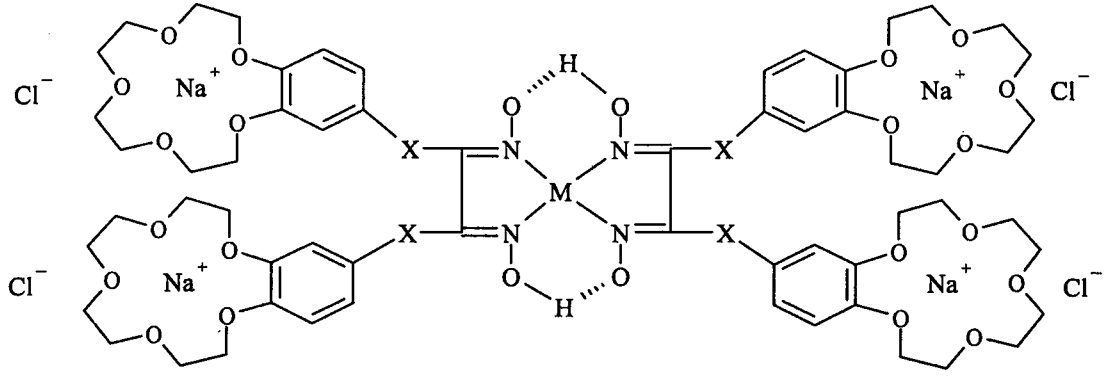
Şekil 27. İç kompleks

Oksimler iç kompleksler oluşturduklarından, $M(\text{oksim})_2X_2$ tipindeki koordinasyon bileşiklerini oluştururlar. DMG takdirinde 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 bu yüzyılın başından beri büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni (II)'nin DMG ile kantitatif tayini bu ilginin en önemli nedeni olmuştur. vic-Dioksimler, Ni (II) ile farklı konfigürasyonlarda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler [2]. 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 vardır [29].

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

20 yıllık kısa bir geçmişi olmakla beraber, makrosiklik eterler son yıllarda üzerine 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 [30]. Oluşan crown eter grubu içeren makrosiklik vic-dioksim kompleksi Şekil 28'de gösterilmiştir.

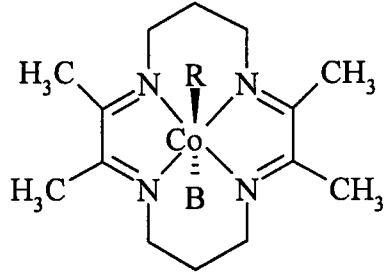


Şekil 28. Crown eter grubu içeren makrosiklik vic-dioksime kompleksi

vic-Dioksime geçiş metalleri ile her zaman metal : ligand oranı (1:2) olacak şekilde kompleksler oluşturmayabilirler. Bazen iyon çapı büyük olan geçiş metalleri ile (1:1)'lik bazen de (2:2)'lik kompleksler meydana getirirler. Şekil 28'da verilen crown eter grubu içeren vic-dioksime komplekslerinde metal : ligand oranı (1:2)'dir.

Sadece B₁₂ vitamini ve metilkobalamin doğada bilinen ilk organometalik bileşikleridir. Bu bileşikler, uygun enzim sistemleri ile birlikte biyolojik öneme sahip özel bir sınıfın reaksiyonlarının katalizlenmesinde aracı olarak görev almaktadırlar [30]. İlk elektrokimyasal çalışmalar esas olarak, B₁₂ vitamini koenzimi ve diğer alkil kobalaminler, hidroksi kobalaminler, sülfito kobalaminler ve B₁₂ vitaminin elektrokimyası polarografik teknikle çalışılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar B₁₂ vitamini türlerinin elektrokimyasal reaksiyonlardaki aksiyal ligandlaşmada, elektron transferi ve değişimleri arasındaki etkileşimden 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. Kobaloksime ve Costa-tipi modeller, B₁₂ vitamini kimyası alanına ve genelde anorganik kimyaya zengin katkılar yapmıştır. Şekil 29'da Costa-tipi bir kobaloksime gösterilmektedir [31].

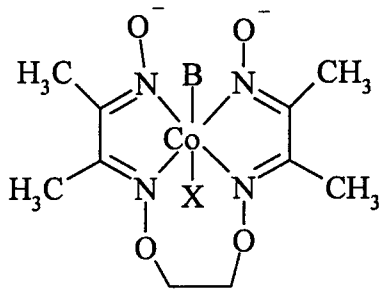


R: Alkil, B: Baz

Şekil 29. 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 [32].

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 tür kompleksler enzimatik reaksiyonlarda koronoid 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 30'da gösterilmiştir.

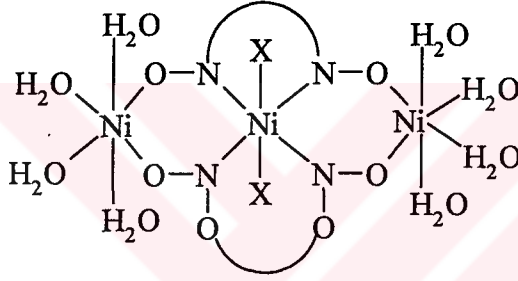


R: İmidazol, X:SCN

Şekil 30. Co(III) Schiff bazı kompleksi

C.B.Singh ve çalışma arkadaşları, $\text{Ni}(\text{AADO})_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formülündeki kafes yapısındaki trinükleer Ni (II) kompleksini sentezlemişlerdir. Burada ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^- veya NO_3^- ; AADO=asetilasetondioksim anyonu), asetilasetondioksimin Ni (II) asetat veya onun yerine kullanılabilecek 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 $e_g(d_x^2-y^2$ ve $d_z^2)$ ve merkez Ni iyonunun $b_{1g}(d_x^2-y^2)$ ve $b_{2g}(d_{xy})$ elektronlarına sahip olduğunu ve ferromagnetik özellik gösterdiğini belirtir. Ferromagnetik özellik gösteren kafes yapılu trinükleer Ni (II) kompleksi Şekil 31'de gösterilmektedir.



Şekil 31. Kafes yapılu trimetrik Ni(II) 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)

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez için kullanılan kimyasal maddeler : 2-kloroetanol, magnezyum sülfat, kloroform, piridin, benzen, %37'lik hidroklorik asit, metanol, glasiyal asetik asit, %70'lik nitrik asit, sodyum bikarbonat, kuru aseton, potasyum karbonat, diklorometan, kuru dimetilformamid, etil asetat, dietileter, izopropil eter, glioksal, sodyum karbonat, hidroksilamin hidroklorür, potasyum permanganat, sodyum iyodür, petrol eteri, Pd/C (aktif kömür), hidrazin hidrat, *n*-butanol, bakır(II) klorür dihidrat, potasyum hidroksit, difosfor pentaoksit, nikel(II) klorür hegzahidrat, kobalt(II) klorür hegzahidrat.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 1,2-Bis(2-Hidroksietoksi)benzen sentezi (1)

Bir litrelik üç boyunlu bir balona 500 mL etil alkol konulur ve Schlenk sisteminde degaz edilerek azot gazı ile doyurulur. Azot atmosferi altında iken katehol (55 g, 0.5 mmol) ilave edilir ve 50 °C'lik yağ banyosunda geri soğutucu altında karıştırılarak çözülür. Bu çözeltiye sodyum hidroksit (50.5 g, 1.26 mmol) ilave edilir. Sodyum hidroksitin çözünmesini kolaylaştırmak için reaksiyon karışımına 20 mL saf su ilave edilir ve çözünme tamamlanıncaya kadar karıştırılır. Çözünme tamamlandıktan sonra degaz

edilerek tekrar azot gazı ile doyurulan reaksiyon çözeltisine 2-kloroetanol (96 g, 1.2 mol) 80 mL bir damlatma hunisi yardımıyla 15 dakika zarfında damla damla ilave edilir. Damlatma esnasında beyaz renkli bir çökelek oluşur. Damlatma işleminden sonra yağ banyosunun sıcaklığı 80 °C'ye ayarlanır ve riflaks başlar. Bu çözelti 20 saat riflaks edildikten sonra soğutulur ve oluşan tuzlar mavi banttardan süzülerek uzaklaştırılır. Süzüntü kuruluğa kadar uzaklaştırılır. Ele geçen yağimsı bakiye 1.5 L kloroformda çözülür, 100 mL %10'luk NaOH çözeltisi ve bunu takiben iki kez 400 mL'lik porsiyonlar halinde saf su ile yıkanır. Kloroform fazı MgSO₄ ile kurutulur. Kloroformun evaporatörde uzaklaştırılması ile beyaz kristalimsi madde elde edilir. E.n: 78-80 °C. Verim: 64 g (%75). Gerekirse ürün benzen/petrol eteri karışımı ile kristallendirilir [34].

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

Bir litrelik üç boyunlu bir balona 1,2-bis(2-hidroksietoksi)benzen (31 g, 0.16 mol), 28 mL piridin (26.9 g, 0.34 mol) ve 142 mL benzen konulur. Yağ banyosunda 86 °C'ye ısıtılan karışım, karıştırılarak tamamen çözülür. Bu esnada riflaks başlar. Riflaks olmakta olan reaksiyon çözeltisine 24.6 mL tiyonil klorür (40.5 g, 0.34 mol), bir damlatma hunisi yardımıyla üç saatte damla damla ilave edilir. Damlatmanın devam ettiği sırada bir bulanıklık ve bunu takiben tuz şeklinde bir çökeltinin oluştuğu gözlenir. Reaksiyon karışımı, ilave işleminden sonra 18 saat riflaks edilir. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına 3.55 mL %37'lik HCl'in 14.2 mL saf sudaki çözeltisi 15 dakikada damla damla ilave edilir. Bu işlem sonunda oluşan çökelek kaybolur ve altta koyu kırmızı, üstte açık sarı olmak üzere iki faz meydana gelir. Üstteki açık sarı benzen fazı bir balona alınır. Evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırılır. Ele geçen yarı katı madde metanolde yeniden kristallendirilir. E.n: 63-64 °C. Verim: 30 g (%82) [35].

2.3.3. 1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4-nitro benzen Sentezi (3)

1,2-Bis(2-kloroetoksi)benzenin (47 g, 0.2 mol) 750 mL kloroform ve 650 mL glasiyal asetik asit içindeki çözeltisine 200 mL %70'lik nitrik asit yaklaşık 1.5 saatte oda sıcaklığında damla damla ilave edilir. Karışım 24 saat aynı sıcaklıkta karıştırılır. Daha sonra çözelti sodyum bikarbonat veya sodyum hidroksit ile nötrleştirilir. Kloroform fazı ayrılır ve MgSO₄ üzerinden kurutulur. E.n: 89-90 °C. Verim: 33 g (%84) [36].

2.3.4. 1,2-Bis(2-iyodoetoksi)-4-nitro benzen Sentezi (4)

1,2-Bis(2-kloroetoksi)-4-nitro benzenin (13.3 g, 47.5 mmol) 300 mL kuru asetondeki çözeltisine kuru sodyum iyodür (57 g, 0.38 mol) ilave edilerek sistem 2-3 kez degaz edilir. Daha sonra sıcaklık 75 °C'ye çıkartılarak 55 saat kaynatılır. Bu süre sonunda sıcaklık oda sıcaklığına getirilerek, karışım mavi banttandır süzülür. Süzüntü kuruluğa kadar vakumda uçurulur. Geriye kalan kısım 300 mL kloroform ve 100 mL saf su ilave edilerek yarım saat oda sıcaklığında karıştırılır. Karışım bir ayırma hunisine alınarak organik kısım alınır. Daha sonra MgSO₄ üzerinden kurutulur. Kloroform vakumda uçurulur. Geriye kalan kısma 15-20 mL metanol ilave edilerek süzülür. Gerekirse metanolden yeniden kristallendirilir. E.n: 83-85 °C. Verim: 21.5 g (%98) [36].

2.3.5. N,N-Bis[2-(2-hidroksietoksi)etil]-4-metil benzen sülfonamid Sentezi (5)

p-Toluensülfonamid (34.2 g, 0.2 mol), 2-(2-kloroetoksi)etanol (64.5 g, 0.52 mol) ve kuru potasyum karbonatın (138.2 g, 1.0 mol) 500 mL kuru DMF'deki karışımı dört gün hızlı bir şekilde karıştırılarak riflaks edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzülür ve çökelek 2x100 mL diklorometan ile yıkanır. Çözücü vakumda uçurulur ve kalıntı (72 g) kolon kromatografisi ile (silikajel, etilasetat) saflaştırılır. 54g (%77) verimle renksiz yağ halinde istenilen madde elde edilir. $n_D^{20} = 1,5219$ [37].

2.3.6. 6 - [(4 - Metilfenil)sülfonil] - 3,9 - dioksa - 6 - aza - 1,11 - undekandiol bis(metansülfonat) Sentezi (6)

Metan sülfonil klorür (13.74 g, 0.12 mol) 30 dakika içerisinde N,N-bis(2-(2-hidroksietoksi)etil)-4-metil benzen sülfonamidin (18.7 g, 0.054 mol) 80 mL piridindeki çözeltisine ilave edilir ve sıcaklık 0 °C'de tutulur. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 2 saat daha karıştırılır ve bir gece buzdolabında (-18 °C'de) bekletilir. Karışım 200 g buz ve %37'lik 100 mL HCl çözeltisine dökülür. Diklorometan 3x80 mL ile ekstrakte edilir. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulur ve çözücü vakumda kuruluğa kadar uzaklaştırılır. %96 verimle 26.2 g viskoz madde elde edilir [37].

2.3.7. Benzil – 4 - [(4 - metilfenil)sülfonil] - 1,7 – dioksa -4,10-diazasiklododekan Sentezi (7)

6 - [(4 - Metilfenil)sülfonil] - 3,9 – dioksa – 6 – aza - 1,11 - undekandiol bis(metansülfonat) (63.4 g, 0.126 mmol), benzilamin (13.5 g, 0.126 mmol) ve kuru sodyum karbonatın (40.1 g, 0.378 mol) 1200 mL kuru asetonitrildeki çözeltisi 40 saat hızlı bir şekilde karıştırılarak kaynatılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzülür ve katı kısım 2x100 mL diklorometan ile yıkanır. Birleştirilen süzüntülerin çözücüsü kuruluğa kadar vakumda uçurulur. Geriye kalan yağimsı kısma 100 mL etilalkol ilave edilerek oda sıcaklığında karıştırılır. Beyaz renkli ürün 34 g elde edilir. Diklorometan:n-hekzan karışımından yeniden kristallendirilir. %51 verimle 26.9 g ürün elde edilir. E.n: 92-95 °C [37].

2.3.8. 4 - [(4 - metilfenil)sülfonil] - 1,7 – dioksa -4,10-diazasiklododekan Sentezi (8)

NaOH'in (13.7 g, 0.342 mol) 30 mL saf sudaki çözeltisi, 4-karbetoksi-10-[(4-metilfenil)sülfonil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekanın (13.7 g, 0.0342 mol) 150 mL etil alkoldeki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karıştırılarak 3 gün reflaks edilir. Çözücü vakumda uzaklaştırılır ve kalıntıya 100 mL saf su ilave edilir. Bu karışım 0 °C'ye soğutulur ve şiddetli şekilde karıştırılarak derişik %37'lik HCl ile yavaş yavaş pH<1'in altına getirilir. Sulu faz 2.80 mL dietileter ile ekstrakte edilir. Daha sonra geriye kalan sulu faz %30'luk sulu sodyum hidroksit ile bazikleştirilir ve 3x100 mL diklorometan ile ekstrakte edilir. Diklorometan çözeltisi MgSO₄ üzerinden kurutulur, çözücü vakumda uçurulur ve 11.3 g katı ürün elde edilir. Daha sonra izopropileter ile muamele edilerek %89 verimle 10.05 g ürün elde edilir. E.n: 108-110 °C [37].

2.3.9. Gliksim Sentezi [9]

Hidroksilamin hidroklorür (24 g, 0.345 mol) minimum miktarda suda çözülür ve toz haline getirilmiş sodyum karbonat (18g, 0.155 mol) bu çözelti üzerine kısım kısım ilave edilerek nötrleştirilir. Daha sonra gaz çıkışı sona erinceye kadar oda sıcaklığında karıştırılır ve -10 °C'ye soğutulmuş gliksal (28 mL) üzerine 5-6 saatte damla damla ilave edilir. İlave edildiği anda bir bulanma gözlenir ve reaksiyon bitiminde beyaz çökelek

oluşur. Daha sonra 5 saat karıştırılır. Cam krozeden süzülür. Çökelek etanolde kristallendirilir. Verim 16 g. E.n: 170-171 °C [38].

2.3.10. Diklorantiglioksim Sentezi (10)

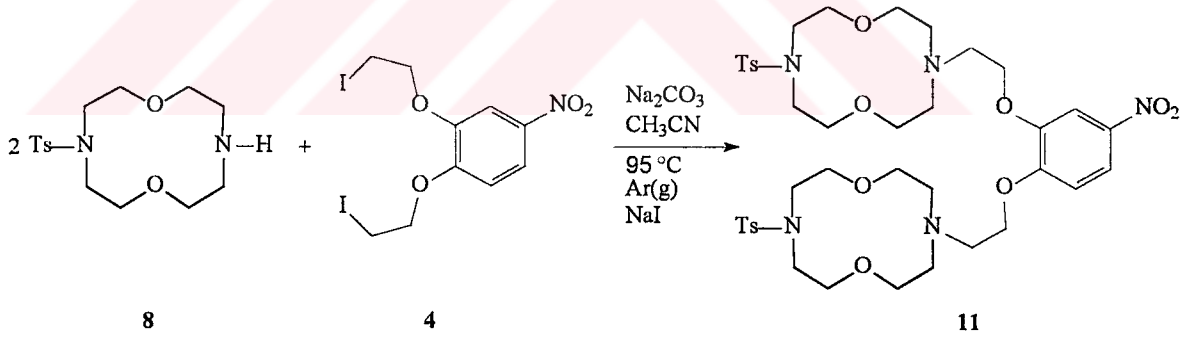
Glioksim (10g, 0.114 mol) 200 mL saf su ile bir erlende karıştırılarak süspansiyon haline getirilir. Bunun üzerine 50 mL (%37'lik) hidroklorik asit ilave edilip tamamen çözünmesi sağlanır. Eğer çözünmüyorsa hafifçe ısıtılır. Daha sonra oda sıcaklığına getirilip, yağmurlama yıkama şişesine konulur. Şişe 15 dakika kadar buz banyosuna konulup sistem hazırlanır. Hidroklorik asit $KMnO_4$ üzerine damlatılır. Önce hızlı 2 saat sonra yavaş kuru Cl_2 gazı geçirilir. 4-5 saat sonra sistem çıkarılır. Maddenin olduğu şişe alınıp su trompu ile gaz çıkışı yerinden yavaş yavaş hava emilir. Sonra krozeden hemen plastik kaba alınır, kurutulur. Verim 7.5 g. E.n: 218 °C [38].

2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-[(4-metilfenil)sülfonil]-10-[2-(4-nitro-2-{2-[10-fenilsülfonil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekan-4-il]etoksi}fenoksi)etil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekan (11)

300 mL'lik üç boyunlu bir balona (8) maddesinden (2.5 g, 7.62 mmol), kuru ince toz haline getirilmiş Na_2CO_3 (4.04 g, 3.81 mmol), kuru NaI (0.572 g, 3.81 mmol) ve 70 mL kuru asetonitril ilave edilir. Sistem birkaç kez degaz edildikten sonra 30 dakika 45 °C'de karıştırılır. Daha sonra (4) maddesinden (1.764 g, 3.81 mmol) ilave edilip sistem tekrar birkaç kez degaz edilir. Daha sonra 95 °C'de Ar(g) atmosferinde riflaks edilir. Reaksiyon başlangıcından 1.5-2 saat sonra reaksiyon karışımının rengi limonata rengine döner. Bu şekilde 7 gün 95 °C'de Ar(g) atmosferinde riflaks edilir. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup süzülür. Çöken tuz metilen klorürle yıkanır. Elde edilen çözelti evapore edilir. Böylece açık sarı renkte katı-yağ karışımı bir madde elde edilir. Bu madde minimum diklorometanda çözülür ve silikajelle doldurulmuş bir kolona yüklenip kloroform:petrol eteri:metanol (7:2:1) çözeltisi ile saflaştırılır. Gelen ikinci fraksiyon toplanır, çözücü vakumda uzaklaştırılır. Ortama 10-15 mL metanol ilave edilir ve yarım saat karıştırılır. Oluşan açık sarı kristaller süzülür ve kurutulur. E.n = 190-192 °C'dir. Verim 2.92 g (%89).

- Elementel Analiz : C₄₀H₅₇N₅O₁₂S₂
- Hesaplanan (%) : C: 55.62; H: 6.60; N: 8.11
- Bulunan (%) : C: 55.25; H: 6.47 ; N: 8.22
- IR (KBr tabletleri, cm⁻¹) : 3087-3027 (Ar-H), 2919-2851 (C-H), 1597 (SO₂C₆H₄CH₃), 1587-1338 (NO₂), 1514-1453 (Ar-C=C), 1275-1229 (Ar-O-C), 1160-1019 (CH₂-O-CH₂) cm⁻¹.
- ¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) : 8.01 (d, 1H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H), 7.32 (d, 1H, Ar-H), 7.61 (d, 4H, Ar-H), 6.90 (d, 4H, Ar-H), 4.52-4.40 (m, 4H, Ar-O-CH₂), 4.13-3.95 (m, 4H, -CH₂N), 3.76-3.52 (m, 16H, CH₂CH₂OCH₂CH₂), 3.18-2.80 (m, 16H, CH₂N), 2.36 (s, 6H, Ar-CH₃) ppm.
- ¹³C-NMR (CDCl₃)δ(ppm) : 154.05, 148.12, 143.29, 141.25, 135.67, 129.68, 127.2, 117.93, 111.12, 107.72, 70.25, 69.75, 56.08, 55.06, 50.63, 21.5 ppm.
- MS (m/z) (FAB) : 863 [M]⁺



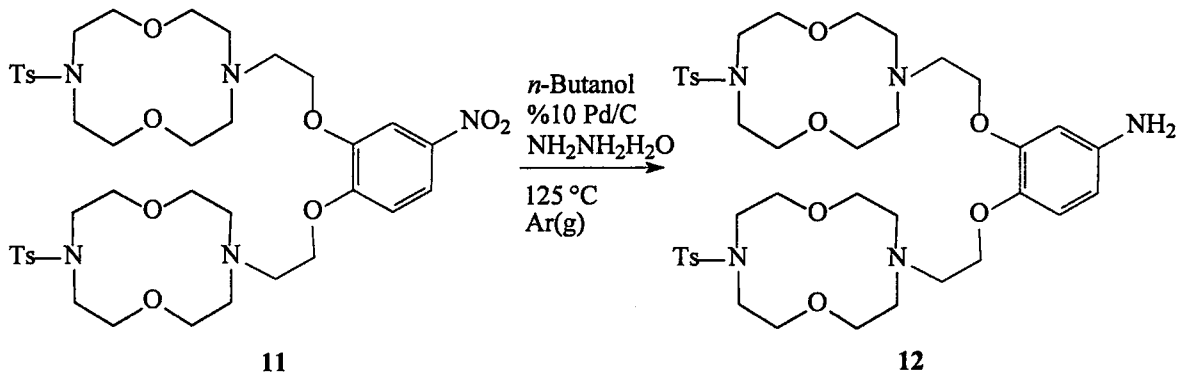
Şekil 32. (11) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.2. 3,4-Bis(2-{10-[(4-metilfenil)sülfonil]-1,7-dioksa-4,10-diazasiklododekan-4-il}etoksi)anilin Sentezi (12)

(11) maddesi (2.92 g, 3.38 mmol) 120 mL *n*-butanolde 60 °C'ye ısıtılarak çözülür. Daha sonra ortamdaki Ar(g) geçirilerek bu çözeltiye 0.417 g Pd/C (%10'luk) ilave edilir ve sıcaklık 125 °C'ye çıkartılarak kaynatılır. Kaynayan bu çözeltiye yarım saatte 5.96 mL hidrazin hidrat (%100'lük) damla damla ilave edilir. Damlatma sırasında sarı köpükler

oluşur. Reaksiyon aynı sıcaklıkta 14 saat devam ettirilir. Reaksiyon sonunda köpükler beyazlaşır. Bu çözelti sıcakken selitten hızlı bir şekilde süzülür ve az miktarda sıcak *n*-butanol ile kalıntı birkaç kez yıkanır. Daha sonra *n*-butanol düşük basınçta uçurulur. Geriye kalan kısma eter ilave edilerek içerisine Ar(g) basılır ve karanlıkta bekletilir. Aksi takdirde aminli bileşik derhal bozunmaktadır. Çok az miktarda ürün izole edilerek IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elemental analiz ve kütle spektrumları alınmıştır. Diğer kısımlar daha fazla izole edilmeksizin aynen bir sonraki reaksiyonda kullanılmıştır. E.n: 128-131 °C. Verim 2.32 g (%84).

Elementel Analiz	: C ₄₀ H ₅₉ N ₅ O ₁₀ S ₂
Hesaplanan (%)	: C: 57.62; H: 7.08; N: 8.40
Bulunan (%)	: C: 57.40; H: 6.98 ; N: 8.57
IR (KBr tabletleri, cm ⁻¹)	: 3439-3362 (NH ₂) 3060-3032 (Ar-H), 2924-2856 (C-H), 1621 (NH ₂ -bükülme), 1597 (Tosil), 1511-1448 (Ar-C=C), 1303-1225 (Ar-O-C), 1159-1019 (CH ₂ -O-CH ₂) cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃) δ	: 6.95 (d, 1H, Ar-CH-C-O), 6.72 (s, 1H, Ar-N-CH-C-O), 6.35 (d, 1H, Ar-NH ₂ -C-CH), 7.58 (d, 4H, Ar-SO ₂ -C-CH), 6.76 (d, 4H, H ₃ C-AR-CH), 4.57 (br, s, 2H, NH ₂), 4.48-4.36 (m, 4H, Ar-O-CH ₂), 4.01-3.87 (m, 16H, CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂), 3.72-3.46 (m, 4H, -CH ₂ N), 3.15-2.72 (m, 16H, CH ₂ N), 2.34 (s, 6H, Ar-CH ₃) ppm.
¹³ C-NMR (CDCl ₃)δ	: 146.12, 143.36, 141.03, 138.11, 135.72, 129.65, 127.10, 108.22, 102.50, 70.27, 69.70, 67.45, 56.08, 55.04, 50.59, 21.5 ppm.
MS (m/z) (FAB)	: 833 [M] ⁺

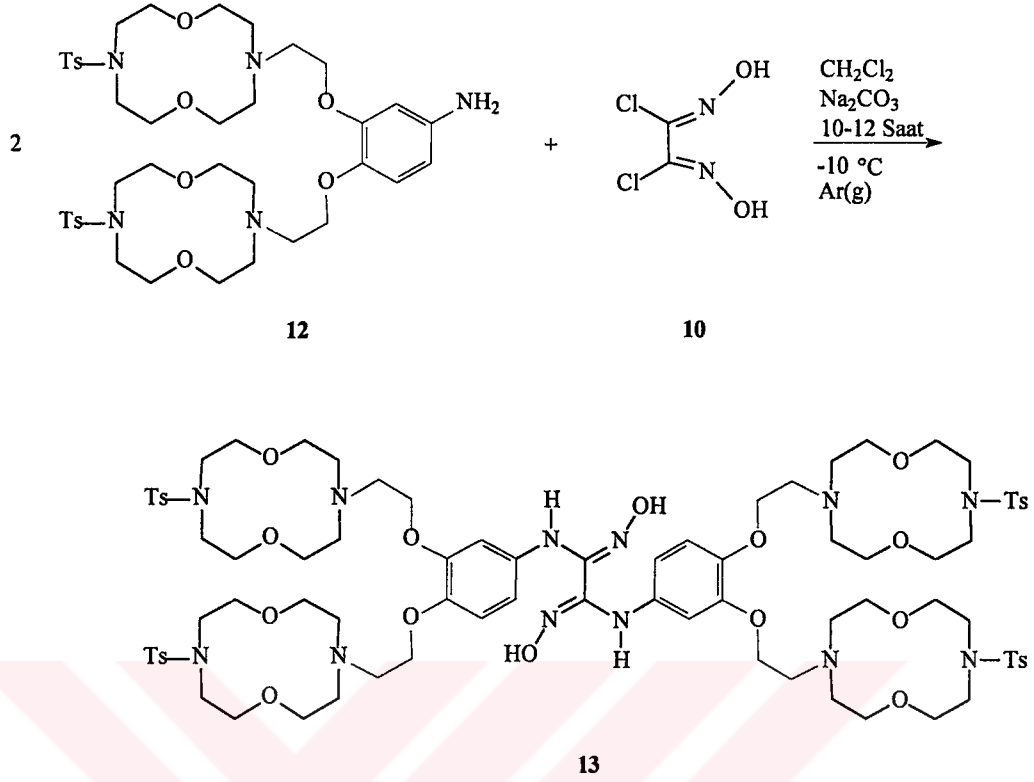


Şekil 33. (12) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.3. H₂L Sentezi (13)

-10 °C'ye kadar soğutulmuş bir kriyostat hücresine (12) bileşiği (2.36 g, 2.8 mmol) 200 mL diklorometanda çözülerek aktarılır. Diklorantiglioksim (223 mg, 1.4 mmol) 25 mL diklorometanda süspansiyon haline getirilerek bir ayırma hunisine aktarılır ve ayırma hunisi -5 °C'ye soğutulur. 0.5 M 25 mL Na₂CO₃ -5 °C'ye soğutulurak ayırma hunisine ilave edilir. Çok çabuk bir şekilde çalkalama yapıp ayırma hunisinin alt kısmında oluşan saydam renkteki siyanojen di-N-oksit derhal -10 °C'deki kriyostat hücresindeki reaksiyon karışımına aktarılır. Ayırma hunisinde kalan sarı-turuncu renkli kısma yine -5 °C'ye soğutulmuş 25 mL diklorometan ilave edilip çabucak çalkalanır ve oluşan siyanojen di-N-oksit derhal kriyostat hücresine aktarılır. -10 °C'de Ar(g) atmosferinde reaksiyon 10-12 saat devam eder. Reaksiyon süresi tamamlanınca kriyostat hücresinin içeriği bir balona aktarılıp evapore edilip diklorometan tamamen çekilir. Geriye kalan yarı katı ürün diklorometan-etil alkol (1:9) karışımından kristallendirilir. Böylece şampanya rengi kristaller elde edilir. E.n: 154-156 °C (bozunma). Verim: 1.54 g (%62).

Elementel Analiz	: C ₈₂ H ₁₁₈ N ₁₂ O ₂₂ S ₄
Hesaplanan (%)	: C: 56.23; H: 6.74; N: 9.60
Bulunan (%)	: C: 56.09; H: 6.52 ; N: 9.76
IR (KBr tabletleri, cm ⁻¹)	: 3350 (N-H), 3230 (O-H), 3082-3042 (Ar-H), 2922-2868 (C-H), 1640 (C=N), 1611 (NH), 1596 (Tos), 1514-1448 (Ar-C=C), 1289-1228 (Ar-O-C), 1160-1020 (CH ₂ -O-CH ₂), 942 (N-O)
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 10.20 (s, 2H, OH), 7.86 (s, 2H, NH), 7.60 (d, 8H, Ar-SO ₂ -C-CH), 6.78 (d, 8H, H ₃ C-Ar-CH), 6.92 (d, 2H, Ar-CH-C-O), 6.49 (s, 2H, Ar-N-CH-C-O), 6.25 (d, 2H, Ar-NH-C-CH), 4.45-4.34 (m, 8H, Ar-O-CH ₂), 3.98-3.82 (m, 32H, CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂), 3.69-3.42 (m, 8H, -CH ₂ N), 3.14-2.71 (m, 32H, CH ₂ N), 2.35 (s, 12H, Ar-CH ₃) ppm.
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 154.09, 148.17, 145.02, 143.25, 141.30, 135.69, 129.68, 127.15, 117.95, 111.12, 107.80, 70.29, 69.77, 67.53, 56.10, 55.04, 50.61, 21.5 ppm.
MS (m/z) (FAB)	: 1750 [M] ⁺



Şekil 34. (H₂L) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

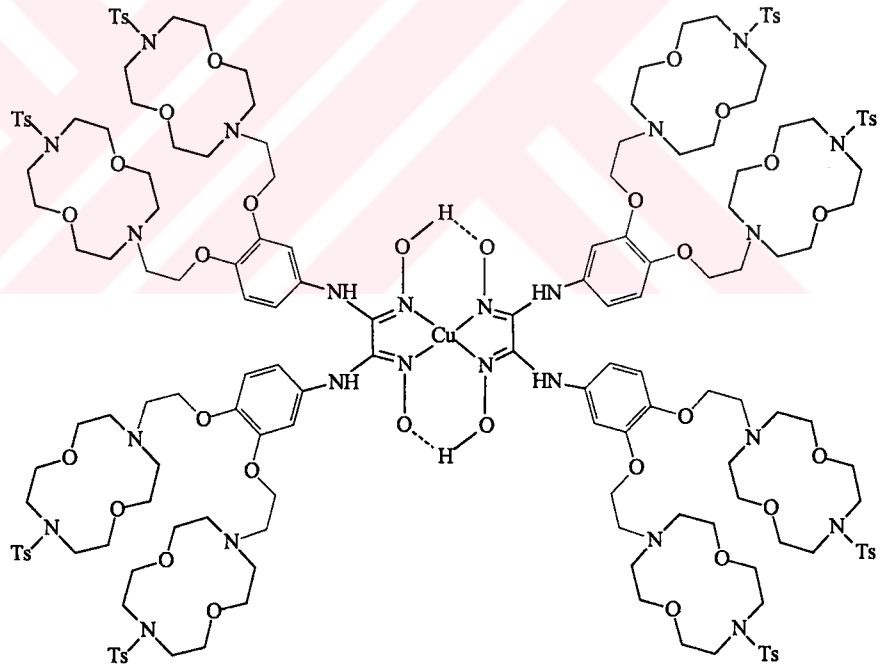
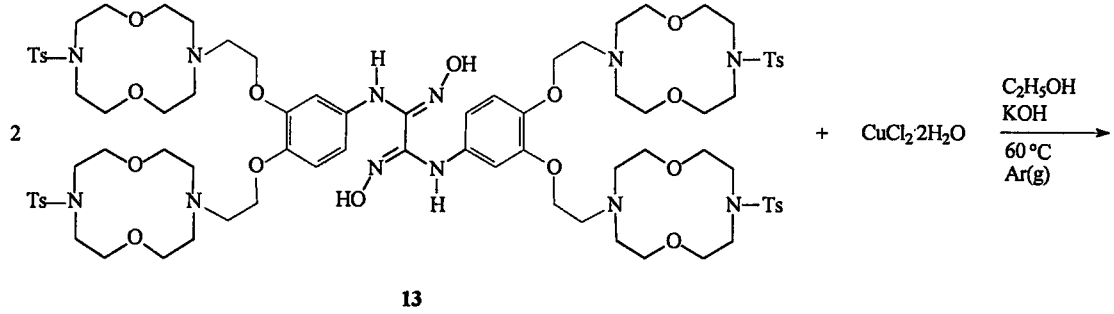
2.4.4. Cu(II) Kompleksinin Sentezi [Cu(HL)₂], (14)

H₂L (175 mg, 1 mmol)'nin 25 mL etil alkolde 60 °C'de çözülür. Bu çözeltiye CuCl₂·2H₂O'nun (9 mg, 0.05 mmol) 5 mL etil alkoldeki sıcak çözeltisi ilave edilir. Bu esnada renk siyaha döner ve pH = 2.38'e kadar düşer. Daha sonra 0.1 N KOH (etil alkolde) çözeltisiyle pH = 5-6'ya kadar çıkarılır ve 2 saat 60 °C'de ısıtılır. Daha sonra su banyosu üzerinde olgunlaştırılır ve süzülür. Oluşan kristaller etil alkol, saf su ve dietil eterle birkaç kez yıkanır. P₂O₅ yanında vakumda kurutulur. Verim: 136 mg (%76). E.n: >300 °C.

Elementel Analiz	: C ₁₆₄ H ₂₃₄ N ₂₄ O ₄₄ S ₈
Hesaplanan (%)	: C: 55.26; H: 6.27; N: 9.43; Cu: 1.78
Bulunan (%)	: C: 55.19; H: 6.13 ; N: 9.56; Cu: 1.63

IR (KBr tabletleri, cm^{-1}) : 3389 (N-H), 3054-3021 (Ar-H), 2920-2881 (C-H), 1733 (O-H \cdots O) 1624 (C=N), 1598 (Tosil), 1508-1446 (Ar-C=C), 1303-1220 (Ar-O-C), 1160-1020 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), 941 (N-O)

MS (m/z) (FAB) : 3561 $[\text{M}+1]^+$



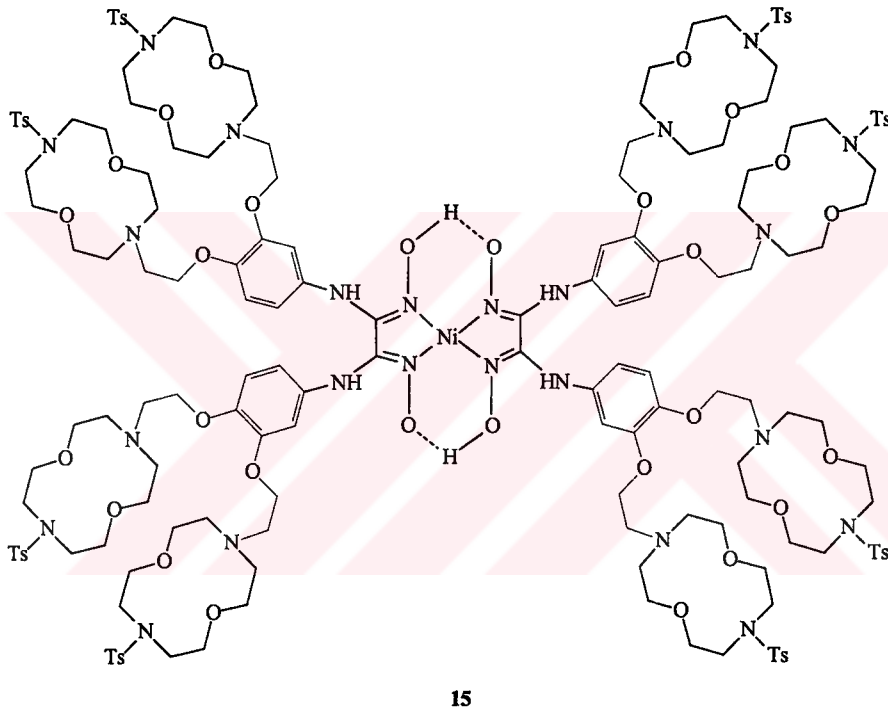
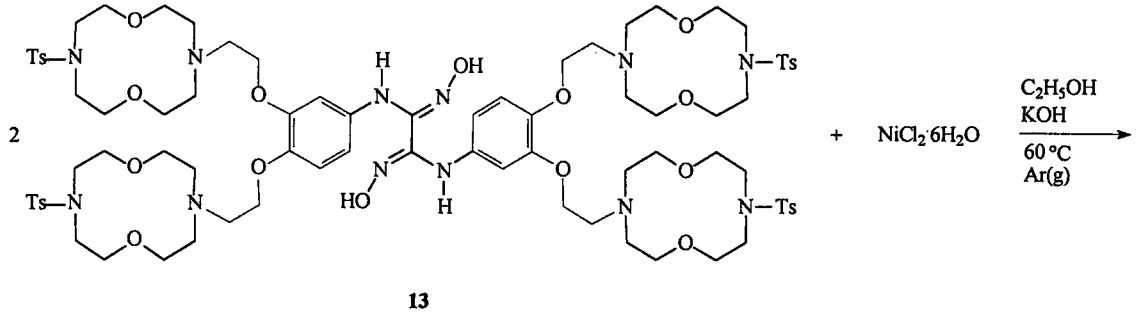
14

Şekil 35. (14) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.5. Ni(II) Kompleksinin Sentezi [Ni(HL)₂], (15)

H₂L (175 mg, 1 mmol)'nin 25 mL etil alkolde 60 °C'de çözülür. Bu çözeltiliye NiCl₂.6H₂O'nun (12 mg, 0.05 mmol) 5 mL etil alkoldeki sıcak çözeltisi ilave edilir. Bu esnada renk koyu kırmızıya döner ve pH = 2.42'ye kadar düşer. Daha sonra alkollü 0.1 N KOH çözeltisiyle pH = 4.5-5'e kadar çıkarılır ve 2 saat 60 °C'de ısıtılır. Daha sonra su banyosu üzerinde 4 saat olgunlaştırılır ve süzülür. Oluşan kristaller etil alkol, saf su ve dietil eterle birkaç kez yıkanır. P₂O₅ yanında vakumda kurutulur. Verim: 146 mg (%82). E.n: >300 °C.

Elementel Analiz	: C ₁₆₄ H ₂₃₄ N ₂₄ O ₄₄ S ₈ Ni
Hesaplanan (%)	: C: 55.34; H: 6.58; N: 9.45; Ni: 1.64
Bulunan (%)	: C: 55.13; H: 6.35; N: 9.54; Ni: 1.58
IR (KBr tabletleri, cm ⁻¹)	: 3392 (N-H), 3060-3018 (Ar-H), 2923-2865 (C-H), 1718 (O-H...O), 1627 (C=N), 1618 (NH), 1597 (Tosil), 1506-1449 (Ar-C=C), 1286-1220 (Ar-O-C), 1159-1020 (CH ₂ -O-CH ₂), 946 (N-O)
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 16.80 (s, 2H, O-H...O), 7.98 (br, s, 4H, NH), 7.58 (d, 16H, Ar-SO ₂ -C-CH), 6.73 (d, 16H, H ₃ C-Ar-CH), 6.88 (d, 4H, Ar-CH-C-O), 6.43 (s, 4H, Ar-N-CH-C-O), 6.21 (d, 4H, Ar-NH-C-CH), 4.40-4.32 (m, 16H, Ar-O-CH ₂), 3.92-3.78 (m, 64H, CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂), 3.67-3.39 (m, 16H, -CH ₂ N), 3.09-2.63 (m, 64H, CH ₂ N), 2.37 (s, 24H, Ar-CH ₃) ppm.
MS (m/z) (FAB)	: 3556 [M+1] ⁺



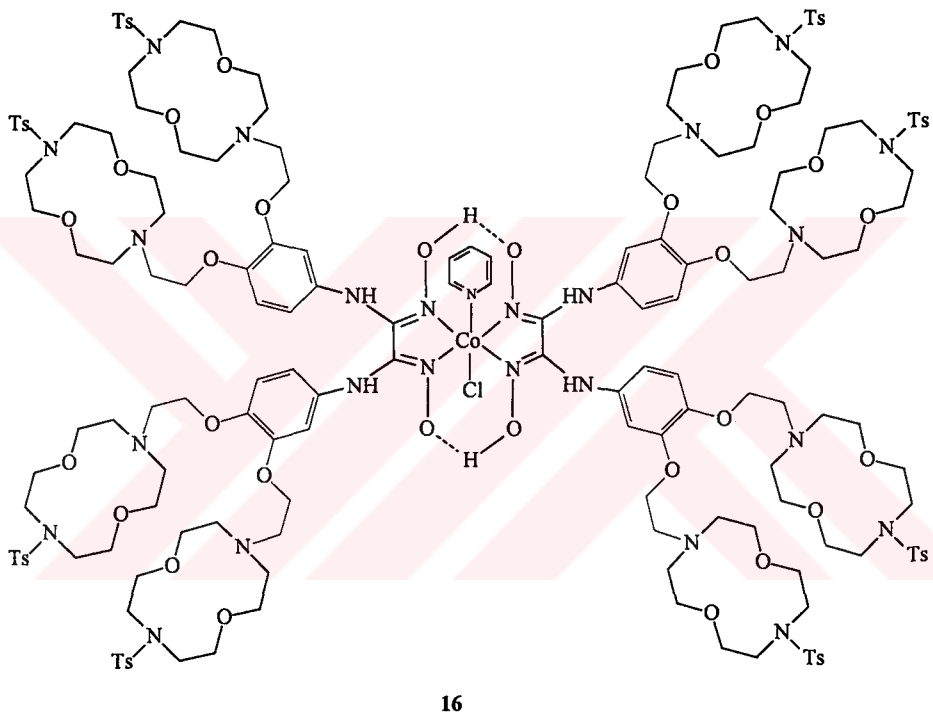
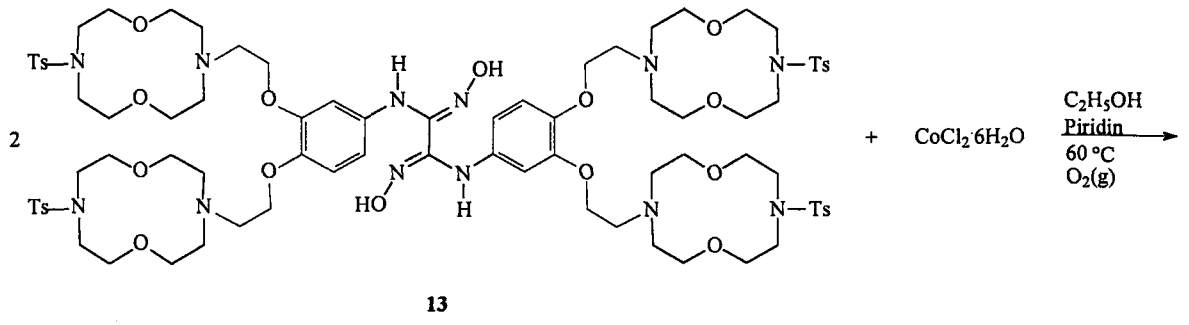
Şekil 36. (15) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.6. Co(III) Kompleksinin Sentezi [Co(HL)₂PyCl], (16)

H₂L (350 mg, 2 mmol)'nin 75 mL etil alkolde 60 °C'de çözülür. Bu çözeltinin içinden hava geçirilmeye başlanır ve CoCl₂·6H₂O'nun (24 mg, 0.1 mmol) 10 mL etil alkoldeki sıcak çözeltisi ilave edilir. Yarım saat sonra bu çözeltiliye 0.01 mL piridin (0.01 g, 0.1 mmol) 5 mL etil alkoldeki çözeltisi ilave edilir. Daha sonra 4-5 saat hava geçirilerek ısıtılır. Çözelti hacmi ¼'üne düşürüldükten sonra süzülür. Kristaller etil alkol, saf su ve

dietil eterle birkaç kez yıkanır. P₂O₅ yanında vakumda kurutulur. Verim: 206 mg (%56).
E.n: >300 °C.

Elementel Analiz	: C ₁₆₉ H ₂₃₉ N ₂₅ O ₄₄ S ₈ CoCl
Hesaplanan (%)	: C: 55.24; H: 6.51; N: 9.53; Co: 1.59
Bulunan (%)	: C: 55.17; H: 6.38; N: 9.47; Co: 1.50
IR (KBr tabletleri, cm ⁻¹)	: 3325 (N-H), 3070 (py-H), 3063-3025 (Ar-H), 2924-2870 (C-H), 1722 (O-H...O), 1621 (C=N), 1597 (Tosil), 1601 (py-C=N), 1549-1510 (Ar-C=C), 1286-1226 (Ar-O-C), 1159-1020 (CH ₂ -O-CH ₂), 942.5 (N-O)
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 16.85 (s, 2H, O-H...O), 8.02 (br, s, 4H, NH), 7.71 (d, 2H, py-H), 7.50 (t, 2H, py-H), 6.84 (t, 1H, py-H), 7.60 (d, 16H, Ar-SO ₂ -C-CH), 6.79 (d, 16H, H ₃ C-Ar-CH), 6.84 (d, 4H, Ar-CH-C-O), 6.42 (s, 4H, Ar-N-CH-C-O), 6.21 (d, 4H, Ar-NH-C-CH), 4.42-4.31 (m, 16H, Ar-O-CH ₂), 3.94-3.76 (m, 64H, CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂), 3.65-3.37 (m, 16H, -CH ₂ N), 3.11-2.65 (m, 64H, CH ₂ N), 2.35 (s, 24H, Ar-CH ₃) ppm.
MS (m/z) (FAB)	: 3671 [M+1] ⁺



Şekil 37. (16) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında altı orijinal bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve elementel analiz verilerine göre aydınlatılmıştır. Bileşiklerin infrared spektrumu alınırken sodyum klorür diski ve potasyum bromür kullanılmıştır. ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆ kullanılmıştır.

Tez çalışmasında sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarını aydınlatılmasında kullanılan analitik ve spektral değerler tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen Orijinal Bileşiklerin ¹H-NMR Spektral Değerleri

Bileşik	O-H	O-H...O	H- Aromatik	-CH ₂ -O- CH ₂ -	N-H	NH ₂
(11)	-	-	8.01-7.84-7.32-7.61- 6.90(H)	3.76- 3.52(16H)	-	-
(12)	-	-	6.95-6.72-6.35-7.58- 6.76(H)	4.01- 3.87(16H)	-	4.57(2H)
(13)	10.20(2H)	-	7.60(8H), 6.78(8H), 6.92(2H), 6.49 (2H), 6.25(2H)	3.98- 3.82(32H)	7.86(2H)	-
(14)	-	-	-	-	-	-
(15)	-	16.80(2H)	7.58(8H), 6.73(8H), 6.88(2H), 6.43(2H), 6.21(2H)	3.92- 3.78(32H)	7.84(2H)	-
(16)	-	16.85(2H)	7.60(8H), 6.79(8H), 6.84(2H), 6.42(2H), 6.21(2H)	3.94- 3.76(32H)	7.87(2H)	-

Tablo 2. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) (%)			
	C	H	N	M
(11)	55.62 (55.25)	6.60 (6.47)	8.11 (8.22)	-
(12)	57.62 (57.40)	7.08 (6.98)	8.40 (8.57)	-
(13)	56.23 (56.09)	6.74 (6.52)	9.60 (9.76)	-
(14)	55.26 (55.09)	6.27 (6.13)	9.43 (9.56)	1.78 (1.63)
(15)	55.34 (55.13)	6.58 (6.35)	9.45 (9.54)	1.64 (1.58)
(16)	55.24 (55.09)	6.51 (6.38)	9.53 (9.65)	1.59 (1.47)

Tablo 3. Sentezlenen Bileşiklerin Analitik ve Fiziksel Değerleri

Bileşik	Renk	E.n (°C)	Verim (%)	M ⁺
(11)	Cıvıv sarısı	190-192 C	%89	863 ^b
(12)	Beyaz	128-131 C	%84	833 ^b
(13)	Şampanya rengi	154-156 C	%62	1750 ^b
(14)	Siyah	>300 C	%76	3561 ^c
(15)	Koyu kırmızı	>300 C	%82	3556 ^b
(16)	Kahverengi	>300 C	%56	3671 ^c

^aBozunma; ^b[M]⁺, ^c[M+1]⁺.

Tablo 4. Sentezlenen Bileşiklerin IR Spektrum Değerleri (KBr, cm⁻¹)

Bileşik	v (O-H)	v (N-H)	v (O-H...O)	v (C=N)	v (CH ₂ -O-)	v (N-O)
(11)	-	-	-	-	1160-1019	1587-1338
(12)	-	1621	-	-	1159-1019	-
(13)	3230	3350	-	1640	1160-1020	942
(14)	-	3389	1733	1624	1160-1020	941
(15)	-	3352	1718	1627	1159-1020	946
(16)	-	3325	1722	1621	1159-1020	943

4. TARTIŞMA

Yapılan çalışmalar kısmında sentezi verilen mono nitrolu makrosiklik türevi (11) bileşiği, (8) ve (4) bileşiğinin Na_2CO_3 ve NaI varlığında asetonitrilli ortamda reaksiyonundan sentezlenip, kolon kromatografisi ve kristallendirme işlemlerinden sonra oldukça yüksek verimle (%89) elde edildi (E.n.=190-192 °C). Bu bileşiğin yapısı IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen (11) bileşiğinin IR spektrumunda, (8) bileşiğinin 3337 cm^{-1} deki N-H titreşimine ait pikin ve diiyodür türevi (4)'nin 532 cm^{-1} C-I bağına ait titreşim frekansının kaybolması hedeflenen makrosiklik (11) oluşumunu desteklemektedir. Yine NO_2 grubuna ait titreşimin 1587 cm^{-1} ve 1338 cm^{-1} 'de ortaya çıkması bu bileşiğin oluşumuna atfedilebilir. (11) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda, (8) bileşiğinin N-H protonuna ait 2.65 ppm 'deki singlet pik kaybolmuştur. Hedeflenen (11) bileşiğinin aromatik protonlarının 8.01 (d, 1H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H), 7.32 (d, 1H, Ar-H), 7.61 (d, 4H, Ar-H), 6.90 (d, 4H, Ar-H) ppm 'lerde ve alifatik protonlarının 4.52 - 4.40 (m, 4H, Ar-O- CH_2), 4.13 - 3.95 (m, 4H, - CH_2N), 3.76 - 3.52 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.18 - 2.80 (m, 16H, CH_2N), 2.36 (s, 6H, Ar- CH_3) ppm 'de ortaya çıkması katılma reaksiyonunun vuku bulunduğunu göstermektedir. Yapıya ait daha detaylı bilgi ^{13}C -NMR spektrumundan elde edildi. Aromatik karbonlar sırasıyla 154.05 , 148.12 , 143.29 , 141.25 , 135.67 , 129.68 , 127.2 , 117.93 , 111.12 , 107.72 ppm 'lerde ve alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri ise 70.25 , 69.75 , 56.08 , 55.06 , 50.63 ve 21.50 ppm 'lerde gözlemlendi. Bunlara ilave olarak (11) bileşiğinin kütle (FAB) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 863\text{ [M]}^+$ olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları da hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Mono nitro makrosiklik türevinin (11) amin türevine (12) indirgenmesi sıcak *n*-butanolü ortamda %10' luk Pd/C ve %100' lük hidrazin hidrat kullanılarak gerçekleştirildi [39]. Çünkü diğer yöntemlere göre bu yöntemle daha saf ve daha yüksek verimle ürün elde edilmektedir [39]. Bu bileşiğin (12) IR spektrumunda 3439 - 3362 cm^{-1} 'de simetrik ve asimetrik piklerin gözlenmesi NH_2 grubunun oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 1621 cm^{-1} de gözlenen pik NH_2 grubunun bükülme titreşimine ait olması indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiğini gösterir. Bu bileşiğin (12) ^1H -NMR spektrumunda 4.57 (br, s, 2H, NH_2) ppm 'de D_2O ile yer değiştirilebilen protonların gözlenmesi ve aromatik protonların daha yüksek alanda gözlenmesi [6.95 (d, 1H, Ar-CH-C-O), 6.72 (s, 1H, Ar-N-CH-C-O), 6.35 (d, 1H, Ar- NH_2 -C-CH), 7.58 (d, 4H, Ar- SO_2 -C-CH), 6.76 (d, 4H, H_3C -AR-CH)]

reaksiyonun oluştuğuna atfedilebilir. Diğer gruplara ait kimyasal kayma değerleri başlangıç mono nitro makrosiklik türevine (11) benzemekle birlikte az da olsa kimyasal kaymalar gözlenmiştir. Mono amino makrosiklik türevinin (12) ^{13}C -NMR spektrumu da bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Öte yandan, bu bileşiğe ait elementel analiz sonucu ve kütle (FAB) spektrumu $m/z = 833 [\text{M}]^+$ de yapıyı desteklemektedir.

Yeni *vic*-dioksim (H_2L), mono amino makrosiklik türevi (12) ile siyonojen-di-N-oksit'in reaksiyonundan sentezlenmiştir. H_2L 'nin ^1H -NMR spektrumunda döteryumla yer değiştirebilen hidroksiimino ($\text{N}=\text{OH}$) ve NH protonları sırası ile $\delta = 10.20$ ve $\delta = 7.86$ ppm'lerde birer singlet olarak gözlenmiştir. Hidroksiimino protonlarına ait olan singlet kimyasal kaymalar, oksim gruplarının (E, E) yapısında olduğunu gösterir. Diaminoglioksim'in yapısının ^1H -NMR ve X-ışını yapısal analizleri yardımıyla simetrik s-trans formda olduğu saptandı [40]. H_2L için de aynı yapı önerilebilir. Aromatik ve metilenik protonlara ait kimyasal kayma değerleri başlangıç bileşiği aromatik aminniklere (12) çok benzerdir. ^{13}C -NMR spektroskopisi *vic*-dioksimlerin konformasyonunu aydınlatmak için çok yararlı bir yöntemdir. Aşağı alanda $\delta = 145.02$ ppm'de gözlenen singlet hidroksiimino karbon atomlarına ait olmalıdır. Oksim karbon atomlarına ait tek bir rezonansın görülmesi yapının (E, E)-dioksim formunda olduğunu ifade etmektedir [41]. Ligandın (13) IR spektrumunda N-H, O-H, C=N ve N-O gerilme frekansları sırasıyla 3350, 3230, 1640 ve 942 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. Gerek C=N ve gerekse O-H gerilme titreşimine ait değerler s-trans formundaki oksim bileşiklerine ait verilerle uyum göstermektedir [42]. Bu verilere ilaveten ligandın (13) FAB kütle spektrumu $m/z = 1750 [\text{M}]^+$ de ortaya çıkması yapının teklif edildiği tarzda olduğunu göstermektedir. Elementel analiz sonucu da arzu edilen bileşiğin sentezlendiğini doğrulamaktadır.

Mononükleer Cu(II) kompleksi (14), $[\text{Cu}(\text{HL})_2]$, ligand ile stokiyometrik miktardaki Cu(II) klorür dihidrat'ın reaksiyonundan hazırlandı. Elementel analiz değerlerinden ve kütle FAB $m/z = 3561 [\text{M}+1]^+$ spektrumundan metal:ligand oranının 1:2 olduğu tespit edilmiştir. Bu kompleksin IR spektrumunda C=N gerilme titreşimine ait 1624 cm^{-1} 'de keskin bir absorpsiyon ortaya çıkmaktadır. Bu değer ligandın (1640 cm^{-1}) değerinden daha düşüktür. Bu da H_2L -ligandının Cu(II) iyonuna N, N'-koordineli olduğunun delilidir. Liganddaki $\delta(\text{O-H})$ ve $\nu(\text{O-H})$ 'a ait sırasıyla 1427 ve 3230 cm^{-1} 'deki bantların kaybolması O-H...O bağının oluşumuna delalettir. Bunun yanında 1733 cm^{-1} 'deki zayıf bant moleküler içi hidrojen köprüsünün (O-H...O) varlığını gösterir.

Mononükleer Ni(II) kompleksi (**15**), $[\text{Ni}(\text{HL})_2]$, ligand ile ekivalent miktardaki Ni(II) klorür heksahidrat'ın etil alkollü ortamdaki reaksiyonundan sentezlendi. Elementel analiz değerlerinden ve kütle FAB $m/z = 3556 [M+1]^+$ spektrumundan metal:ligand oranının 1:2 olduğu tespit edilmiştir. Bu kompleksin IR spektrumunda C=N gerilme titreşimine ait 1627 cm^{-1} 'de keskin bir absorpsiyon ortaya çıkmaktadır. Bu da oksim N atomlarının Ni(II) iyonuna koordine olduğunu göstermektedir. Böylece C=N bağları zayıflarken Ni-N bağları kuvvetlenmektedir. Ayrıca 1733 cm^{-1} 'deki zayıf bant moleküler içi hidrojen köprüsünün (O-H \cdots O) varlığını gösterir. Komplekslerin bilinen NMR çözücülerindeki sınırlı çözünürlükleri sebebiyle Ni(II) kompleksinin ancak $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınabilmiştir. Bu kare düzlem komplekste (**15**) liganda (**13**) ait O-H rezonansları kaybolmaktadır. Kaybolan O-H piki yerine $\delta = 16.80$ (s, 2H, O-H \cdots O) ppm'de D_2O ile değişebilen ve O-H \cdots O köprüsünün varlığını gösteren rezonanslar ortaya çıkmaktadır.

Mononükleer Co(III) kompleksi (**16**), $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{PyCl}]$, ligand (**13**), piridin ve ekivalent miktardaki Co(II) klorür heksahidrat'ın etil alkollü ortamdaki reaksiyonundan sentezlendi. Reaksiyon ortamından oksijen gazı geçirilerek Co(II) kobalt (III)'e yükseltgenmesi sağlandı. Elementel analiz değerlerinden metal:ligand oranının 1:2 olduğu aksiyal konumlara piridin ve klorür iyonunun yerleştiği bu oktahedral kompleksin (**16**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda liganda ait $\delta = 10.20$ ppm'deki O-H pikleri kaybolmaktadır. Kaybolan O-H piki yerine $\delta = 16.85$ (s, 2H, O-H \cdots O) ppm'de D_2O ile değişebilen ve O-H \cdots O köprüsünün varlığını gösteren rezonanslar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca aksiyal konumdaki piridin'e ait kimyasal kayma değerleri 7.71 (d, 2H, py-H), 7.50 (t, 2H, py-H) ve 6.84 (t, 1H, py-H) ppm'lerde görülmesi oktahedral kompleks oluşumunu desteklemektedir. Serbest ligandın IR spektrumundaki 3230 cm^{-1} 'deki O-H bağına ait gerilme titreşimi kompleks oluşumundan sonra kaybolmakta ve 1722 cm^{-1} 'de orta yoğunlukta O-H \cdots O eğilme titreşimi ortaya çıkmaktadır. Liganddaki 1640 cm^{-1} 'deki C=N'e ait gerilme titreşimi kompleks oluşumundan sonra 1621 cm^{-1} 'de yayvan bir bant olarak gözükmemektedir. Bu kompleksin FAB tekniğine göre alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 3671 [M+1]^+$ 'de ortaya çıkmıştır. Bu veriler söz konusu grupların kompleks oluşumuna iştirak ettiğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan altı orijinal bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bis(crown eterler) alkali ve toprak alkali metal tuzları için güçlü ekstraksiyon araçlarıdır. Aynı zamanda lipid membranlara katyon taşınmasında antibiyotiklere model bileşikler olabileceklerdir. Bunlara ilave olarak crown eterlere farklı substituentlerin bağlanmasıyla çeşitli koordinasyon bölgeleri oluşacaktır ve hem yaygın organik çözücülerde hem de suda bunların çözünürlükleri artacaktır. Bizim sentezlediğimiz bis(crown eter) türevleri (11) ve (12) de aynı amaçlar için kullanılabilir. Bu bileşiklerin (11) ve (12) alkali metaller içerisinde özellikle Na^+ 'u seçimli olarak bağlayabileceği düşünülmektedir. Çünkü iki aza crown halkasının dört azot ve dört oksijen atomunun sodyum iyonuna bağlanarak sekiz koordinasyonlu sandviç şeklinde kompleksi en kararlı forma sahip olacaktır. Yine bis(aza-crownlar) azot atomu ihtiva ettiklerinden Ag^+ , Pb^{+2} ve Zn^{+2} gibi iyonları da bağlayabilmektedirler. Öte yandan (11) ve (12) bileşikleri çeşitli bileşiklerin sentezlenmesinde başlangıç bileşiği olarak kullanılabilirler. Sözü edilen bileşikler aynı zamanda anyon aktivatörü olarak da kullanılabilirler. Ayrıca yaptığımız çalışmalarda reaksiyon ortamına 0.25 ekivalent NaI ilave ettiğimizde reaksiyon veriminde belirgin bir artış olduğu (%10-%20) gözlemlendi [43].

Visinal dioksim (13) ile bunun Cu(II) (14), Ni(II) (15) ve Co(III) (16) kompleksleri yukarıda bahis ettiğimiz amaçlar için de kullanılabilir.

Ancak bis(aza-crown) birimlerinin sayısı artışı için iyon bağlama kapasitesinin artacağı düşünülmektedir. Ayrıca sentezlenen bu kompleksler moleküler manyet olarak da kullanılabilirler.

6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ. T. Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
3. Schrauzer, G. N. ve Kohle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
4. Pedersen, C. S., Cyclic Polyethers ve Their Complexes With Metal Salts, J.Am.Chem.Soc., 89 (1967) 7017-7036.
5. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Acedemic Press, New York, 1978
6. Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., Thermodynamic and Kinetic for Macrocycle Interaction with Cations, Chem. Rev., 91 (1991) 1721-2085.
7. Izatt, R. M. ve Cheristensen, J. J., Synthesis of Macrocycles, John Wiley and Sons, 1987.
8. Reinhoudt, D. N., Gray, R. T., Smith, C. J. ve Veenstra, M. I., Chemsitry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.
9. Pedersen, C. J., Macrocyclic Polyether Sulfides, J. Org. Chem., 36 (1971) 254-257.
10. Yamaguchi, K. ve Kubiniwa, H., Studies on Synthetic Ionophores, Bull.Chem.Soc.Jpn., 68 (1995) 315-321.
11. Pedersen, C.J., Frensdorff, H.K., Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, Angew. Chem. Internat., Edit 11 (1972) 16-25.
12. Curtis, N. F., Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metal-Amine Complexes with Aliphatic Carbonyl Compounds, Coord. Chem. Rev., 3 (1968) 3-47.
13. Vögtle, F. ve Weber, E., Neutrale Organische Komplexligenanden und Alkali Komplexe, I-Kronenether, Cryptanden, Podanten, Kontakte, 77 (1977) 11-28.
14. Vögtle, F., Weber, E. ve Elben. U., Neutrale Organische Komplexligenanden und Ihre Alkali Komplexe, III-Biologische Wirkungen Synthetischer und Natürlicher Ionophore, (Teil A), Kontakte, 78 (1978) 32-42.
15. 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 (1998) 47-56.

16. Melson, G. A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds First Edition, Plenum Press, London, 1980.
17. Pedersen, C. J., New Macrocyclic Polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2 (1970) 391-394.
18. Dietrich, B., Lehn, J. M. ve Sauvage, J. P., Diaza-Polyoxa-Macrocycles et Macrobicycles, Tetrahedron Lett., (1969) 2885-2889.
19. Black, D. St. C., Mc Lean, I. A., Ligand Design and Synthesis Cyclic Multidentate Ligands with 12- and 18- Membered Rings, Aust. J. Chem., 24 (1971) 1401-1411.
20. Bradshaw, J. S., Hui, J. Y., Haymare, B. L., Christensen, J. J., Izatt, R. M., Macrocyclic Polyethers Sulfide Synthesis. The Preparation of Tria-Crown-3, 4 and 5 Compounds (I), J. Heter. Chem., 10, 1 (1973) 1-4.
21. Dann, J. R., Chiesa, P. P., Gates, J. W., Sulfur-Containing Large-Ring Compounds. The Preparation of 4, 7, 13, 16-Tetraoxa, 1,10-dithiacyclooctadecane and Related Compounds, J. Org. Chem., 26 (1961) 1991-1995.
22. Cabiness, D.K., Margerum, D.W., Macrocyclic Effect on the Stability of Copper(II) Tetramine Complexes, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 6540-6541
23. Oberhammer, H. Zeil, W. ve Fogarasi, G., The Molecular Structure of Cyclic Methylsiloxanes, J.Mol.Struct., 18, 309 (1973).
24. Schmidt, M. ve Stockmayer, W. H., Quasi-Elastic Light Scattering by Semiflexible Chains, Macromolecules., 17, 509 (1984).
25. Singh, R. B., Gorg, B. S. ve Singh, R. P., Oximes as Spectrophotometric Reagent a Review, Talanta., 26 (1978) 425-444.
26. 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).
27. 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, (1970) 3508.
28. Feigh, F., Chemistry of Specific Selective 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. 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.
31. Alexander, W. ve Ramanujam, V. V., Vitamin B₁₂ and Coenzyme B₁₂ Models, Inorg.Chimica Acta., 156 (1989) 125-137.
 32. Schrauzer, G. N., New Developments In The Field B₁₂, Angew. Chem. Int. Ed., Engl., 15 (1976) 417-426.
 33. Singh, C. D., Rai, H. C. ve Bhagirathi. S., Transition Metal Cullister Complexes, Indian Journal of Chemistry, 15 (1977) 691-695.
 34. Landini, D., Montanari, F., Rolla, F., Phase-Transfer Catalyst: Synthesis and Catalitic Activity of Tricyclohexyl [2.2.2.] Cryptand (perhydrodibenzoehexaoxadiaza [8.8.8.] eicosane), Synthesis, 3 (1978) 223-225.
 35. Topal, G., Demirel, N., Toğrul, M., Turgut, Y., Hoşgören, H., Facile Synthesis of Mono and Dibenzo N,N'-Disubstituted Diaza 18-Crown-6 Derivatives, J. Heterocyclic Chem., 38 (2001) 281-284.
 36. Mendil, D., Bilgin, A., Gök, Y. and Şentürk, H. B., Synthesis and Characterization a New (E,E)-Dioxime and Its Homo and Heteronuclear Complexes Containing Macrobicyclic Moieties, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 43 (2002) 265-270.
 37. Anneli, P. L., Montanari, F. and Quici, S., Lipophilic Cage Ligands Containing Two Tightly Connected 1,7-Dioxa-4,10-Diazacyclododecane Rings: Synthesis and X-Ray Structure of a Sodium Perchlorate Complex, J. Org. Chem., 53 (1988) 5292-5298.
 38. Lance, K.A., Goldsby, K.A., Busch, D.H., Effective New Cobalt(II) Dioxygen Carries Derived from Dimethylglyoxime by the Preplacement of the Linking Protons with BF₂⁺, Inorg.Chem., 29 (1990) 4537-4544.
 39. Gök, Y., The synthesis and characterization of novel vicinal dioxime and its cobalt(III) complexes containing 17-membered macrocyclic ionophores, Polyhedron, 15 (1990) 3955-3962.
 40. Ungnade, H. E., Kissinger, L. W., Narath, A., Barham, D. C., The Structure of Amidoximes. II. Oxamidoxime, J. Org. Chem., 28 (1963) 134-136.
 41. Gök, Y., The Synthesis and Characterization of New Polyamid Oxime Containing Two-Fold- Macrocyclic Ionophore, New J. Chem., 20 (1996) 971.
 42. Gök, Y., Ertepinar, H., Yıldız, S. Z., The Spectroscopic Investigation of Amphi- Anti Isomerizm and Its Complexes, Spect. Lett., 123 (1990) 713-725.
 43. Bilgin, A., Gök, Y., Synthesis and Characterization of novel metal-free phthalocyanines substituted with four diazadithiatetraoxa or diazahexaoxamacrobicyclic moieties, Tetrahedron Letters, 43 (2002) 5343-5347.

ÖZGEÇMİŞ

09.09.1978 yılında Edirne'nin Keşan İlçesinde doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini orada tamamladı. 1996-1997 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. Haziran 2000'de bölümden "Kimyager" unvanı ile mezun oldu. 2000-2001 eğitim öğretim yılında üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı.

31.12.2002 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevliliğine atandı. Halen bu görevine devam etmektedir. Yabancı dili İngilizce'dir.

