

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

139704

TAÇ ETER İÇEREN YENİ BİR SCHIFF BAZI
Cu(II) ve Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU

139704

Kimyager Sezgin AYDIN

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

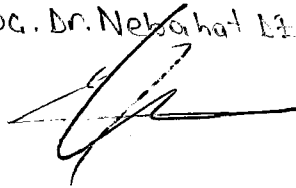
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nebahat Demirhan

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Doç. Dr. Belma KINÖZBEK



Doç. Dr. Nebahat DEMİRHAN



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM İNÖLÜ
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İSTANBUL, 2003

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ	i
ŞEKİL LİSTESİ	ii
ÖNSÖZ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1 Makrosiklik Bileşikler	3
2.2 Schiff Bazları	5
2.2.1 Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	5
2.2.2 Schiff Bazlarının Eldesi	6
2.2.3 Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	11
2.3 Taç Eterler	13
2.3.1 Makro Halkalı Polieterler ve Genel Özellikleri	13
2.3.2 Taç Eterlerin Fiziksel Özellikleri.....	16
2.3.3 Taç Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri	17
2.3.4 Taç Eterler ve Kullanım Alanları	18
2.4 Konu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	20
3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR	
3.1 Kimyasal Maddeler	22
3.2 Kullanılan Cihazlar	22
4. DENEYSEL KISIM	
4.1 Sentezler	23
4.1.1 Daha Önce Sentezlenmiş Olan Başlangıç Maddelerinin Sentezi	23
4.1.1.1 5- Nitro-1,10-fenantrolinin sentezi	23
4.1.1.2 5-Nitro-6-amino-1,10- fenantrolinin sentezi	23
4.1.1.3 5,6-Diamino-1,10- fenantrolinin Sentezi	24
4.1.1.4 1,5 Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentanın Sentezi	24
4.1.2 Yeni Maddelerin Sentezi	25
4.1.2.1 3,4:10,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15- fenantrolinopentadekan-1,12-dien Ligandının Sentezi	25
4.1.2.2 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15- fenantrolinopentadekan-1,12-dien Cu (II) Kompleksinin Sentezi	26
4.1.1.3 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15- fenantrolinopentadekan-1,12-dien Co(II) Kompleksinin Sentezi	26
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	27

KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	49



KISALTIMA LİSTESİ

NF	5- Nitro-1,10-fenantrolin
NAF	5-Nitro-6-amino-1,10- fenantrolin
DAF	5,6-Diamino-1,10- fenantrolin
FD	1,5 Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentan
DDDFP	3,4:10,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolinopentadekan-1,12-dien
DMSO	Dimetil Sülfoksit
IR	Kızıl Ötesi (Infrared)
L	Ligand
M	Metal, Molar
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetik Rezonans)
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV	Morötesi (Ultraviole)
VIS	Görünür (Visible)
MS	Kütle Spektroskopisi



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Porfirin ve fitalosiyanın genel formülleri3
Şekil 2.2	Benzo-15-crown-5 ve 15-crown-5'in formülü 14
Şekil 2.3	Polieter halka genişliği ve katyonik çap14
Şekil 2.4	Bazı makro halkalı polieterlerin crown adı ve erime noktası16
Şekil 5.1	NF, NAF ve DAF'nin sentezi28
Şekil 5.2	Ligand ve metal komplekslerinin sentezi29
Şekil 5.3	5-Nitro-1,10-fenantrolinin IR spektrumu32
Şekil 5.4	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin IR spektrumu33
Şekil 5.5	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin IR spektrumu34
Şekil 5.6	1,5-Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentanın IR spektrumu35
Şekil 5.7	3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dienin IR spektrumu36
Şekil 5.8	3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dienin ¹ HNMR spektrumu37
Şekil 5.9	3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dienin MS spektrumu38
Şekil 5.10	DDDFP Ligandının Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin metanol ortamında UV-vis absorpsiyon spektrumları39
Şekil 5.11	DDDFP Ligandının floresans spektrumu40
Şekil 5.12	DDDFP-Co(II) ve Cu(II) kompleksinin floresans spektrumu41
Şekil 5.13	DDDFP-Cu(II) kompleksinin IR spektrumu42
Şekil 5.14	DDDFP-Co(II) kompleksinin IR spektrumu43

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmamın başından itibaren bana her türlü yardım ve desteği sağlayıp değerli önerileriyle yol gösteren tez yöneticim ve değerli hocam Sn. Doç. Dr. Nebahat Demirhan'a,

Labaratuar çalışmalarına katkıda bulunan Arş. Gör. Sn. İbrahim E. Özyiğit'e, tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına,

Her zaman maddi manevi desteklerini gördüğüm değerli Anneme, Ablama ve yaşamı boyunca bana ışık tutup yol gösteren saygıdeğer Babama;

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

o-Diamin ve salisilaldehit türevleri ile Schiff-bazı sentezi bunlardan bazılarının karmaşık biyolojik sistemlerdeki oksijen taşıma özelliği pek çok araştırmaya konu olmuştur. Bazı Schiff bazlarının, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) kompleksleri, değişik sterik etkileri, yapıları ve koordinasyon kimyasının anlaşılmasındaki önemli rolleri nedenleri ile çok fazla incelenmiştir.

Çalışmamızda önce, 1,10-fenantrolinin dumanlı nitrik ve sülfürik (oleum) asit ile nitrolanma reaksiyonundan 5-nitro-1,10-fenantrolin (NF) elde edilmiş, sonra sırası ile 5-nitro-1,10-fenantrolinin hidroksilamin hidroklorürle indirgenmesinden 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin (NAF), NAF nin hidrazin hidrat ve Pd/aktif karbon katalizörlüğünde indirgenerek 5,6-diamino-1,10-fenantrolin (DAF), salisaldehyt ve 1,3-dibromopropan ile reaksiyonundan 1,5-bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentan (FD) sentezlenmiştir. Çalışmamızda 1,5-bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentan ile 5,6-diamino-1,10-fenantrolinin metanollü ortamda N₂ atmosferinde kondensasyon reaksiyonundan, %60 verimle, N₄O₂ donör atomlarına sahip *3,4:10,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dien* (DDDFP) olarak isimlendirilen yeni Schiff bazı ligandı elde edilmiştir. Schiff bazı iyi bir verimle reflüks sıcaklığında olduğu gibi, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak da sentezlenebilmektedir.

Bu çalışmada imin gruplarına ve konjuge karbon atomlarına sahip, sentezlenen Schiff bazı ligandının fluoresans özelliği tesbit edilmiştir. Emisyon piki 427 nm ve 10⁻⁵ M çözeltideki fluoresans şiddeti ise 243.65 dir. Ligand çözeltisine Co(II) ve Cu(II) ilave edildiğinde absorpsiyon şiddeti düşmektedir.

Sentezlenen Schiff bazı ligandının %29 verimle Co(II) kompleksi ve %53 verimle Cu(II) kompleksleri elde edilmiştir. Schiff bazının Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin metal/ligand oranları, Co(II)/L:1/2, Cu(II)/L:1/2 olarak bulundu. Kompleksler paramagnetik olup, süsseptibilite değerleri L-Co(II): 4.05, L-Cu(II): 1.92 BM dir.Elde edilen ligandın ve komplekslerinin yapıları, FT-IR, UV, ¹H NMR, fluoresans, MS spektrofotometrik, TLC ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, kompleks, makrosiklik bileşik, salisilaldehit.

ABSTRACT

Synthesis of Schiff-bases from derivatives o-diamines and salicylaldehyde, oxygen carrying properties of some of these in complicated biological systems have been subjected to many of studies. Schiff base complexes containing different central metal atom such as Cu(II), Ni(II), Co(II) and Pd(II) have been studied in great detail for their various steric effects, structures and their important role in the understanding of coordination chemistry.

In our work firstly, 5-nitro-1,10-phenanthroline (NF) was synthesised from the nitrogeneration reaction of the 1,10-phenanthroline with fuming nitric acid and sulphuric acid (oleum). Then orderly, from the reduction reaction of 5-nitro-1,10-phenanthroline and hydroxylamine hydrochloride, 5-nitro-6-amino-1,10-phenanthroline (NAF), the reduction of NAF with hydrazine hydrate and Pd/activated C catalyst, 5,6-diamino-1,10-phenanthroline (DAF) and the reaction between salicylaldehyde and 1,3-dibromopropane 1,5-bis(2'-formilphenyl)-1,5-dioxapentane were synthesised. In our work from the condensation reaction of 1,5-bis(2'-formilphenyl)-1,5-dioxapentane and 5,6-diamino-1,10-phenanthroline in methanol under N₂ a new Schiff base ligand carrying N₄O₂ donor atoms, called *3,4:10,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dien* (DDDFP) was synthesised with yield %60. The Schiff base can be prepared by either at reflux temperature or stirring for 24 hours at room temperature.

In this work, we report the fluorescence property of synthesised Schiff base ligand which has got conjugated carbon atoms and imine groups. The emission peak is at 427 nm and the fluorescent intensity is 243.65 in 10⁻⁵ M in solution. When Co(II) and Cu(II) solutions were added the intensity decreased.

The complexes of the synthesised Schiff base ligand were prepared with yield %29 Co(II) and %53 Cu(II). Metal to ligand ratios of the Co(II) and Cu(II) complexes were found for Schiff base Co(II)/L: 1/2, Cu(II)/L: 1/2. Co(II) and Cu(II) complexes are paramagnetic and their susceptibility values for L-Co(II) and L-Cu(II) are 4.05 and 1.92 BM. The molecular structures of Schiff base and metal complexes have been investigated and characterized by UV, FT-IR, ¹H NMR, fluorescence, MS spectrophotometric, TLC and elemental analysis methods.

Keywords: Schiff base, complex, macrocyclic compound, salicylaldehyde.

1. GİRİŞ

Sentetik makrosiklik ligand kimyası iki önemli gruba ayrılabilir. Bunlardan biri siklik polietelerler, taç eterler olarak bilinen, alkali ve toprak alkali metallere karşı aşırı ilgi gösteren, sentetik membran sistemlerinde belirli katyonların geçişine izin veren molekül grubudur. Diğeri ise N veya S donör atomlarına sahip, geçiş metalleri ile sağlam kompleksler yapabilen, örneğin, dört azot içeren dört dişli Curtis tipi ligandlardır. Her iki özelliği gösteren ligandlar olağan dışı kompleksleşme özelliği gösterebilmektedirler.

Sentezlediğimiz *3,4:10,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolinopentadekan-1,12-dien* olarak isimlendirilen ligand her iki özellikte madde grubunu içermektedir. Ayrıca yapısında çok ilginç kompleksleşme özelliği gösteren, 1,10-fenantrolinden gelen dört N atomu ve taç eter özelliği gösteren gruba ait iki oksijen donör atomları bulunduğundan sentezlenen molekül, N_4O_2 yapısında, çok dişli ligand özelliği göstermektedir. Son yıllarda 1,10-Fenantrolinin sübstitue türevleri ve kompleksleri sentezlenmiş başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu ligandların geçiş metal kompleksleri, fotostabilite ve fotosensör özellikleri nedeniyle fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak çok elektronlu sistemlerde uzak mesafe elektron ve enerji transferinde, redoks, fotoredoks ve katalizör başlatıcı olarak kullanılmaktadır (Rillema vd., 1982; Sahai vd., 1988; Sammes vd., 1994; Crossley vd., 1995; Camren vd., 1996). 1,10-Fenantrolin ligandı ve türevleri analitik ve birçok biyo-organik çalışmalarda kullanılmıştır (Angeloff vd., 2000).

Taç eterlerin kimyasal proseslerdeki uygulamaları günümüzde büyük önem taşır. Bu tür bileşikler hidrofilik karakterde iç oyuk ve hidrofobik karakterde dış çerçeveden oluştuğundan, bazı anorganik maddelerin (tuzlar ve bazlar) organik çözücülerde çözünürlüğünü mümkün kılar. Yaklaşık son otuz yıldır taç eterlerin sentezi, alkali ve toprak alkali metalleri ile yaptığı kompleksleşme reaksiyonlarıyla ilgili olarak pek çok araştırma yapılmıştır. Katyonları solvate anyonu aktive eder. Bu özelliklerinden analitik çalışmalarda katyonları deaktive etmek için kullanılır. Bu tür bileşikler faz transfer katalizörü olarak iyon çifti ekstraksiyon yönteminde de kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca, oksidatif reaksiyonlarda kullanılan süper oksidin (O_2^-) organik çözücülerde çözünürlüğünü kolaylaştırmak için kullanılabilir. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) gibi farklı merkez atomları içeren Schiff bazı kompleksleri, kristalografik özellikleri, enzimatik reaksiyonları ve sterik etkileri yönünden tüm detayları ile incelenmiştir. Bu tip bileşiklerden elde edilen çeşitli metal kompleksleri polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak, boyar madde olarak tekstil sanayiinde, antioksidant, dezenfektant, stabilizatör ve

biyolojik oksidaz reaksiyonlarında önemli kullanım alanı bulmuştur (Pedersen, 1967; Wand vd., 1989; Beer vd., 1991; Khandar and Nejati, 2000).

Salisilaldehitten türetilen Schiff bazları türevleri, polidentat ligandlar ve nötral ve dehidrojenlenmiş formlarda koordinasyon bileşikleri olarak çok iyi bilinmektedir (Kaya vd., 2002).

Schiff bazları en fazla ilaç, patlayıcılar, lastiğin vulkanizasyonu, katalizör ve anti-oksidan madde yapımı olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar. Salisilaldehit ve o-diaminlerden türetilen Schiff bazları, koordinasyon kimyasında pek çok çalışmaya konu olmuştur. Bunların, oksijen bağlama özelliklerinden dolayı karmaşık biyolojik sistemlerde oksijen taşınımında oynadıkları rol özellikle dikkat çekicidir. Co-Salen N,N'-ethylene bis-(salisilideniminato) cobalt(II) bileşiminin ve salenden türetilen bazı bileşiklerin reversibil olarak oksijen tutabildiği kanıtlanmıştır (Avcıata vd., 1979, 1988; Can vd., 1988).

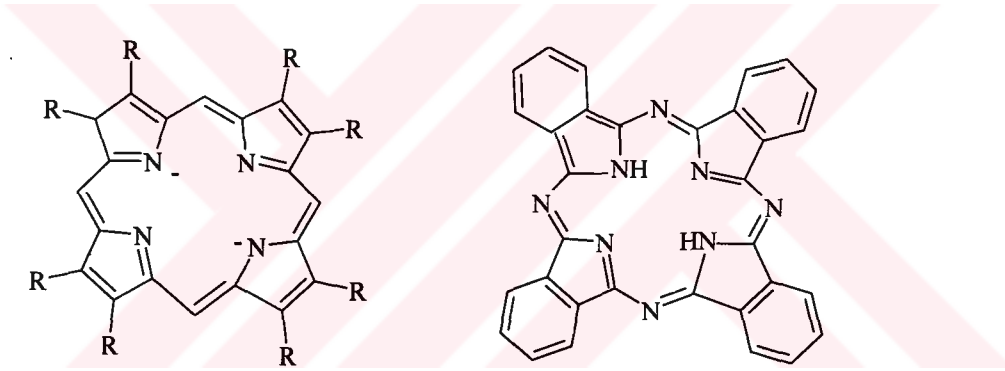
Kriptant, podant, kronand gibi moleküllerde polietilen glikol halkalarının oldukça yüksek kompleks oluşturma yatkınlıkları metallerin tanınmasında analitik amaçlarla kullanılmasını mümkün kılmıştır. Schiff bazı ligandlarında görülen fluoresans özelliği ve bu özelliğin kompleksleşme durumunda metal konsantrasyonuna bağlı olarak düzenli olarak değişiminin saptanması, metal tayininde analitik amaçlar için kullanılmasını sağlamaktadır (Yang vd., 2003; Mohr vd., 2000).

Bu çalışmada, 1,10-fenatrolin, dumanlı sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolanarak 5-nitro-1,10-fenatrolin daha sonra 5-nitro-1,10-fenatrolinin hidroksil amin hidroklorür ve KOH ile reaksiyonundan 5-nitro-6-amino-1,10-fenatrolin, daha sonra 5-nitro-6-amino-1,10-fenatrolini Pd/C ve hidrazin hidrat ile indirgeyip 5,6-diamino-1,10-fenatrolin sentezlemeyi (Smith vd., 1947; Amouyal vd., 1990, Bolger vd., 1996; Camren vd., 1996), sonra salisilaldehit grubu taşıyan taç eter 1,5-bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentan (Armstrong ve Lindoy, 1975) in uygun çözücü ortamında 5,6-diamino-1,10-fenatrolin ile inert atmosferde (N_2) kondensasyonundan N_4O_2 donör atomlarına sahip olan 3,4:10,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenatrolinopentadekan-1,12-dien şeklinde isimlendirilen Schiff bazı ligandını ve bazı geçiş metal komplekslerini sentezleyip, elementel analiz, FT-IR, UV, 1H NMR, fluoresans spektrometre ve MS spektrumlarının değerlendirilmesi ve magnetik süsseptibilite ile yapılarını aydınlatmayı amaçladık.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Makrosiklik Bileşikler

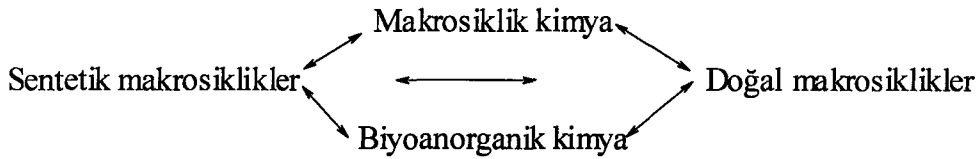
Makrosiklik bileşikler, donör atomları makrohalka iskeletinin içinde yer alan veya bu halkaya bağlı çok dişli ligand özelliği taşıyan bileşiklerdir. Bu tip bileşikler en az üç donör atom içeren ve makrosiklik halkada minimum dokuz atom bulunan bileşikler olarak tanımlanır. 1960 yılına kadar sadece bir çeşit sentetik makrosiklik ligand kategorisi bulunmaktaydı. Bunlar da yüksek konjugasyonlu fitalosiyeninlerdi. Bu ligandlar ve türevleri ile doğal porfirin sistemleri arasında güçlü bir benzerlik vardı (Şekil 2.1). Fitalosiyeninlerin metal-iyon kimyası hem ilginç hem de çok çeşitlidir. Örneğin bazı fitalosiyeninlerin yarı iletkenler gibi davrandığı, bazı reaksiyonlarda kataliz olarak kullanıldığı ve bir çok biyokimyasal sistemler için model bileşikler oldukları açıklanmıştır (Lindoy, 1989).



Şekil 2.1. Porfirin ve fitalosiyenin genel formülleri.

Günümüzde doğal makrosiklikler kadar sentetik makrosiklikler konusunda da pek çok araştırma yapılmaktadır. Bunlar arasında spektral, elektrokimyasal, yapısal, kinetik ve makrosiklik kompleks oluşumunun termodinamik yönleriyle ilgili araştırmalar özellikle dikkat çekicidir. Bir çok temel biyolojik sistemlerde rol oynayan makrosiklik ligand kompleksleri uzun zamandır bilinmektedir. Bu tip komplekslerin fotosentez mekanizması, memelilerin solunum sistemlerinde oksijen taşınımındaki önemi, siklik ligand sistemlerinin olduğu gibi bunların metal-iyon kimyasına ait araştırmalar için ilgi uyandırmıştır. Son zamanlarda bu konuları kapsayan araştırmalar dikkate değer bir biçimde artmıştır. Bunlar başlıca; metal-iyon katalizi, organik sentezler, metal-iyon ayrımı, analitik metotlar, endüstriyel ve tıbbi uygulamalardır (Lindoy, 1989; Gourbatsis vd., 1999; Elwahy, 1999; Vicente vd., 2000; Kim ve Chung, 2001; Moutet vd., 2001; Vallina ve Stoeckli-Evans, 2002; Lu, vd., 2003).

Geçen on yılda makrosiklik bileşikler kimyasında büyük bir ilerleme olmuş, yeni tasarlanan ve sentezlenen makrosiklik ligand moleküllerinin sayısı önemli derecede artmış ve yapıları daha kompleks hale gelmiştir. Bu alandaki ilginin bir nedeni yaratıcı zekalar için oldukça spesifik moleküler fonksiyonlar sergileyebilen yeni çok moleküllü bileşikler sentezleyebilme imkanıdır. Günümüzde ise doğal ve sentetik makrosiklik komplekslerinin biyoanorganik ve metal iyonlarının biyolojik sistemlerdeki rolü ile ilgili çalışmalara ilgi giderek artmaktadır. Makrosiklik bileşikler ve bunlarla ilgili gelişmekte olan alanlar arasındaki ilişki aşağıdaki gibi özetlenebilir (Lindoy,1989; Gourbatsis vd., 1999; Elwahy, 1999; Vicente vd., 2000; Vallina ve Stoeckli-Evans, 2002; Botta vd., 2002).



Sentetik makrosiklik bileşikler kimyasıyla ilgili çalışmalar iki kısımda incelenebilir. Taç (crown) tipi ligandlar birinci kısmı oluştururlar. Bu ligandlar alkali ve toprak alkali gibi metal iyonlarına karşı ilgi gösterirler ve doğal olarak oluşan birçok antibiyotikler gibi belirli metal iyonlarına karşı olağanüstü seçicilik gösterirler (Armstrong ve Lindoy, 1975).

Diğer kategori ise genellikle geçiş metal iyonlarıyla tamamen kararlı kompleksler oluşturan makrosiklik ligandlardan oluşmaktadır. Başlıca azot, kükürt, fosfor ve arsenik olmak üzere bir çok donör atom tipi bu tip ligandlara dahil edilmiştir. Bunların tipik örnekleri ise dört azotlu-dört dişli Curtis tipi olanlardır. Bu makrosiklik bileşiklerin kompleksleri doğal olarak meydana gelen makrosiklik sistemlerdekine benzer şekilde belirli özellikler gösterirler. Bu tip makrosiklik bileşiklerin metal kompleksleri oksijen taşınımı ve aktivasyonu gibi biyokimyasal proseslerde çok önemli rol oynarlar. Polieterlere kıyasla bu tip ligandlar geçiş metali ve ağır metal iyonlarına karşı oldukça fazla bir ilgiye sahip olup genellikle alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturmak için daha az eğilim gösterirler (Armstrong ve Lindoy, 1975; Beer, vd., 1991; Karaböcek, 1996; Yıldız vd., 1998; Llobet vd., 1998; Elwahy,1999; Lu vd., 2003).

Siklik ligandların, belirli metal iyonuna karşı ilgi oluşana kadar halka genişliği ayarlanabilir. Son zamanlarda, siklik polieter ligandları ile geçiş metal iyonu olmayan metallerle kompleks sentezi ve metal komplekslerinin termodinamik kararlılıklarını kontrol etmek için kullanılan

makrosiklik halka-genişletme yöntemi konusunda pek çok çalışma yapılmıştır (Adam vd., 1983; Elwahy, 1999).

2. 2 Schiff Bazları

İminler, azometinler, aniller veya Schiff bazları gibi değişik adlarla anılan bileşikler yapısal olarak $RR'C=NR''$ şeklinde göstermek mümkündür. İmino ($C=N$) karbon veya azota bağlanan gruplar; alkil, aril sübstitüentleri ve doymuş siklik bir sistem veya hidrojenidir.

Bu tip bileşikler için adlandırma genelde değişkendir. Kimyasal abstraktlarda bu materyaller iminler veya Schiff bazları olarak isimlendirilmektedir. (R) grubunun, alkil veya aril; (R') nün hidrojen olduğu bileşiklere aldiminler; (R) ve (R') nün her ikisinde alkil veya aril olduğu bileşiklere de ketiminler denir. Schiff bazı terimi sadece (R) nin aril, (R') nün hidrojen ve (R'') alkil veya aril olduğu iminleri adlandırırken kullanılmaktadır. Aniler ise (R) ve (R') nün alifatik, aromatik veya hidrojen ve (R'') nün fenil veya sübstitüe fenil olduğu iminlerdir (Layer, 1962; Smith, 1965).

2. 2. 1 Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Bazı iminlerin sıvı kristal özelliği taşıdığı fototropi, termotropi özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Bunların çoğu N-salisiliden-anilinlerdir.

İminleri tanımak üzere uygulanan UV-vis spektrumları, sübstitüentlere göre değişir. Bunun yanında bir çok iminin Raman spektrumu belirlenmiştir. Raman spektrumu belirlenen N-alkilidenalkilaminler, 1670 cm^{-1} yakınında Raman çizgisi vermiştir. Ayrıca iminlerin aynı bölgede bir Raman çizgisi verdiği ve bunların karakteristik frekanslarının $C=C$ ve $C=O$ 'nin karakteristik frekanslarıyla kıyaslanmış ve $C=O$ grubunun frekansına daha yakın olduğu belirlenmiştir.

	$\Delta\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$C=C$	1600-1650
$C=N$	1650-1670
$C=O$	1710-1750

$C=N$ bağ uzunluğu, birçok imin için pekçok ketonun $C=O$ grubunun bağ uzunluğuna karşılık gelen Raman spektrumundan çıkarılmıştır. Ortalama $C=O$ bağ uzunluğu kabul edilen 1.215Å°

değerine yakın olduğundan iminlerin tam olarak kovalent karakterde olduğu düşünülmüş ve bağ uzunluğu 1.24 \AA olarak kabul edilmiştir. Ayrıca iminler $1666-1673 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde Raman frekanslarına sahiptir (Layer, 1962; Smith, 1965).

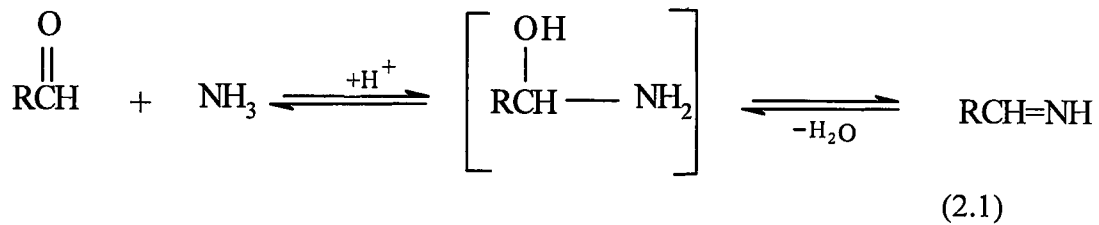
$R_2C=NH$ tipi iminlerin IR spektrumu dialkil ketiminlerin $C=N$ bağı için $6.08-6.10\mu$ bölgesinde absorblarken daha konjuge diaril ketiminler daha yüksek dalga boylarında yaklaşık 6.24μ absorplarlar. Eğer aril grupları, halojen gibi süstitüe deaktive edici gruplar ise konjugasyondaki azalma dalga boyunun absorpsiyonunu düşürür. İminin türetilmiş olduğu ketonun absorpsiyonu imininkinden biraz düşüktür. $N=H$ bağı için absorpsiyon 3.09μ dan 3.12μ arasında oluşur. Farklı N-benzilidenanilinler için $C=N$ gerilme frekansları çifte bağ gerilme bölgesi $1613-1631\text{cm}^{-1}$ de orta şiddete oldukları bulunmuştur.

$C=N$ bağının dipol momentleri alifatik aldiminler için $1.4D$ değeri, ketonlar için belirlenen $2.5D$ değerinden düşüktür. $C=N$ bağının bağ enerjisi 94 kcal . (Pauling), 132 kcal . (Palmer), 135 kcal . (Sykrin) olarak bildirilmektedir (Layer, 1962).

2. 2. 2 Schiff Bazlarının Eldesi

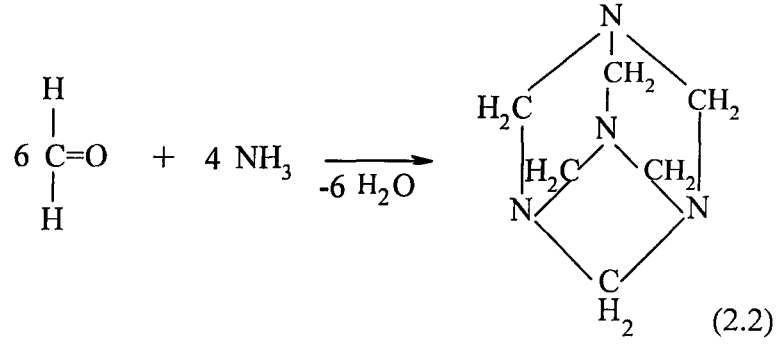
Aldehit ve ketonların amonyak ile reaksiyonu

Amonyak aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir. Ürün, $C=N$ grubu içeren bir bileşik olan imindir(2.1).



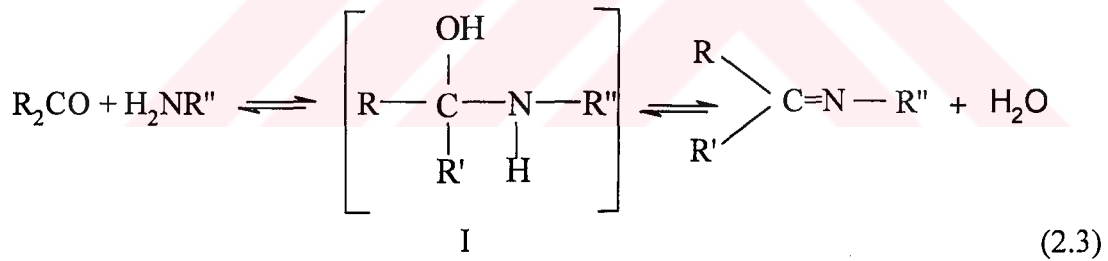
NH_3 ile tepkimeden elde edilen iminler, dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler. (Smith, 1964; Fessenden ve Fessenden, 1990; Smith ve March 1991; Uyar, 1998).

Schiff bazları azot atomu üzerinde H içermedikleri için kararlıdır. Doymamış karakterli olduklarından küçük moleküllü aldehitlerden oluşan Schiff bazları polimerisasyona uğrar. Örneğin; Formaldehit amonyakla reaksiyona girdiğinde siklik heksametilentetramin bileşiğini verir (2.2).



Aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonu

Schiff bazlarının eldesinin en yaygın metodu aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonudur. Primer aminlerin aldehit ve ketonlar ile oluşturduğu katılma bileşikler alkali ortamda su ayrılması sonucu imino bileşikleri elde edilirler (2.3).



Bu reaksiyon ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından bildirildiğinden; iminler Schiff bazı olarak adlandırılırlar. Bunun yanında Schiff bazları aniller ve azometinler olarak da bilinmektedirler. Reaksiyon asit katalizörlüdür ve genellikle karbonil bileşiği ile aminin (geri soğutucuda) reflüks edilmesiyle ve gerekirse su ile azeotrop oluşturan bir solvent ile beraber gerçekleştirilebilir. Yüksek verimlerde Schiff bazlarını hazırlamak için, oluşan su gerekirse, genellikle azeotrop oluşturularak hemen ortamdan çekilir. Belirtilen yöntemle sterik engelli iminler bile sentezlenebilir (Layer, 1962; Ansell 1973; Weininger, 1972; Monson ve Shelton 1974; Ege, 1984; Smith ve March, 1991; Smith, 1965; Fessenden ve Fessenden, 1990; Morrison ve Boyd, 1992).

Asit karbonil grubuna karbonyum iyonu oluşturmak üzere hidrojen verir ve karbonyum iyonu amine çok hızlı bir şekilde bağlanır. Derhal su kaybederek semikarbozona dönüşen kararsız bir ara ürün olan I'in karbinolamin vermek için proton kaybetmesi hız belirleyici basamaktır. Yakın zamanda karbonil ve aminin hızlıca reaksiyona girerek karbinolamin verdiği belirlenmiştir (O'Leary, 1976; Layer, 1962; Smith, 1965; Fessenden ve Fessenden, 1990).

Alifatik ketonlar primer aminlerle, alifatik aldehitlerden, reaksiyon süresinin daha uzun, reaksiyon sıcaklıklarının daha yüksek oluşu nedeni ile daha yavaş reaksiyona girerler. Asidik katalizörler bu reaksiyona yardımcıdır ve reaksiyon karışımından suyun uzaklaştırılması gereklidir. Bu yöntemle oldukça yüksek verimlerde iminler elde edilebilir. Ketonun yapısını bilmek ne kadar aldol kondensasyon ürünü elde edileceği ve iminin ne kadar hızlı oluşacağı yönünden önemlidir. Sterik engelli olmayan ketonlar sterik engelli olan ketonlardan daha hızlı reaksiyona girerler. Örneğin; diizobütil ketonun anilinle reaksiyonu 2-heptanonunkinden daha uzun zaman alır.

Aromatik ketonlar aminlerle alifatik ketonlardan daha yavaş reaksiyona girerler. Burada yüksek sıcaklık gerektiği kadar proton ve Lewis asit katalizörleri gereklidir. Asetefenon ve benzefenon, anilinhidroklorür veya anilin çinko klorür tuzu eşliğinde refluks sıcaklığında anilinle reaksiyona girerek iminleri oluşturur. Amonyak da 180°C de 4 saat süresince alüminyum klorür katalizörlüğünde ketonlarla reaksiyon verir. Reaksiyon esnasında kullanılan amin zayıf amin özelliği gösteriyorsa karbonil bileşiği ile yavaş olarak reaksiyona gireceğinden reaksiyon hızı düşüktür (Royals, 1954; Layer, 1962; Smith, 1965).

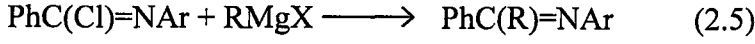
Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan:

Alkil veya aril Grignard'ı bir aril siyanüre ekler oluşan ürün hidrojen klorür ve ardından amonyakla reaksiyona sokularak -15°C de hidroliz sonucu % 70 verimle ketiminleri oluşturur (2.4) (Layer,1962; Ege, 1984).



Organometalik bileşikler ile C=N çifte bağlı bileşiklerin reaksiyonundan:

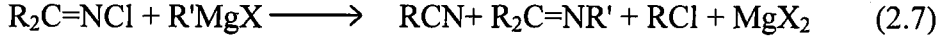
C-klor-N-benzilidenanilinlerdeki klorun Grignard reaktifinin alkil veya aril grubuyla yer değiştirerek yüksek verimde uygun iminleri verdiği belirtilmektedir.



Ayrıca aromatik aldoksimlerin Grignard reaktifi ile reaksiyonundan yan ürün olarak ketiminler elde edilmiştir.

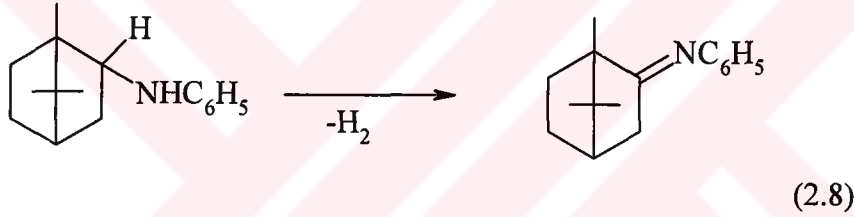


Kloriminlere eterde yavaş olarak Grignard ilavesi %20 nitril, %50 imin verimleriyle sonuçlanır.



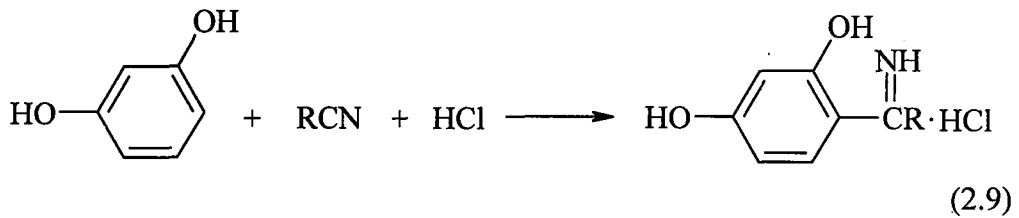
Aminlerin dehidrojenasyonundan:

Aminlerin dehidrojenasyonu ile iminlerin oluştuğu bildirilmiştir. Buna göre izobornilanilin 220°C de kükürt ile hidrolizinden imin bileşiği elde edilmektedir (2.8) (Layer, 1962).



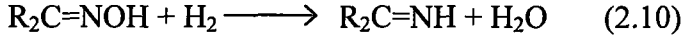
Fenollerin veya fenol eterlerinin nitrillerle reaksiyonundan:

Fenoller ve bunların eterlerinin hidrojen klorür ve çinko klorür katalizörlüğünde alkil veya aril nitrillerle reaksiyona girerek iyi verimle ketiminleri verir. Meta pozisyonunda grupların olduğu dihidroksi bileşikler veya monoeterler bu reaksiyonu kolayca verirler. Reaksiyon fenol ve nitrili eter içinde çözerek çözeltiyi hidrojen klorürle doyurarak gerçekleştirilmiştir (2.9). Daha az reaktif fenollerin reaksiyonunda çinko klorür asit katalizör olarak ilave edilir (Layer, 1962).

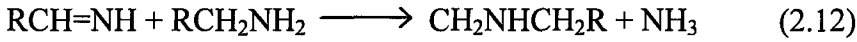
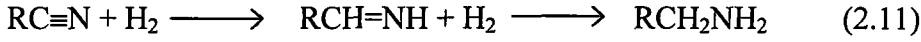


Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden:

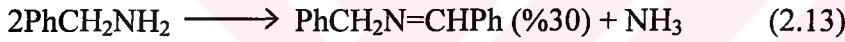
Alifatik ve aromatik ketoksimler basınç altında nikel katalizör kullanıldığında ketiminleri vermek üzere indirgenirler. Asetefenonoksim %30 verimle imin verir (2.10).



Nitriller, platin ve nikel katalizörleri ile hidrojene edildiklerinde iminler elde edilir. Ancak elde edilen iminler indirgenerek amin oluşturduğundan verim oldukça düşüktür.



Lityum alüminyum hidrür tetrahidrofuran içinde aromatik nitrilleri indirgeyerek aminleri ve iminleri verdiği bulunmuştur. Bu yukarıda sözü edilen nitrillerin katalitik hidrojenasyonuna benzerdir (2.13).



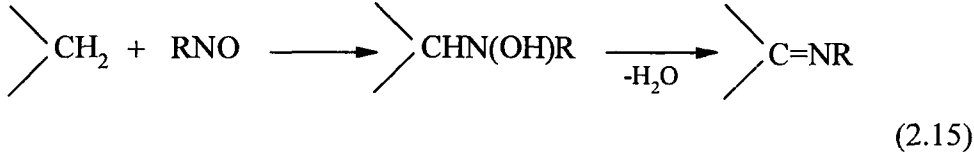
Nitriller ayrıca kalay klorürle hidrojen klorür içeren etil asetatta iminlere indirgenebilir ve kalay IV klorür tuzları şeklinde izole edilebilir.

α nitrositirenler $LiAlH_4$ le $0^\circ C$ in altında %20 lik sodyum potasyum tartaratın sulu çözeltisi ile hidroliz olarak iminlere indirgenebilir (Layer, 1962; Roberts, vd.,1971)

**Aktif hidrojen bileşiklerinin nitrozo bileşikleriyle reaksiyonundan:**

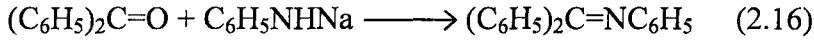
Bu konuda yapılan araştırmalarda ilk olarak aktif hidrojen bileşikleri ile nitrozo bileşikleri arasındaki reaksiyon sonunda iminlerin sentezlendiği daha sonraki yıllarda yapılan araştırmalarda ise reaksiyon ürünlerinin beklenen iminlerden çok nitronlar olduğunu bildirilmiştir. Bundan dolayı bu reaksiyonlarda her iki tür ürün elde edilmektedir.

Bu konuyu araştırmak üzere bazı çalışmalar yapılmasına rağmen, bugün bu reaksiyonda nitron veya imin oluşumunun nasıl tercih edildiği bilinmemektedir. Reaksiyonlar şöyle özetlenebilir (2.15) (Layer, 1962).



Metal amitlerin reaksiyonundan:

Primer aminlerin alkali metal veya kalsiyum tuzları aromatik ketonlarla imin oluşturmak üzere reaksiyon verirler.



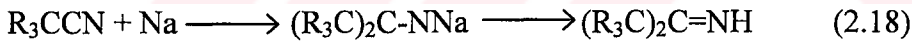
Sekonder bir aminin alkali metal, kalsiyum, magnezyum veya alüminyum metal amidin eter içerisinde dinitrillerle reaksiyonundan uygun iminler elde edilir.

Diğer bazı metotlar

Dietil ketaller alkil veya aril aminlerle geri soğutucu altında reflüks edildiğinde iminler oluşur. Aromatik aminlerin verimleri alifatik aminlere nazaran daha yüksektir.



Tersiyer alkil veya aril nitriller, sodyum ile petrol eteri içinde iyi verimle *di-tert*-alkil veya aril ketiminleri verir (Layer, 1962).



2. 2. 3 Schiff Bazlarının Kimyasal özellikleri:

Su katılması

Aldehit veya ketonlarla aminlerden imin sentezinde tüm basamakların tersinir olduğu bilinmektedir. Bu yüzden iminlerin hidroliziyle başlangıç maddelerinin eldesi mümkündür. Hidrolizin kolaylığı reaksiyona giren moleküllerin yapısı ile ilgilidir. Aniller sulu mineral asitleriyle kolayca bozunurken, sulu bazlara karşı kararlıdır.

Literatürde *N*-benzilidenanilin benziliden kısmındaki süstitüentler elektron veren gruplar olduğundan hidrolizi artırdığı, elektron çeken grupların hidrolizi azalttığı belirtilmektedir (Layer, 1962; Smith, 1965).

Hidrojen katılması

İminler katalitik hidrojenlenmeyle veya kimyasal maddelerle aminlere indirgenebilirler. İminler gerekirse aminlere de indirgenebilir. Alifatik aldiminler, 50°C de platin katalizörlü bir indirgenme ile %40-65 verimle sekonder aminleri verirler. Alifatik ketiminler platin katalizörleri üzerinde, %83-93 gibi oldukça yüksek verimlerle sekonder amin verirler.

Amonyaktan türetilen iminler ($R_2C=NH$) genelde hidrojenlenme sırasında oluşan aminlerle katılma reaksiyonu verdiklerinden elde edilmek istenen aminin verimi çok düşer, bu yüzden burada yine istenen aminin elde etmenin en iyi yolu redüktif alkilasyondur.

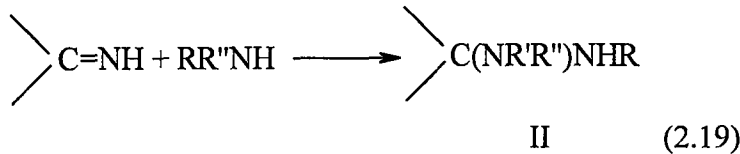
İminler bir çok kimyasal indirgenle indirgenir. Bunlardan aldehit ve ketonları indirgemede kullanılanların pek çoğu iminlerin indirgenmesinde de kullanılır. Özellikle asit içeren sulu sistemler imin indirgenmeleri için uygun değildir. Sodyum ve geri soğutucu altında kaynayan alkol, sodyum amalgam, sodyum bisülfid, $LiAlH_4$, $NaAlH_4$ ve dialkil alüminyum iminleri indirger. Dimetil boranın da 20°C de iminleri çok hızlı bir şekilde indirgediği bulunmuştur.

N-benzilidenanilin, *p*-tiyokresol ile refluks edildiğinde (geri soğutucuda) amin ve disülfüre indirgenir. İminlerin aminlere elektrolitik indirgenmesi de mümkündür.

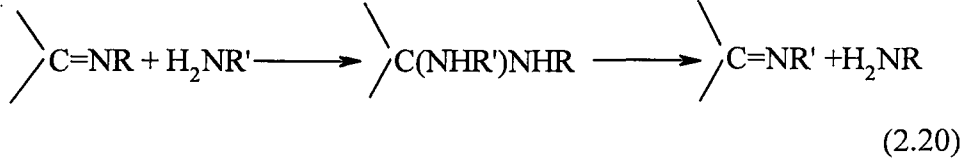
Grignard bileşikleri *N*-benzilbütüilaminle $CoCl_2$ bulunduğu ortamda %98 verimle *N*-benzilidenbütüilamin verir.

Aminlerin katılması

İminlere su katıldığı gibi primer ve sekonder aminler de katılabilmelidir, ara ürün kararlı değildir. Sekonder amin katıldığında oluşan ara ürün reaksiyon başlangıç maddelerini vermek üzere geri dönecektir. 1,1-diaminoalkan ara ürünü kararlı değildir ve sekonder aminlerin katılması durumunda reaksiyon gerçekleşmez çünkü II ara ürününün diaminasyonu sadece başlangıç ürünleri verecektir (2.19).



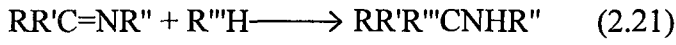
Primer aminler söz konusu olduğunda ise, ara ürünün iki yolla diaminasyonu karşılıklı yer değiştirme reaksiyonu şeklinde gerçekleşir (2.20).



Bu yer değiştirme reaksiyonu iminlerin eldesinde kullanılmıştır. Genellikle ilave edilen aminin kaynama noktası reaksiyon sonucu elde edilen aminin kaynama noktasından yüksektir. Düşük kaynama noktalı amin reaksiyon ortamından uzaklaştırılarak, istenilen reaksiyon ürünü elde edilmiştir (Layer, 1962; Smith, 1965).

Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması

Aktif hidrojen taşıyan çok sayıda bileşik aşağıda görülen şekilde iminlere katılır.



α hidrojeni içeren alifatik aldehit ve ketonlardan türevlenen iminler, aldol kondensasyon reaksiyonları verebilirler. Örneğin, 100°C de HCl'li ortamda *N*-2-propilidenanilin kendisiyle reaksiyona girerek 2,2,4-trimetilhidroquinolin verir.

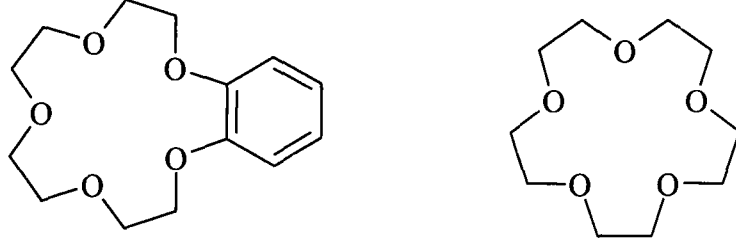
Diğer aktif hidrojen bileşiklerinin alifatik iminlere katıldığı reaksiyonlar nadiren bilinmektedir. Bunun nedeni ise arzu edilen katılma reaksiyonu yerine aldol kondensasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesidir (Layer, 1962).

2. 3. Ta Eterler

2. 3. 1 Makro Halkalı Politerler (Ta Eterler) ve Genel zellikleri

Pedersen tarafından aromatik visinal diollerden türeyen ve dokuz ile altmış arasında atom içeren, halkada  ile yirmi oksijen atomu bulunan otuz  tane halkalı polieter sentezlenmiştir. rn: şekil 2.2. Bu bileşiklerin on beş tanesi katalitik olarak hidrojenlenerek doymuş halkalı polieterlere dönüştürülmüştür. Bunların bir çoğu Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Au^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , La^{3+} , Tl^+ , Ce^{3+} ve Pb^{2+} tuzlarıyla çok stabil kompleksler vermiştir. Bu kompleksler polieter halkasındaki negatif yüklü oksijen atomları ve kation arasında oluşan iyon-dipol etkileşiminden dolayı polieter-tuz kompleksleri olarak oluşmuşlardır. Komplekslerin stokiyometrisi iyonun değerliliğine bakılmaksızın, tek bir iyona bir polieter molekülü olarak belirlenmiştir. Bunlar arasında bazı polieterler, aromatik

hidrokarbonlardaki potasyum hidroksit ve potasyum permanganat gibi inorganik bileşiklerle kompleksler oluşturarak çözünebilmektedir (Pedersen, 1967).



Şekil 2.2 Benzo-15-crown-5 ve 15-crown-5'in formülü

Taç eterler çeşitli metal iyonları ile 1:1 oranında kompleksler vermektedir makrohalkanın ve metal iyonun çapına bağlı olarak 1:2 ve 1:3 oranlarında da kompleksler mevcuttur. 1:1 oranındaki metal taç eter komplekslerinde, metal iyonu poliyeter halkasındaki oyuga yerleşmiş şekildedir Şekil 2.3'de bazı poliyeterlerin halka genişliği ve metal iyonlarının iyonik çapı verilmiştir. Bu yapı X-ışını kristalografi çalışmaları ile de desteklenmiştir (Pedersen, 1970; Truter, 1973; Hayvalı vd., 1999; Hayvalı vd., 2001).

Polieter halkası	Boşluk çapı (Å)	İyon	İyonik çap (Å)
14-Cr-4	1.2-1.5	Li ⁺	1.36
15-Cr-5	1.7-2.2	Na ⁺	1.94
18-Cr-6	2.6-3.2	K ⁺	2.66
21-Cr-7	3.4-4.3	Rb ⁺	2.94
		Cs ⁺	3.34
		Ag ⁺	2.52
		Ba ⁺	2.68

Şekil 2.3 Polieter halka genişliği ve katyonik çap

İkinci grup yapılar ise crown eterin boşluk çapı metal iyonunun çapından oldukça büyük olduğu (doldurulmayan konfigürasyonda) meydana gelir. Bu durumlarda taç eter (bazı oksijen atomlarının koordinasyonda yer almadan) metal çevresinde katlanır. K⁺ ile dibenzo-30-crown-10 arasında oluşan kompleks buna örnek olarak verilebilir. Kompleksleşmede ligand

düz değildir ve K^+ iyonu çevresinde bükülür öyle ki on tane oksijen donör atomunun hepsini de koordinasyona sokar. KI çözültisi ile gerçekleştirilen reaksiyonda iyodür iyonu koordinasyon dışında yer alır. Katlanma sonucu makrosiklik halka K^+ iyonunun elektronik ve sterik gerekliliklerine daha elverişli hale gelir. Bazı özel durumlarda ise taç eter boşluğuna iki metal iyonu yerleşerek koordinasyon oluşturur.

Metal iyon çapının makrohalkadaki oyuk çapından büyük olması durumunda, iki makro halka arasında bir iyon taşıyan sandviç tipi 1:2 veya 2:3 stokiyometrisinde kompleks oluşmaktadır.

Crown-metal iyonunun stokiyometrisi ve kararlılığı sadece halka büyüklüğü tarafından belirlenmemektedir. Stokiyometriye ve kararlılığa etki eden bir çok faktörler arasında; 1) Polieter halka boşluğunun ve ilgili metal iyonunun büyüklüğü, 2) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı, 3) Oksijen atomlarının düzlemselliği, 4) Oksijen atomlarının simetrisi 5) Oksijen atomlarının bazlığı, 6) Polieter halkasındaki sterik engel, 7) Solventle etkileşen iyonun eğilimi, 8) İyondaki elektriksel yük yoğunluğu 9) Taç eterin değişik konformasyonlardaki gerilme enerjileridir. Bu faktörlerin hepsi yapıya belirli katkı sağlar (Pedersen, 1967; Lindoy, 1989; Hayvalı vd., 2001).

Makro halkada yer alan oksijen atomlarının sayısı arttıkça kompleks daha kararlı olmaktadır. Bunun sağlanması için oksijenlerin halkada simetrik olması düzlemsel geometri göstermesi gereklidir Bir oksijenin düzlemsel olarak düşünülebilmesi için halkadaki diğer oksijen atomları gibi aynı düzlemde yer almalıdır. Simetri bütün oksijen atomlarının halka etrafında sıralanmaları durumunda maksimumdur. Polieter halkasında yedi veya daha fazla oksijen varsa bunlar kendilerini düzlemsel konfigürasyonda düzenleyemez. Sterik engel polieter halkasında kompleks oluşumunu engeller.

Kompleksler aşağıdaki eşitliğe göre oluşur:



Sonuçta eğer iyon ile solvent arasındaki etkileşim çok güçlü ise belirli iyonların kompleksleri engellenir veya en aza indirgenir. Çözücünün değişikliği ligandın bağlanma özelliğini değiştirebilir. Özellikle düşük dielektrik sabitine ve çözme gücüne sahip çözücüler daha büyük kompleks kararlılığına neden olur (Pedersen, 1967; Lamb vd., 1979; Izaat vd., 1985)

Makro halkalı taç eterler, kompleks yapabilen tuzların varlığında çözültelerde, kompleks oluşumundan dolayı hem tuzun hem de makro halkalı eterin çözünürlüğünde önemli ölçüde

artıya yol açar. Örn: Dibenzo-18-crown-6'nın potasyum tiyosiyanat kompleksinin metanoldeki çözünürlüğü kendi çözünürlüğünden yüz kat büyüktür (Pedersen, 1967).

2. 3. 2 Taç Eterlerin Fiziksel Özellikleri

Aromatik yan grup içeren polieterler renksiz kristal bileşiklerdir. Bir makro halkalı eterde benzen grubunun sayısı arttıkça erime noktası yükselir (Şekil 2.2). Birden fazla benzo grubu içeren polieterler normal koşullarda suda neredeyse hiç çözünmez. Metilen klorür ve kloroformda ise çok çözünür.

Doymuş polieterler renksiz, viskoz sıvı yada düşük erime noktalı katılardır. Bunlar aromatik eşdeğerlerine göre bütün çözücülerde çok daha fazla çözünürler. Çoğu petrol eterinde bile çözünür ve hatta suda bile farkedilir derecede çözünürlük gösterir.

Makrosiklik polieterler termal kararlılığa sahiptirler. Örneğin; dibenzo-18-crown-6, 380 °C'de destillenebilir, fakat yüksek sıcaklıklarda hava oksijeninden korunması gerekir. Anisol, veratrol gibi aromatik crown eterler de halojenlenebilir, nitratlanabilir veya formaldehitte polieter halkaları içeren reçineler verebilir.

UV spektrumunda doymuş makro halkalı polieterlerin 220 nm'nin üzerinde absorpsiyonu yoktur. Aromatik olanların ise metanolde 275 nm civarında maksimum absorpsiyon gösterirler.

Doymuş makrohalkalı polieterler yaklaşık 1100 cm⁻¹ de IR bandı verirler. Aromatik olanlarda ise buna ilaveten 1230 cm⁻¹'de bir band gözlenir (aromatik-alifatik eter) (Pedersen ve Frensdorff, 1972)

Crown adı	Erime noktası (°C)
Benzo-15-crown-5	79-79.5
Dibenzo-14-crown-4	150-152
18-crown-6	39-40
Benzo-18-crown-6	43-44
Dibenzo- 18-crown-6	164
Dibenzo-24-crown-8	113-114
Tribenzo- 18-crown-6	190-192
Tetrabenzo-24-crown-8	150-152

Şekil 2.4 Bazı makro halkalı polieterlerin crown adı ve erime noktaları

2. 3. 3 Taç Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri

Makro halkalı polieterlerin en önemli özellikleri kompleks oluşturma ve iyon bağlamalarıdır. Özellikle alkali, toprak alkali metallere ve amonyum iyonu ile kararlı kristal kompleksleri verir. Bu tip bileşikler iç kısımda elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofil bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır. Komplekslerin erime noktaları düşüktür direkt metotlarla hazırlanabilir. Schiff bazı içeren crown eterler ise N_xO_y donör atomlarıyla geçiş metal iyonlarıyla koordinasyon bileşikleri oluştururlar.

Siklik polieterlerin en şaşırtıcı ve en çok kullanılan özelliği iyonik bileşiklerin organik çözücülerde çözünebilir kompleksler oluşturmalarıdır. Bir çok durumda organik çözücülerde çözünmeyen tuzlar polieter ilavesiyle çözünür hale gelmektedir. Örn: $KMnO_4$, tert- C_4H_9OK veya K_2PdCl_4 bileşikleri perhidrobenzo-18-crown-6 ilavesi ile aromatik hidrokarbonlarda çözünür hale gelir.

Anyonik büyüklük arttıkça kompleksin çözünürlüğü artar. Organofilik gruplarca çevrilen kompleksleşmiş katyon, bu durumda polar olmayan çevre tarafından daha fazla ve kolay olarak kuşatılır. Bununla birlikte özellikle fazla yük yoğunluğuna sahip düşük polarizlenebilir kabiliyetli küçük anyonlar için; anyon ve apolar solvent arasındaki etkileşim daha azdır. Buna göre florür, sülfat gibi sert anyonların tuzları polieterler tarafından istenilen oranda çözünmez. İyodür, tiyosiyanat, pikrat ve yağ asidi gibi yumuşak iyonların tuzları daha kolay çözünür (Pedersen ve Frensdorff, 1972; Christensen vd, 1974; Hayvalı vd.,1999; Elwahi 1999; Vicente vd., 2000; Hayvalı vd., 2001; Kaya vd., 2001; Botta vd., 2002; Lu vd., 2003).

Makro halkalı polieterler ile tuz arasındaki kompleks oluşumunun varlığı üç ana kriter ile belirlenir; 1) Polieter ve tuzun farklı çözücülerdeki çözünürlüğünün değişmesi, 2) Aromatik bileşiklerin UV-vis spektrumunda karakteristik değişiklik, 3) Komplekslerin kristal olarak izolasyonu. Bu kriterler arasında ikincisi tuzların 270-290 nm bölgesinde güçlü absorpsiyon vermemeleridir (Pedersen, 1967)

2. 3. 4 Taç Eterler ve Kullanım Alanları

Taç eterler sentetik organik kimya alanında oldukça geniş bir uygulama alanında sahiptir. Polieter makrosikliklerle ilgili uygulamalar; sabunlaştırma, esterleştirme, redox reaksiyonları, nükleofilik substitüsyon ve eliminasyon reaksiyonları, Cannizaro reaksiyonu, Witting reaksiyonu, Michael katılması vb., bunlar arasındadır.

Taç eterler daha önce bahsi geçen organik çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça sınırlı olan alkali ve toprak alkali metal tuzların çözünürlüğünün artırılmasında kullanılır. Polieter kompleksleri belirli organik çözücülerde önemli ölçüde çözünürlük gösterdiği için, tuzlar sıklıkla sulu çözeltilerden polieter içeren organik çözücülerle ekstrakte edilebilir. Ekstraksiyon, ancak anyon büyük ve yüksek derecede polarizlenebilir olduğu zaman etkilidir. Örneğin pikrat anyonu ilave avantaj olarak kolay analiz yapmak için 360 nm civarında bir absorpsiyona sahiptir. Bu sebeple, pikrat ekstraksiyonu relatif kompleksleşme gücünün nicel analizi için büyük ölçüde kullanılmıştır. Taç eterler böyle güç şartları kolaylaştırmanın yanı sıra iyon çiftlerini ayırarak oldukça reaktif solvate olmayan anyonların elde edilmesini sağlarlar (Pedersen ve Frensdorff, 1972).

Taç polieterlerin reaktifliği artırma ve çözünürlüğü kolaylaştırmayla ilgili özellikleri arasında; örneğin: Benzen içindeki KOH ile sabunlaşma ve yine benzen içinde $KMnO_4$ ile oksidasyon reaksiyonları sıralanabilir (Pedersen, 1967; Lindoy, 1989).

Polieterler 'faz-transfer-katalizi' olarak sıvı-sıvı veya katı-sıvı gibi farklı iki faz arasındaki reaksiyonları kataliz etmek için kullanılır. Tipik bir sıvı-sıvı faz transfer kataliz reaksiyonu organik fazdaki alkil halojenürün sulu fazdaki sodyum veya potasyum siyanürle reaksiyonudur. Katı sıvı faz transfer katalizinde organik faz (çözünmüş organik reaktantı ve taç eterin çok az bir miktarını içerir) inorganik tuzla direkt olarak karıştırılır. Bu yöntem reaksiyon sonucu su oluşmasını engeller. Bu da hidrolizin yarışma halinde olduğu reaksiyon için belirgin bir avantajdır. Açık yapılarından dolayı taç eterler, kristal katıdan katyonları kolayca ayırırlar ve bir çok sıvı/katı faz transfer reaksiyonları için katalizdirler (Lindoy, 1989; Kaya vd.,2002)

Taç eterlerin nicel tayin için analitik kimyadaki uygulamalarına çok ilginç bir örnek, kloroform içindeki disikloheksanil-18-crown-6 sütteki Ca^{+2} den Sr^{+2} nin ayrılmasında kullanılır. Bu prosedür Sr^{2+} nın miktar olarak tahmin edilmesine de uygulanabilir (Lindoy, 1989).

Herhangi bir katyon için ekstraksiyonun verimliliğinin katyonun poliyeter halkasına en iyi uyduğu durumda arttığı görülmüştür. Ekstraksiyon verimliliği sadece kompleksleşme gücüne değil aynı zamanda bütün türlerin her iki fazda çözünürlüğüne bağlıdır (Pedersen ve Frensdorff, 1972).

Taç eterler özellikle IA ve IIA grubundaki metal iyonları için tasarlanmıştır, bu makrosiklik bileşikler alkali ve toprak alkali gibi belirli metal katyonlarının doğal ve yapay membranlar arasında taşınımı için oldukça fazla potansiyel gösterirler. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı olan ilgilerinin aksine bu tip ligandlar genellikle geçiş metal iyonlarıyla koordinasyon oluşturmak için daha az eğilim gösterirler (Armstrong ve Lindoy, 1975; Hayvalı vd., 1999; Elwahy, 1999; Hayvalı, vd., 2001; Moutet vd., 2001; Botta vd., 2002)

Daha önceden değinildiği gibi çözünürlükteki değişim taç eterlerin kompleksleşmesi sonucu meydana gelir. Sonuçta bu ligandlar tuzların varlığında, kompleks oluşumundan dolayı hem ligandın hem de tuzun çözünürlüğünde karşılıklı olarak artışa neden olur. Örneğin; dibenzo-18-crown-6'nın potasyum tiyosiyanat kompleksinin metanoldeki çözünürlüğü kendi çözünürlüğünden yüz kat büyüktür. Bir çok basit yapıli taç eter suda kısmen çözünse bile kompleks oluştuğunda bu moleküllerin hidrofilik iç kısımları maskelenir. Böylece taç eter tarafından çevrelenen Na^+ , K^+ gibi bir Lewis asidi sistemin lipofilik özelliğinin artışına neden olur (Pedersen ve Frensdorff, 1972).

2. 4. Konu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

L. G Armstrong ve L Lindoy cis-imin bağları içeren azot ve oksijen donör atomlarına sahip yeni makrosiklik ligand bileşikleri sentezleyerek, bu ligandların oluşumu sırasında, 1,3-diaminopropan ile salisilaldehit türevi farklı dialdehit bileşiklerinin reaksiyonlarından Schiff bazı tipinde siklik ligandları elde etmişlerdir (Armstrong ve Lindoy, 1975).

M. Yıldız ve arkadaşları, trietilen glikol bis(2-aminofenil-eter) bileşiğini salisaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit bileşikleriyle etkileştirerek; 1,8-di[N-2-oksifenil-salisiliden]-3,6-dioksaoktan ve 1,8-di[N-2-oksifenil-2-okso-1-naftilidenmetilamino]-3,6-dioksaoktan bileşiklerini sentezleyerek, elde edilen bu Schiff bazlarının moleküller arası hidrojen bağı ve tautomerizmini incelemişlerdir (Yıldız vd., 1998).

N. Gündüz ve arkadaşları, salisilaldehiti 1,3-dibromopropan ve 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan ile etkileştirerek dialdehit bileşikleri elde etmiş ve bu dialdehit bileşiklerinden biri olan 1,5-Bis(2'-formilfenil)-1-5-dioksapentanı 1,3-diaminopropanla THF-MeOH (1:3) ortamında NaBH₄-Boraks ile indirgeyerek halkalı aza-taç eter bileşiği sentezlemişlerdir. Salisilaldehitin 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan ile reaksiyonu sonucu oluşan diğer dialdehit bileşiğinin dietilentriamin ile reaksiyonu sonucu, 23 üyeli, N₃O₄ donör atomlarına sahip orijinal bir koronand bileşiğini elde etmişlerdir (Gündüz vd., 1999).

S. Bilge ve arkadaşları DMF'de salisilaldehitin susuz sodyum karbonatın argon atmosferinde, 2-kloroetil eter ile reaksiyonundan dialdehit bileşiğini sentezleyerek bu bileşiğin kuru THF'de ve argon ortamında, 1,3-diaminopropan ve 1,4-diaminobütan ile reaksiyonu sonucunda iki ayrı Schiff bazının sentezlerini gerçekleştirmişler, elde edilen bu bileşiklerin sodyumborhidrür/boraks ile indirgenmesinden aza-taç eterler elde etmişlerdir (Bilge vd., 1999).

T. Hökelek ve arkadaşları, 1,5-bis(2-formilfenil)-1-5-dioksapentan ve 1,3-diaminopropanın reaksiyonu sonucu 2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo[18,4,0,0^{7,12}]-tetrakosa-7,9,11,20,22,24(1) hekzen ligandını sentezleyerek oluşan bileşiğin kristal yapısını aydınlatmışlar (Hökelek vd., 2000).

Y. Kim ve C. Chung 5,5'-okso-(heksaetilenoksi)bissalisilaldehit ile dipropilentriamin karışımını mutlak etanolde 78°C de 72 saat refluks ederek N,N'-propilenbis[5,5'-okso-bis(heksaetilenoksi)salisaldenimato] olarak isimlendirilen siklik polieter Schiff bazı ligandı elde etmişlerdir (Kim ve Chung, 2001).

İ. Kaya ve arkadaşları dietilenglikol bis(2-aminofenil eter) ve trietilenglikol bis(4-aminofenil eter) ile salisaldehitin sulu alkali ortamda 90° C'de hava ile oksidatif polikondensasyonu sonucu elde edilen oligosalisaldehit (OSA) etkileştirerek yeni oligo(polieter) ligandlarını sentezlemişlerdir (Kaya vd., 2002).

M. Hayvalı ve çalışma grubu, 4'-formil-5'-hidroksibenzo-15-crown-5 bileşiğinin furfurilamin ve 1,2-[2,2'-diaminofenoksi]etan ile kondensasyon reaksiyonundan Schiff baz yapılı taç eter ligandlarını sentezlemişlerdir (Hayvalı vd., 2002).

A. Nadzagdorj ve arkadaşları, salisilaldehitin MeOH'de çeşitli diaminler ile etkileştirilmesinden Schiff bazları ve bu bileşiklerin kuru MeOH'de NaBH₄/Boraks ile indirgenmesinden aminopodandları elde etmişlerdir (Nadzagdorj vd., 2002).

S. Bilge ve arkadaşları salisiladehit türevli bir dialdehit bileşiğini kuru MeOH' de ve argon atmosferinde 1,3-diaminopropan ile etkileştirilmesinden makrosiklik, halkalı bir Schiff bazı sentezleyerek, yine başlangıç maddesinin, dietilentriamin ile reaksiyonundan oluşan, dibenzo-bis-imino taç eterini NaBH₄/Boraks ile indirgeyerek makrosiklik halkalı bir bileşik elde etmişlerdir (Bilge vd., 2002).

Keypour ve çalışma grubu tris(3-aminopropil)amin ile salisilaldehitin reaksiyonu sonucu tris(3-(salisildenimino)propil)amin ve yine aynı aminin 4-hidroksisalisilaldehit ile reaksiyonundan tris(3-(4'-hidroksisalisildenimino)-propil)amin Schiff bazlarını sentezleyerek, ilk ligandın nikel ve bakır komplekslerini oluşturmuşlardır (Keypour vd., 2002).

3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER ve CİHAZLAR

3.1. Kimyasal Maddeler

1,10-Fenantrolin monohidrat, KOH, NaOH, H₂SO₄ (oleum %25 SO₃), dumanlı HNO₃, hidroksiaminhidroklorür, palladyum aktif karbon Pd/C (%10 Pd), hidrazin hidrat (%80), salisilaldehit, 1,3-dibromopropan, silikajel tabakalar, kloroform, metil alkol, Merck firmasının, etil alkol, Riedel firmasının saf çözücü ve kimyasalları.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- 1- FTIR Spektrofotometre: Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ)
- 2- ¹H-NMR Spektrofotometre: Bruker AC-200 MHz (Çözücü olarak %50 diklor metan- metanol) (TÜBİTAK)
- 3- Elementel Analiz: Carlo Erba 1106 (TÜBİTAK)
- 4- Kütle Spektrofotometresi (MS): VG Zap Spect-FAB (TÜBİTAK)
- 5- UV- Vis Spektrofotometre Philips PU 8700 UV-visible, Küvet 10-10.45 mm Hellma, 100- QS (YTÜ)
- 6- Time Master PTI C71 Model Spektrofluorometre ve kuvarz fluorimetrik küvet
- 7- TLC'de UV-VIS model, 50 Hz UVP (ultraviyole lamba) kullanıldı (YTÜ)
- 8- Elde edilen saf maddelerin erime noktaları Electrothermal IA 9100 dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ)
- 9- Destile Su Cihazı Maxima Ultra-Pure Water
- 10- Analitik Terazı Agust Sauter D- 7470
- 11- Magnetik süsseptibilite cihazı "Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance" kullanıldı (YTÜ)

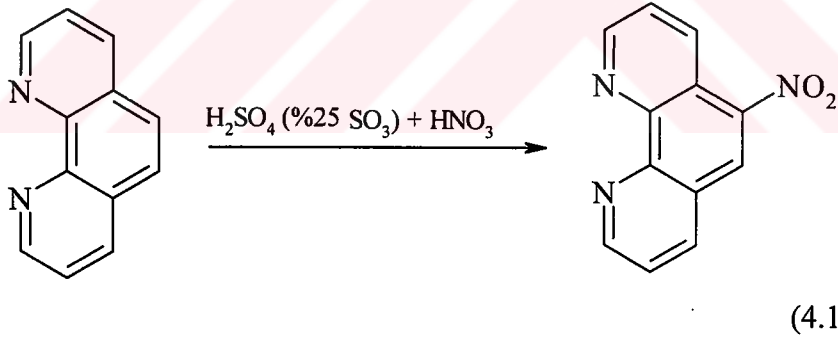
4. DENEYSEL KISIM

4.1. Sentezler

4.1.1 Daha Önce Sentezlenmiş Olan Başlangıç Maddeleri

4.1.1.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin (NF) sentezi:

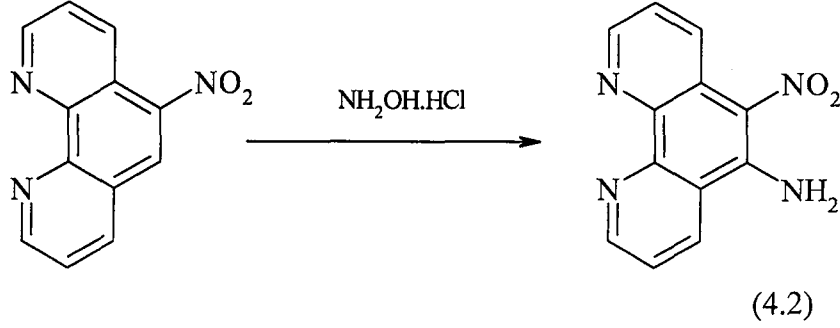
30 g (166.6 mmol) 1,10-fenantrolin monohidrat 150 ml oleumda (%25 SO₃) çözülür ve 80 ml derişik HNO₃ (d=1,42 g/cm³, yaklaşık %72) karıştırılarak ilave edilir. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 170°C nin üstüne çıkmamalıdır. Nitrik asitin ilavesinden sonra 30 dakika daha sürekli karıştırılır. Reaksiyon karışımı, 2000 g. kırılmış buz üzerine yavaş yavaş dökülür ve nötral reaksiyon karışımı elde edilinceye kadar pH-kağıdı ile kontrol edilerek %30 luk NaOH çözeltisi dikkatli bir şekilde ilave edilir. 5-Nitro-1,10-fenantrolin çöker. Çökelti süzülür ve suyla yıkanır. Elde edilen açık sarı kristal yapılı bir bileşik 40 °C kurutulur (Amouyal vd., 1990). IR(KBr): $\nu = 3080$ (Ar-CH), 1625 (C=N), 1523,1370 (-NO₂) cm⁻¹. (Şekil 5.3). Formül : C₁₂H₇N₃O₂, Erime noktası : 197-198 °C, verim: %65.



4.1.1.2 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin (NAF) sentezi:

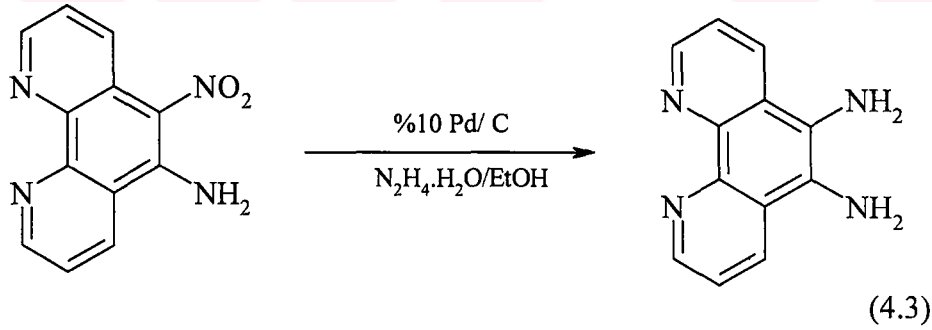
4,0 g (17.8 mmol) 5-nitro-1,10-fenantrolin ve 8,0 g (118.9 mmol) hidroksilamin hidroklorürün 100 ml. etanol içindeki çözeltisi 15 dak. refluks yaptırılır. Damlatma hunisi ile 9.0 g (160,4 mmol) KOH' in 100 ml etanoldeki çözeltisi 45 dak. içinde damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 30 dak. daha refluks yaptırılarak soğumaya bırakılır ve 300 ml buz-soğuk su karışımına dökülür. Çökelti süzülür ve soğuk su sonra metanol ve CHCl₃ ile yıkanır ve 40°C'de etüvde kurutulur. Ürün etil alkolde ve CHCl₃'de çözünüyor. Formül: C₁₂H₈N₄O₂,

Erime Noktası: 300 °C, (Bolger vd, 1996) verim %29, IR(KBr): $\nu = 3401, 3285 (-NH_2), 1651 (C=N), 1598, 1268 (-NO_2) cm^{-1}$ (Şekil 5.4).



4.1.1.3 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin (DAF) sentezi:

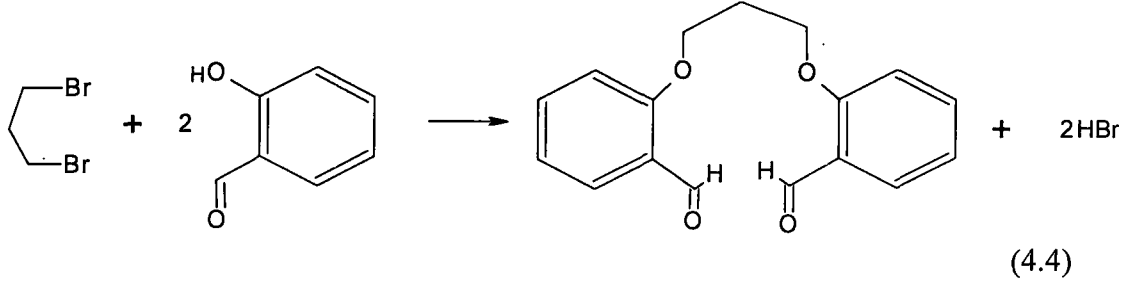
0,2 g (0.83 mmol) 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin ve 0,1 g Pd/C (%10 Pd)'in 200ml etanol içindeki karışımına refluks sıcaklığında 1,0 ml (17.2 mmol) hidrazin hidrat 15 dak. da ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3-4 saat daha refluks edilir ve sıcakken süzülür. Vakum altında konsantre hale getirildikten sonra sarı renkteki ürün petrol eteri ilavesiyle soğuk filtrattan çöktürülür. Çökelti süzülür, soğuk su sonra metanol ve $CHCl_3$ ile yıkanır ve kurutulur. Ürün Formülü: $C_{12}H_{10}N_4$, E.N> 300 °C, (Bolger vd., 1996), verim: % 65, IR(KBr): $\nu = 3387, 3285 (-NH_2), 3050(Ar-CH), 1676 (C=N)cm^{-1}$ (Şekil 5.5). Sentez reaksiyonu 4.3'de görülmektedir.



4.1.1.4 1,5-Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentan (FD) sentezi:

8.0 g sodyum hidroksitin (0.2 mol) 400 ml sulu çözeltisi, 24.4 g salisaldehitin (0.2 mol), 20 ml alkoldeki çözeltisine ilave edilir. Karışım ısıtılır ve 20.2 g 1,3-dibromopropan (0.1 mol) ilave edilir. Homojen bir karışım elde etmek için yeterli alkol (300 ml) sonradan ilave edilir. Çözelti azot atmosferinde 100 saat refluks edilir ve soğutularak 0 °C'de bekletilir. Elde edilen krem renkli ürün kristalleri suyla yıkanır. Eter-kloroform karışımı kullanılarak tekrar

kristallendirme yapılır. Ürün Formülü: $C_{17}H_{16}O_4$, E.N: 99 °C, (Amstrong ve Lindoy, 1975) verim: %75, IR(KBr): $\nu = 3050(\text{Ar-CH})$, 2978, 2902, 2851 (Alif.-CH), 1702(-C=O), 2774(-CHO), 1242 (C-O-C_{aromatik}), 1063 (C-O-C_{aromatik}) cm^{-1} (Şekil 5.6). Sentez reaksiyonu 4.4'de görülmektedir.



4.1.2 Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.2.1 3,4:10,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dien ligandının (DDDFP) sentezi:

0.3072 g FD (1.08 mmol) nin 50 ml mutlak etanoldeki çözeltisine, 0.2273 g DAF nin (1.08 mmol) 30 ml mutlak metanoldeki çözeltisi 30 dak içinde damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde geri soğutucu altında 2 saat karıştırılarak refluks edilir. Reaksiyon ürünü içindeki çözücü 10 ml kalana kadar buharlaştırılır. Ürün saflaştırma amacı ile önce 10 + 10 ml eter ile yıkanır daha sonra metanol ile fraksiyonlu kristallendirme işlemi gerçekleştirilir. Elde edilen ürün içinde 5,6-diamino-1,10-fenantrolin tam olarak uzaklaştırılmadığından silikajel kolon kullanılarak %50 metanol-kloroform karışımı ile saflaştırılır. Elde edilen sarı renkteki madde metanol, etanol, etil asetat ve diklor metanda az çözünmekte, kloroform-metanol (%50) karışımında çok iyi çözünürlük göstermektedir. Verim: 0.297 g (%60); E.N.; 269 °C, IR(KBr): $\nu = 3438(\text{OH})$, 3080 (Ar-CH), 2978-2902 (CH), 1625 (C=N), 1242 (C-O-C_{aromatik}), 1063 (C-O-C_{aromatik}) cm^{-1} (Şekil 5.7). ¹H-NMR (%50 kloroform-metanol): $\delta = 2.38-2.43(\text{q, -CH}_2\text{-})$, 4.15-4.21(t, 4H, Aryl.-O-CH₂), 6.67-6.95(m, fent.H), 7.15-7.65(m, Aromt. H), 8.73(s, 2H, -C=N-), 9.0(d, 2H, -C=N-) (Şekil 5.8). MS+FAB tekniği ile çözücü olarak DMSO kullanıldığında, m/z: 477.1(L+ H₂O) (Şekil 5.9). UV-vis spekt. (Şekil 5.10). Floresans spekt. (Şekil 5.11, 5.12). Yüzde bileşimi C₂₉H₂₂N₄O₂(458 g/mol): C, 75.98; H, 4.80; N, 12.23. Bulunan: C, 75.55; H, 4.52; N, 12.27.

4.1.2.2 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolinopenta dekan-1,12-dien Cu (II) Kompleksinin [DDDFP-Cu(II)] sentezi:

2 Mmol (0,916 g) 3,4:10,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dien ligandı 60°C'de doyunluğa kadar mutlak alkolde çözüldü. Ligand çözeltisine 1 mmol (0.1705 g) CuCl₂.2H₂O 10 ml alkoldeki çözeltisi ve pH: 8'e gelene kadar 0,05 N NaOH ilave edildi. Karışım 60°C'de 20 dak. ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduğunda yeşil çökelti elde edildi. Çökelti süzüldü, önce mutlak alkolle, sonra dietil eterle yıkanarak kurutuldu. DDDFP-Cu kompleksi metanol, etanol ve etil asetatta çok az çözünmektedir. Verim: 0.519 g (%53). E. N. > 350°C. Çözünürlüğü denenen çözücülerde çok az olduğundan ¹H-NMR ile yapısı aydınlatılamadı. IR(KBr): $\nu=3412(\text{H-bağı}), 3080(\text{Ar-CH}), 2953-2876 (\text{CH}), 1625(\text{C=N}), 1242 (\text{C-O-C}_{\text{aromatik}}), 1063 (\text{C-O-C}_{\text{aromatik}})\text{cm}^{-1}$ (Şekil 5.13); Yüzde bileşimi; C₅₈H₄₄N₈O₄Cu (979.5 g/mol): C, 71.05; H, 4.49; N, 11.43 . Bulunan: C, 71.10; H, 4.10; N, 11.9.

4.1.2.3 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolinopenta dekan-1,12-dien Co(II) Kompleksinin [DDDFP-Co(II)] sentezi:

2 Mmol (0,916g) 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolinopentadekan-1,12-dien ligandı 60°C'de mutlak alkolde 30 dak. ısıtılarak çözüldü. Ligand çözeltisine 1 mmol (0,238 g) CoCl₂.6 H₂O 10 ml alkoldeki çözeltisi ve pH=8'e gelene kadar 0,05 N NaOH ilave edildi. Karışım 60°C'de 20 dak. ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduğunda kahverengi çökelti elde edildi. Çökelti süzüldü, önce mutlak alkolle, sonra dietil eterle yıkanarak kurutuldu. DDDFP-Co kompleksi metanol, etanol ve etil asetatta çok az çözünmektedir. Verim 0.38 g (%39), E.N: > 350°C'de bozulma gözlemlendi, IR(KBr): $\nu=3412(\text{OH}), 3080(\text{Ar-CH}), 2953-2876 (\text{CH}), 1625(\text{C=N}), 1242 (\text{C-O-C}_{\text{aromatik}}), 1063 (\text{C-O-C}_{\text{aromatik}})\text{cm}^{-1}$ (Şekil 5.14). Çözünürlüğü denenen çözücülerde çok az olduğundan ¹H-NMR ile yapısı aydınlatılamadı. Yüzde bileşimi: C₅₈H₄₈N₈O₆Co (1011 g/mol) C, 68.84; H, 4.35; N, 11.08 . Bulunan: C, 68.66; H , 4.21; N, 11.32.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Sentezler

Deneysel çalışmaya 1,10-fenantrolinin derişik sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucunda, NF sentezi ile başlanmış daha sonra NF, KOH'li ortamda hidroksilamin hidroklorürün etanoldeki çözeltisi ile aminlenmiş NAF elde edilmiş ve NAF nin hidrazin hidrat ve Pd/C ile indirgenerek, DAF literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Şekil 5.1). FD, salisilaldehit ile bazik ortamda 1,3-dibromopropanın azot atmosferinde reaksiyonundan literatürde belirtildiği gibi sentezlendi. FFFDP, Cu(II) ve Co(II) kompleksleri ilk defa sentezlenmiştir. Ligandın, Cu(II) ve Co(II) komplekslerin sentezi, sırası ile Şekil 5.2'de görülmektedir.

Ligandın ¹H-NMR Değerleri

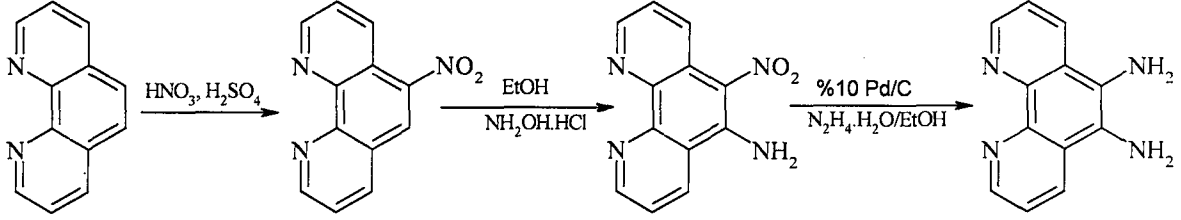
Ligandın ¹H NMR spektrumundan 8 çeşit proton tesbit edilmiştir. Bunlar; 2.38-2.43 ppm de taç eter halkasında -CH₂-'ye ait 2H'e karşı gelen quinted, 4.15-4.21 ppm de, Aril-O-CH₂-ye ait triplet, 6.67-6.95'de fenantrolin halkasındaki aromatik protonlara ait multiplet, 7.15-7.65 ppm de salisilaldehit halkasındaki aromatik halkaya ait multiplet ve 8.73 ppm de Schiff bazındaki imine ait 2H lik ve 9.0 ppm de fenantrolin halkasında yer alan imine ait 2H lik dublet halinde abs. piklerinin yanı sıra 3.32 ppm deki singlet serbest H₂O'ya ve 4.47 ppm deki ise serbest CH₃OH'a aittir. ¹H NMR spektrumunu alınırken molekül içinde elektronegatif atoma bağlı proton olmadığı düşünülüğünden döteryum ile yer değiştirme işlemi yapılmamıştır (Şekil 5.8).

DDDFP-Cu(II) ve DDDFP-Co(II) komplekslerinin çözünürlükleri denediğimiz tüm solventlerde ¹H NMR ölçümü için yetersiz kaldığından ¹H NMR tetkikleri yapılamamıştır.

IR Spektrumu Değerleri

Elde ediliş sırasına göre 1,10-fenantrolinin substitüsyon ile ilgili IR spektrumları Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5' de görülmektedir. NF nin IR spektrumunda 1523 ve 1370 cm⁻¹'de gözlenen kuvvetli abs. piki -NO₂ grubuna ait gerilme pikidir ve -NO₂ grubunun oluştuğunu göstermektedir. NAF nin IR spekt. 3401-3182 cm⁻¹'de görülen abs. piki -NH gerilmesine aittir ve -NH₂ nin fenantrolin halkasına sübstitue olduğunu göstermektedir. DAF'nin IR spektrumunda ise -NO₂' ye ait abs. spektrumu kaybolmakta ve karakteristik -NH₂ piki

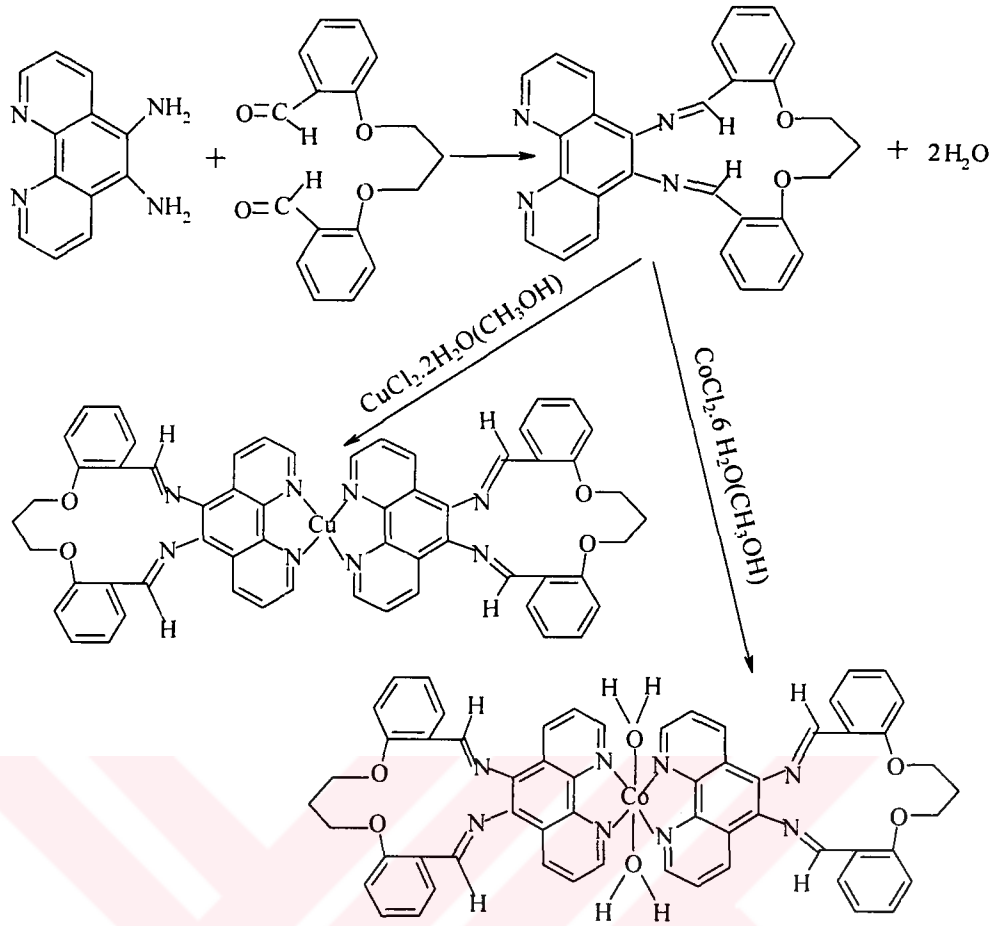
görülmektedir. IR değerleri literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir (Amouyal vd., 1990; Bolger vd., 1996).



Şekil 5.1 NF, NAF ve DAF'nin sentezi

Bir dialdehit bileşiği olan FD literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen molekülün IR spektrumunda Ar-O-CH_2- grubuna ait 1242 cm^{-1} 'de asimetric ve 1063 cm^{-1} 'de simetric gerilme, 2978 , 2902 cm^{-1} de simetric ve asimetric gerilme ve aromatik aldehit grubuna ait 2774 cm^{-1} de zayıf abs. piki görülmektedir (Şekil 5.6). Sentezlenen FD nin IR spektrumu ile literatür değerleri benzerlik göstermiştir (Amstrong ve Lindoy, 1975).

Ligand ve komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde $3412-3438 \text{ cm}^{-1}$ de solvate haldeki CH_3OH 'a ait ve H_2O 'ya, 1625 cm^{-1} de ligand ve komplekslerdeki karakteristik imin ($-\text{C}=\text{N}-$) gerilme bandı, 1242 ve 1063 cm^{-1} $\text{C-O-C}_{\text{aromatik}}$ gruba ait simetric ve asimetric IR gerilme bantları tesbit edilmiştir. Ligandın, L-Cu(II) ve L-Co(II) komplekslerinin IR spektrumları Şekil 5.7, 5.13, 5.14' de görülmektedir. IR ve elementel analiz değerleri Şekil 5.2'de görülen molekül formül ile uygunluk göstermektedir.



Şekil 5.2 Ligand ve metal komplekslerinin sentezi

UV Spektrumu Değerleri

Ligandın ve komplekslerinin UV spektrumları incelendiğinde çözünürlüklerinden dolayı L. L-Cu(II) ve L-Co(II) sırasına göre absorpsiyonlarının düştüğü gözlenmiş, ligandın ve komplekslerinin yük-transfer geçişleri aynı dalga boyuna rastladığından bu geçişlerin belirgin bir farklılığı gözlenmemiştir (Şekil 5.10). UV spektrofotometrik tetkiklerden ligand ve komplekslerde yer alan C=N' a ait 350 nm den aşağıda (n- π*) ve (π- π*) geçişlerine ait kuvvetli bantlar görülmektedir. Benzo grubu içeren bütün siklik polieterler 275 nm de karakteristik absorpsiyon (metanollü ortamda) verdiği ayrıca 280 nm de ikinci bir pikin gözlemlendiği, bazen hipsokromik etki ile belirtilen pik değerinden ayırt edilemediği belirtilmektedir (Pedersen ve Frensdorff, 1972). Şekil 5.10'da de 275 nm de, çözücü olarak metanol kullanıldığında liganda ve Cu(II), Co(II) komplekslerine ait abs. pikleri görülmektedir. Komplekslerde yük transfer geçişleri nedeni ile belirtilen pik genişlemekte ve 285 nm deki pik hipsokromik etki nedeni ile diğerinden ayırt edilememektedir.

MS Spektrumu Değerleri

Ligandın molekül yapısı FAB + MS ile incelendi (DMSO) ve m/z: 477.1 (L + H₂O) olarak bulundu (Şekil 5.9). Buradan da ligandın halkalı bir yapıda olduğu ve 1 mol ligand içine 1 mol H₂O un hidrojen bağları ile sıkı bir şekilde tutunarak moleküler yapı ile bütünleştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca MS spektrumu incelendiğinde molekül pikinden sonra gözlenen 3x31'lik kütle farkı metanole aittir ve 3 metanol molekülünün solvate halde ligand molekülü ile bütünleştiğini görülmektedir. Literatürde de bazı Schiff bazı ligandının su ve çözücü ile solvate halde molekül yapı ile bütünleştiği belirtilmektedir (Rockcliffe vd., 1996).

Fluoresans Spektrumu Değerleri

DDDFP'nin PTI-Time Master C71 model spektrofotometre kullanılarak, %50 metanol-kloroform solvent karışımı ile 10^{-3} – $0.5 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında *tres time resolved emission spectrumu* alındı. Maksimum floresans özelliğinin görüldüğü emisyon dalga boyu 427 nm dir ve maksimum emisyon 10^{-5} M ligand konsantrasyonunda gözlenmiştir (Şekil 5.11). Belirtilen konsantrasyonda absorpsiyon şiddeti 243.64 dür. 10^{-5} M den daha yüksek konsantrasyonlarda moleküllerin quench etkisi ile floresans şiddetinde azalma saptanmıştır. Bunun yanında daha düşük ligand konsantrasyonlarında moleküllerin belirli dalga boylarında, emisyon ve floresans özellikleri floresans özelliği gösteren madde miktarına bağlı olarak azalmaktadır. DDDFP nin fluorimetrik tetkikinden kuvvetli floresans özelliğine sahip olduğu söylenebilir. En yüksek absorpsiyon şiddetine sahip 4 ml 10^{-5} M DDDFP çözeltisine ayrı ayrı 1 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M Co(II) ve Cu(II) çözeltileri ilave edildiğinde kompleksin ve metal iyonlarının quench etkisi ile ligandın floresans özelliğinde şiddetli bir azalma görüldü (Şekil 5.12). Fluorimetrik tetkiklerden sonra elde edilen verilerden eser miktardaki metallerin kantitatif tayini için ligandın floresans özelliklerindeki değişiminden yararlanılabileceğini düşünmekteyiz.

Magnetik Süsseptibilite Değerleri

Sentez edilen komplekslerin magnetik süsseptibiliteleri ölçülerek elde edilen değerlerden magnetik özellikler saptandı. Hesaplanan değerler teorik değerlerle karşılaştırılarak metallerin değerlik tabakasındaki eşleşmemiş elektron sayıları, hibrit türü, koordinasyon sayısı ve geometrisi bulunmaya çalışıldı.

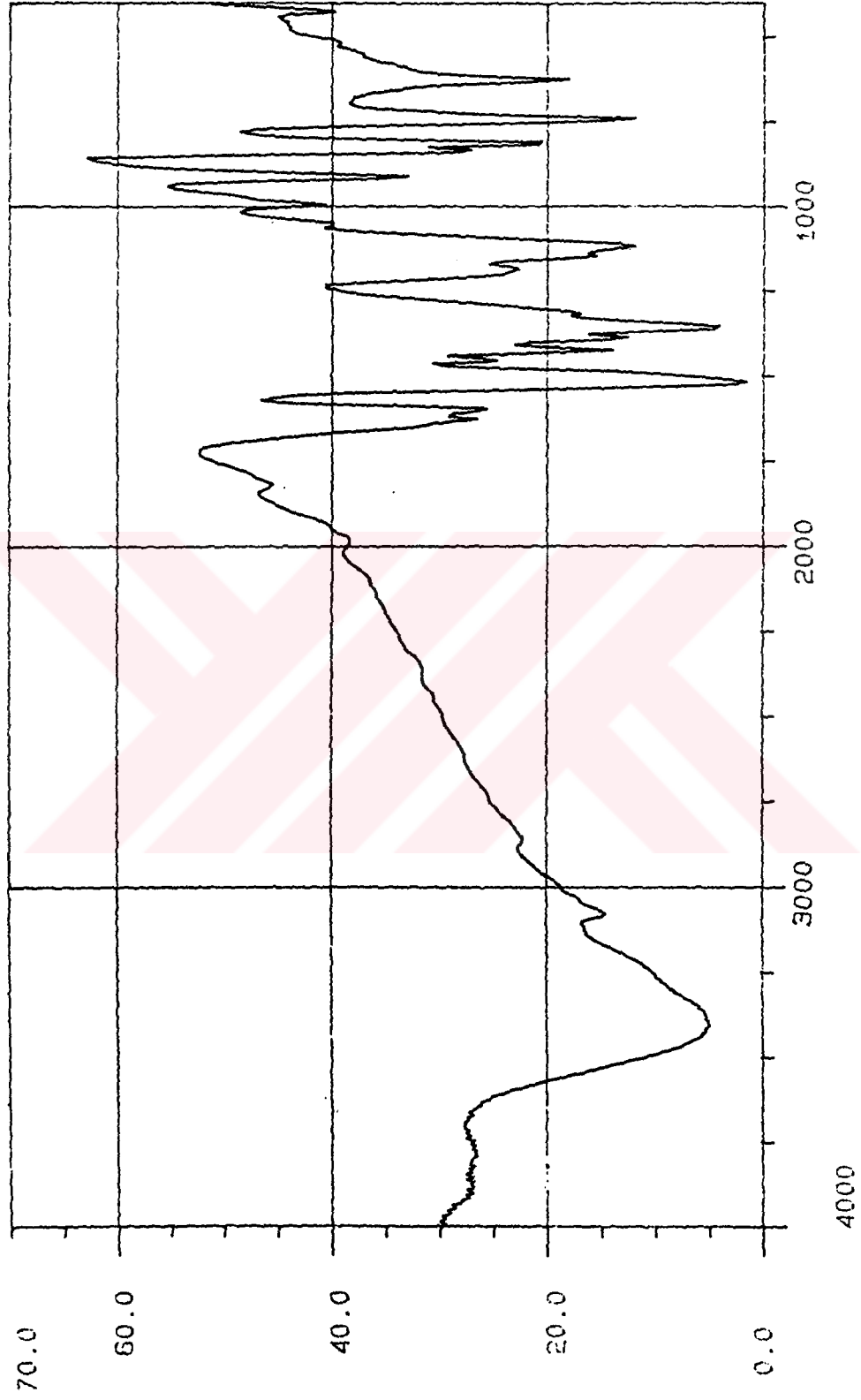
Magnetik tetkiklerden sonra elde edilen sonuçlara göre, her bir Co(II) atomu üç, Cu(II) atomu bir eşleşmemiş elektrona sahiptir. Eşleşmemiş elektron sayılarından, Co(II) kompleksinin

yüksek spin yapıda sp^3d^2 hibritini oluşturacak şekilde oktahedral, Cu(II) kompleksinin ise sp^3 hibritini oluşturacak şekilde tetrahedral geometride olduğu saptanmıştır.

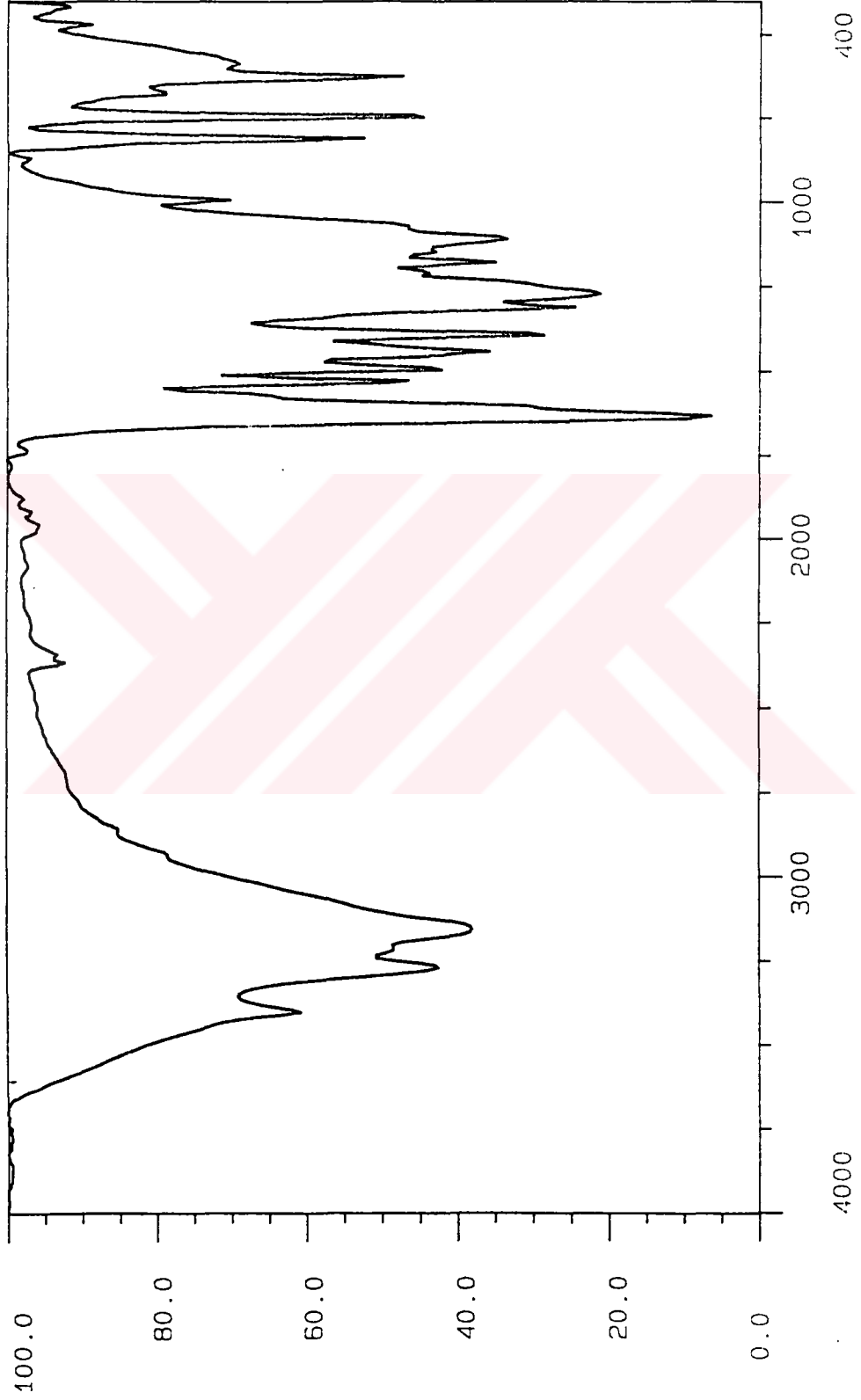
Çözünürlük

Elde edilen ligandın çözünürlüğü %50 $CH_2Cl_2 + CH_3OH$ 'da iyi CH_2Cl_2 'da çok az diğer solventlerde ise hemen hemen hiç yoktur.

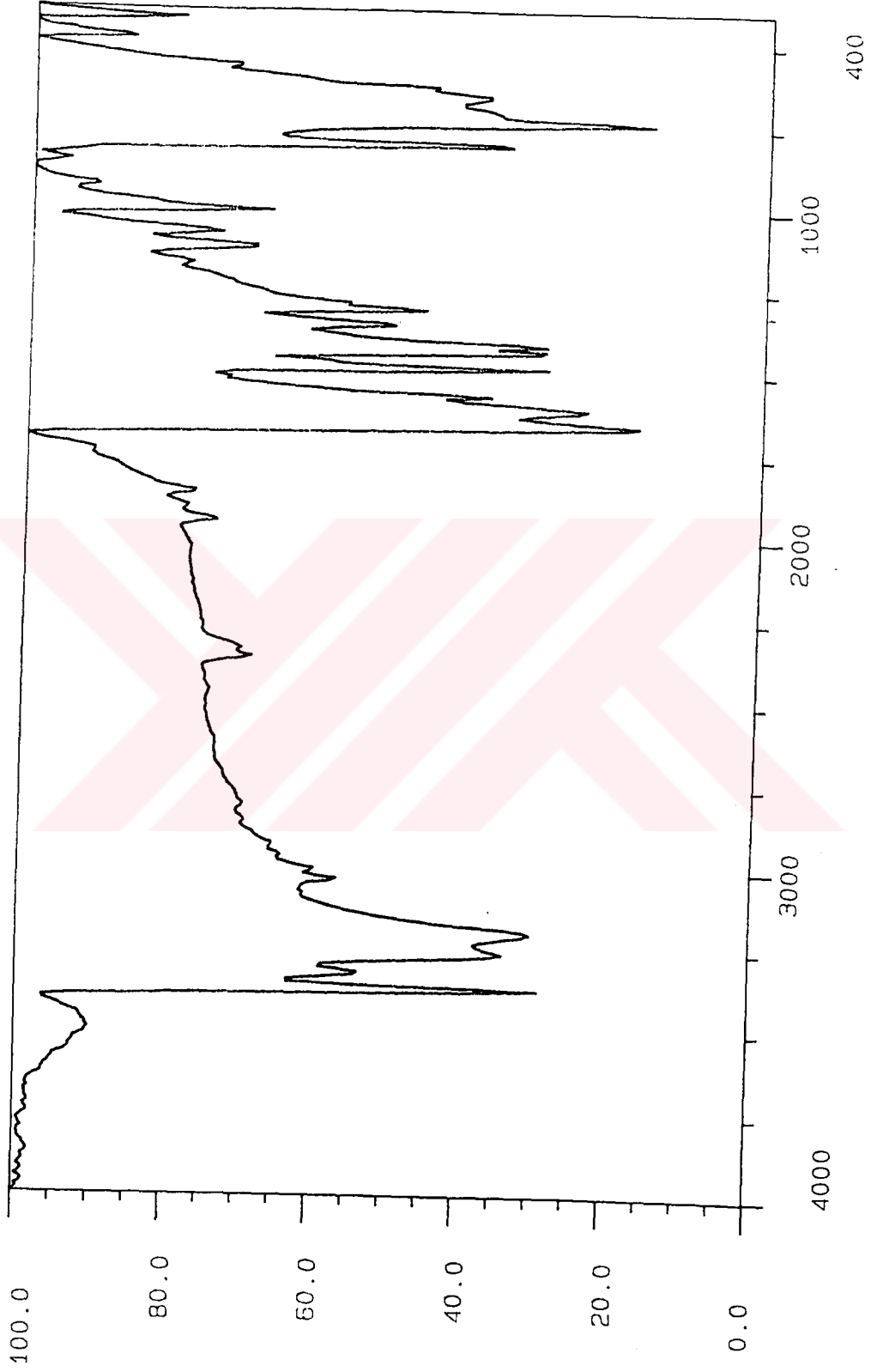
Cu(II) ve Co(II) kompleksleri için uygun solvent bulunamamıştır.



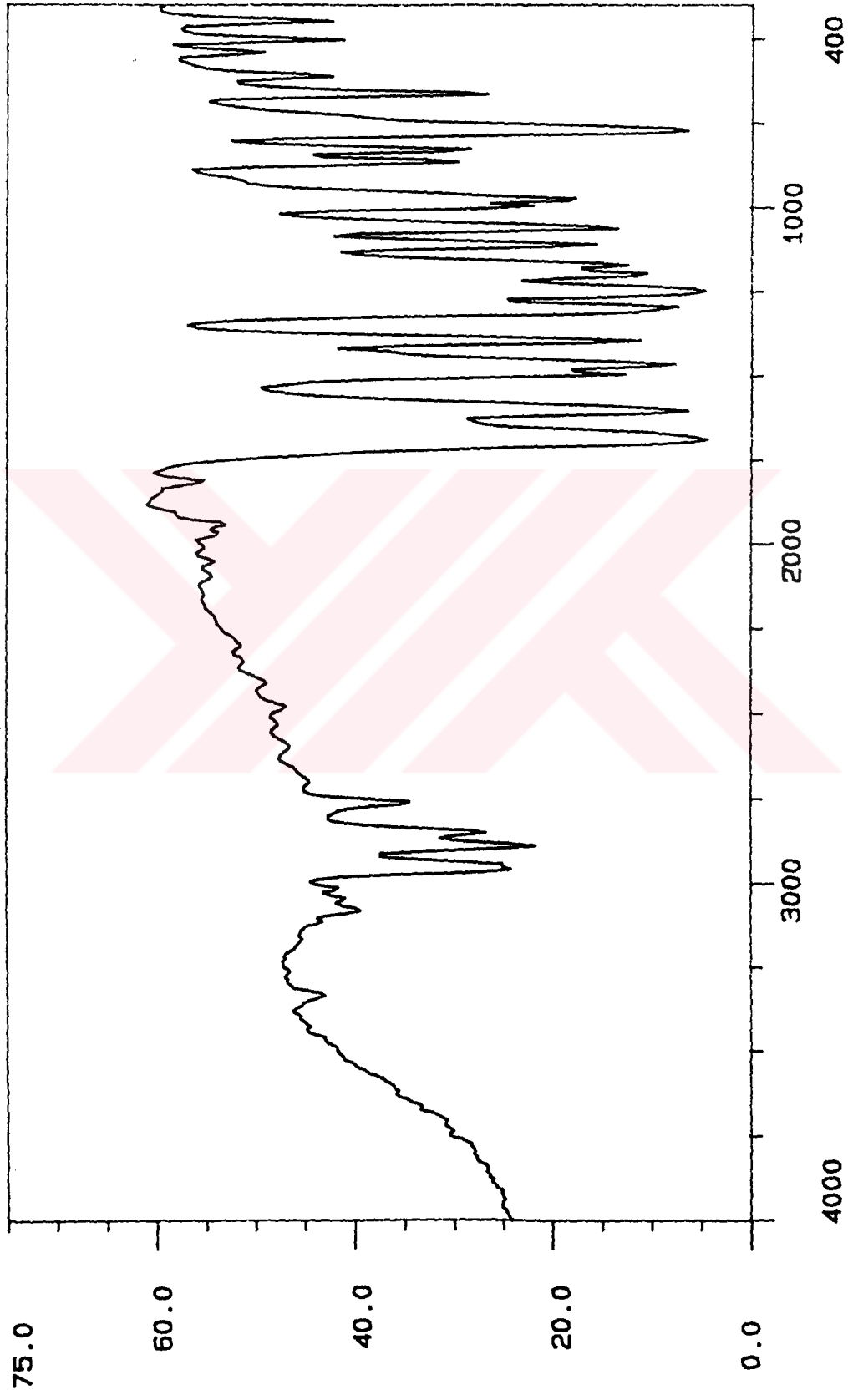
Şekil 5.3 5-Nitro-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



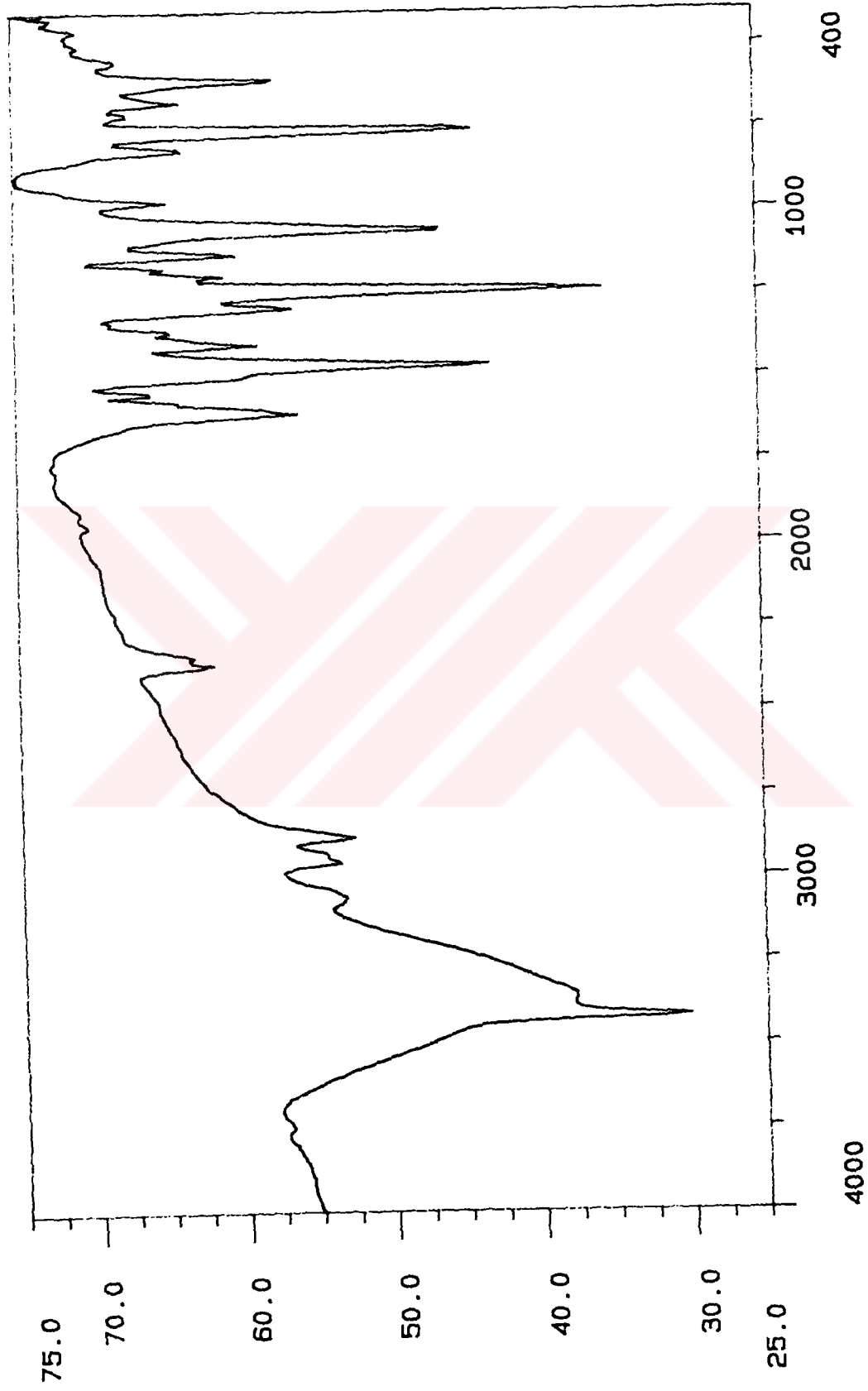
Şekil 5.4 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



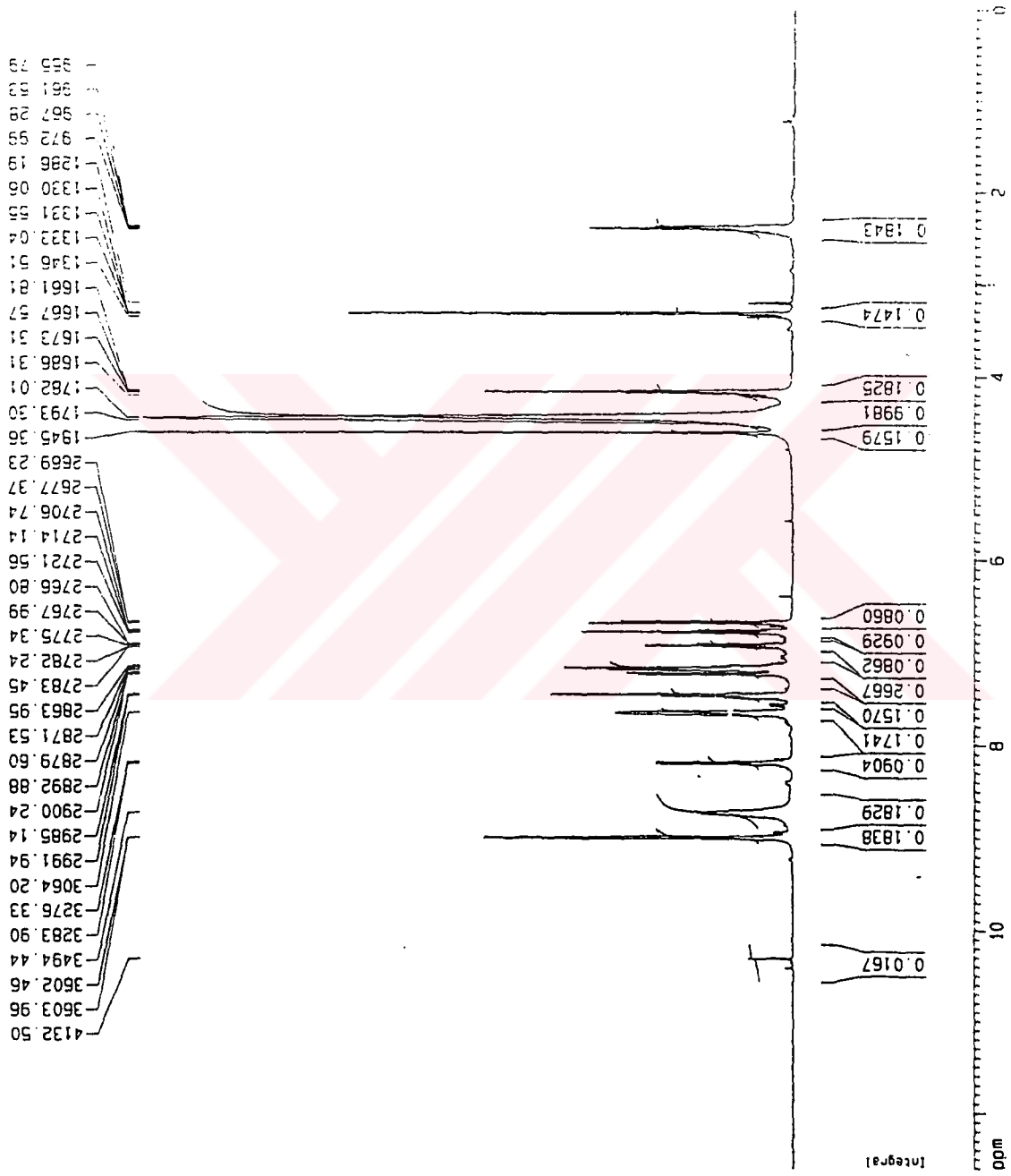
Şekil 5.5 5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



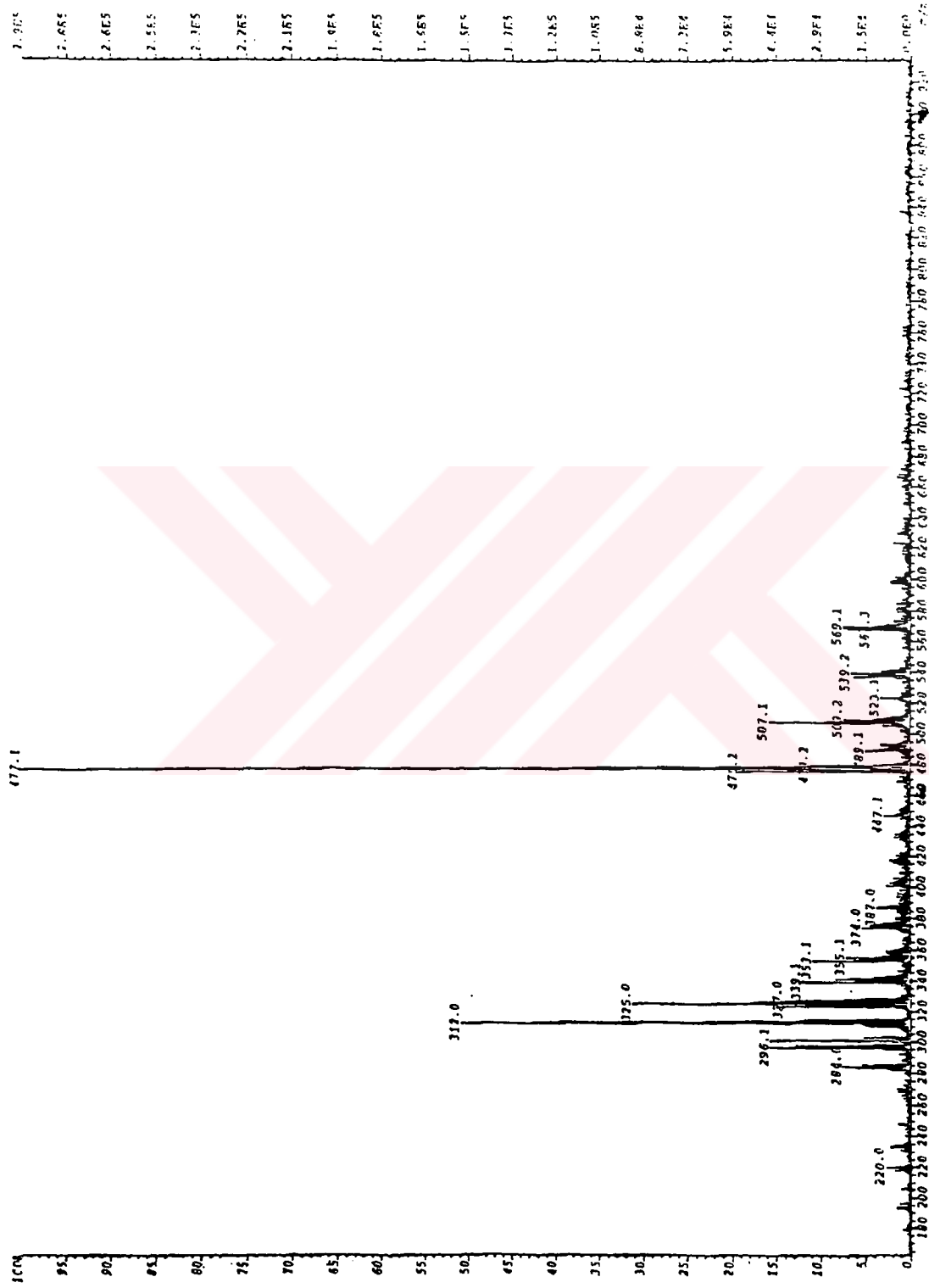
Şekil 5.6 1,5-Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentann IR Spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



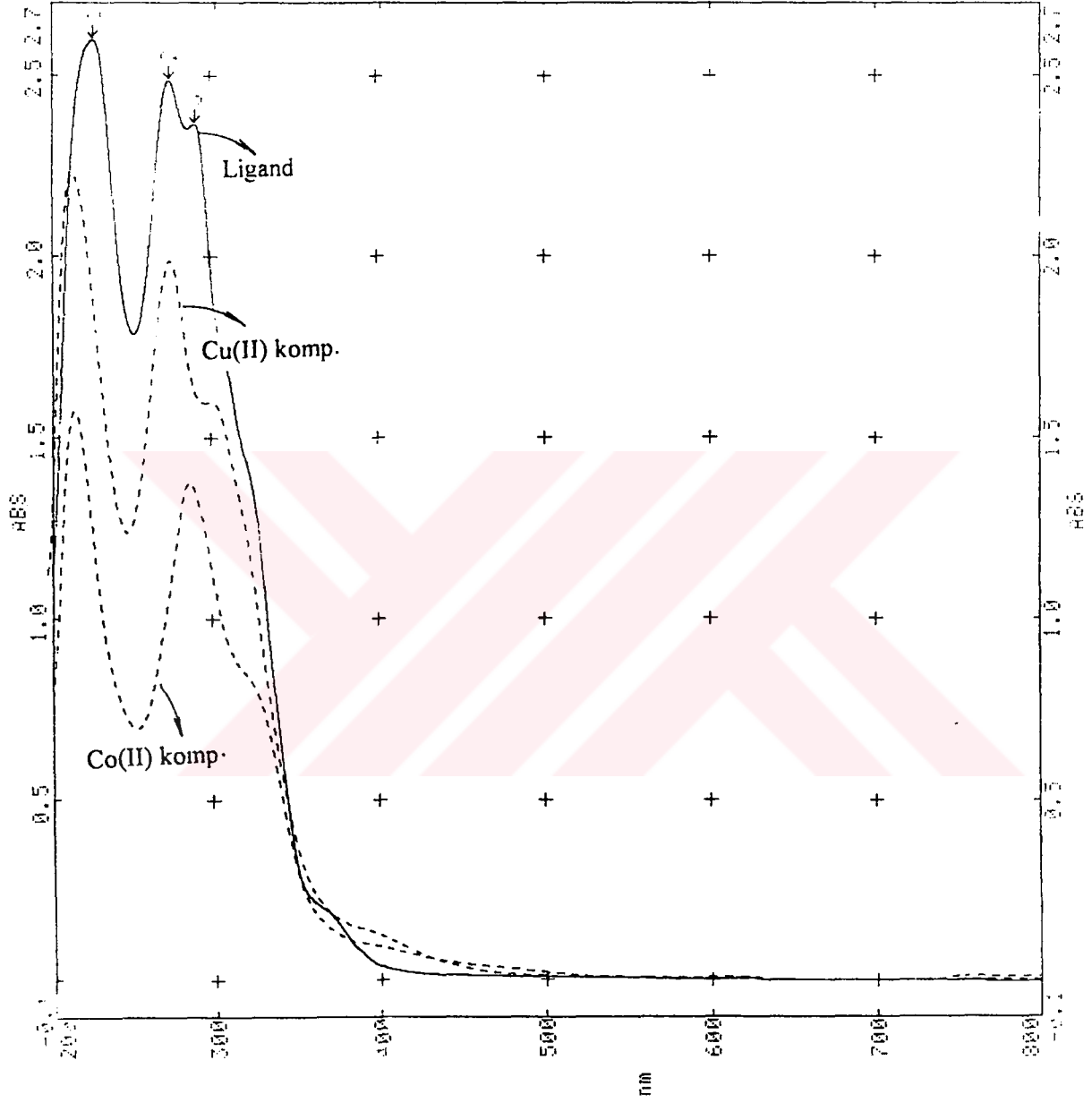
Şekil 5.7 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-diksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dienin IR Spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



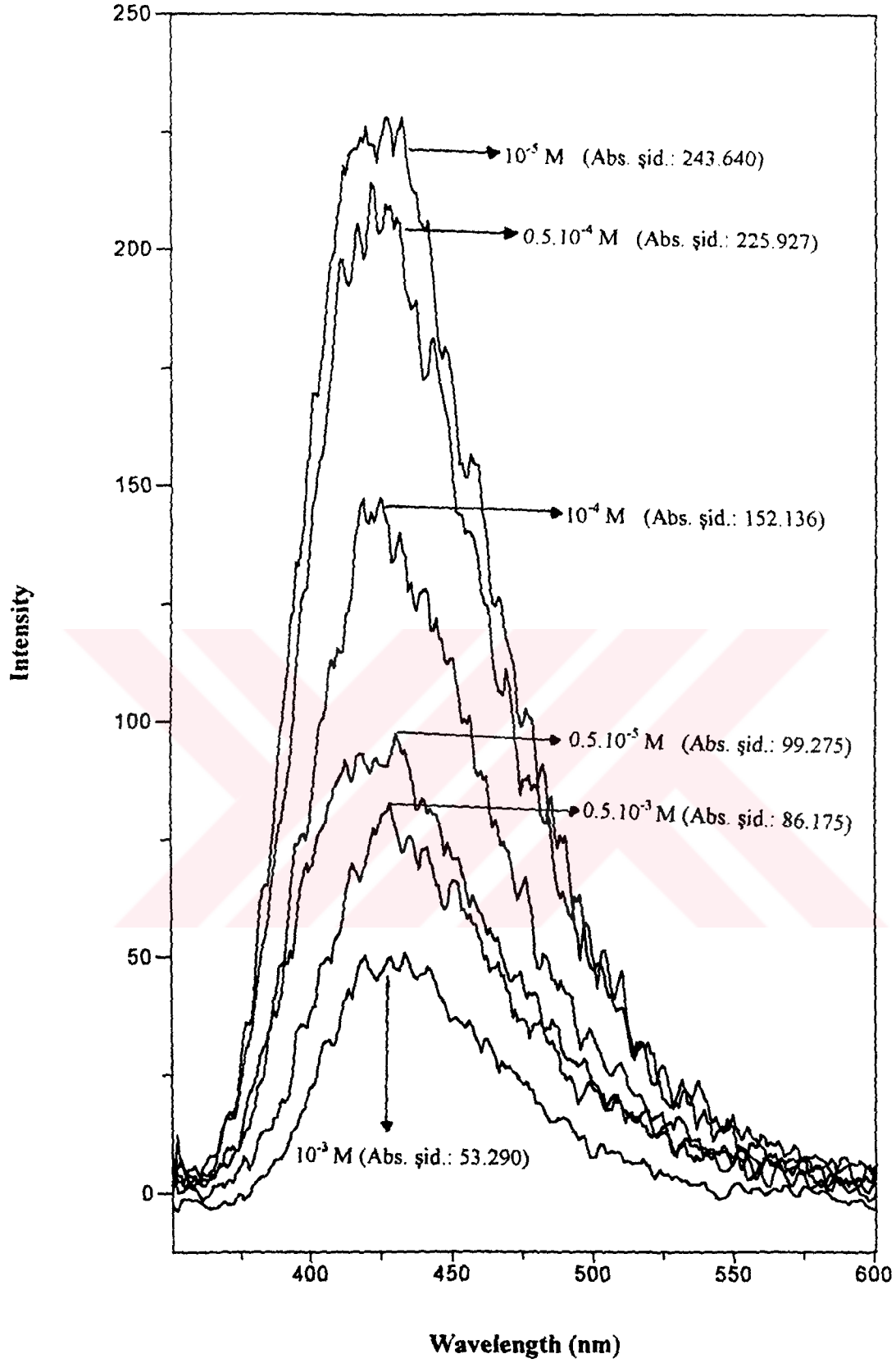
Şekil 5.8 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dienin ¹H NMR Spektrumu



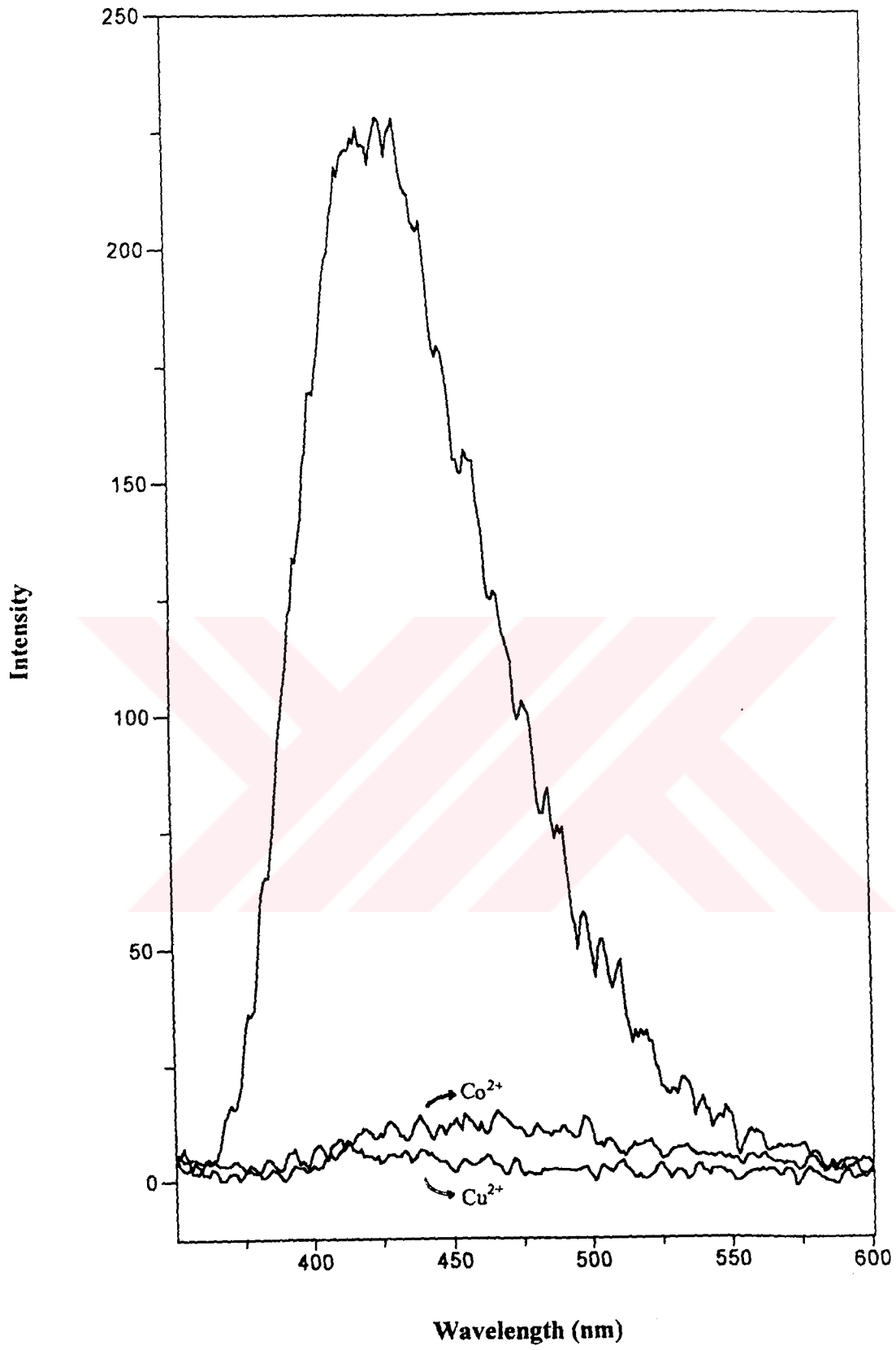
Şekil 5.9 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dienin MS Spektrumu



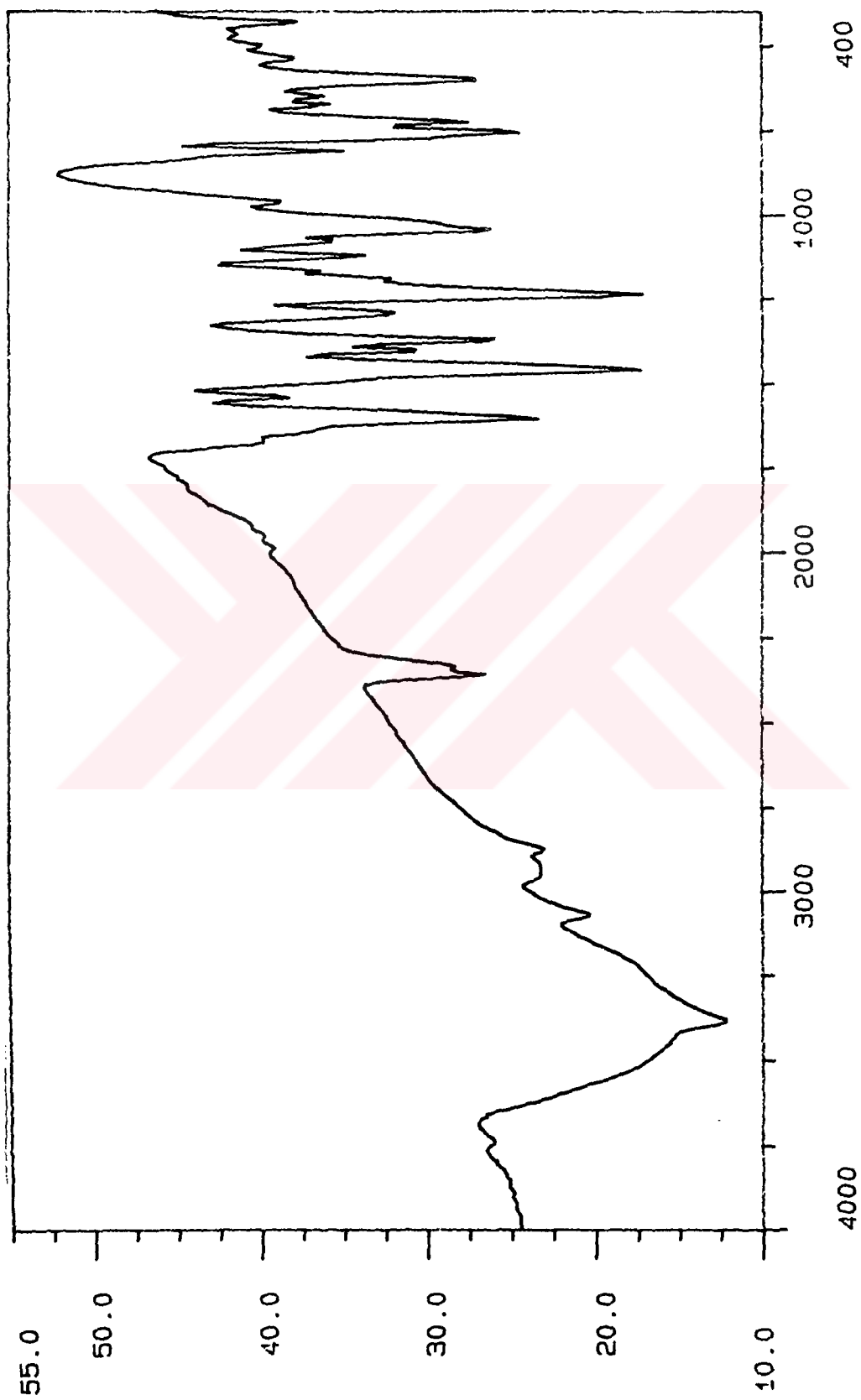
Şekil 5.10 Ligand, Cu(II) Kompleksi ve Co(II) komplekslerinin Metanol Ortamında UV-vis Absorbsiyon Spektrumları



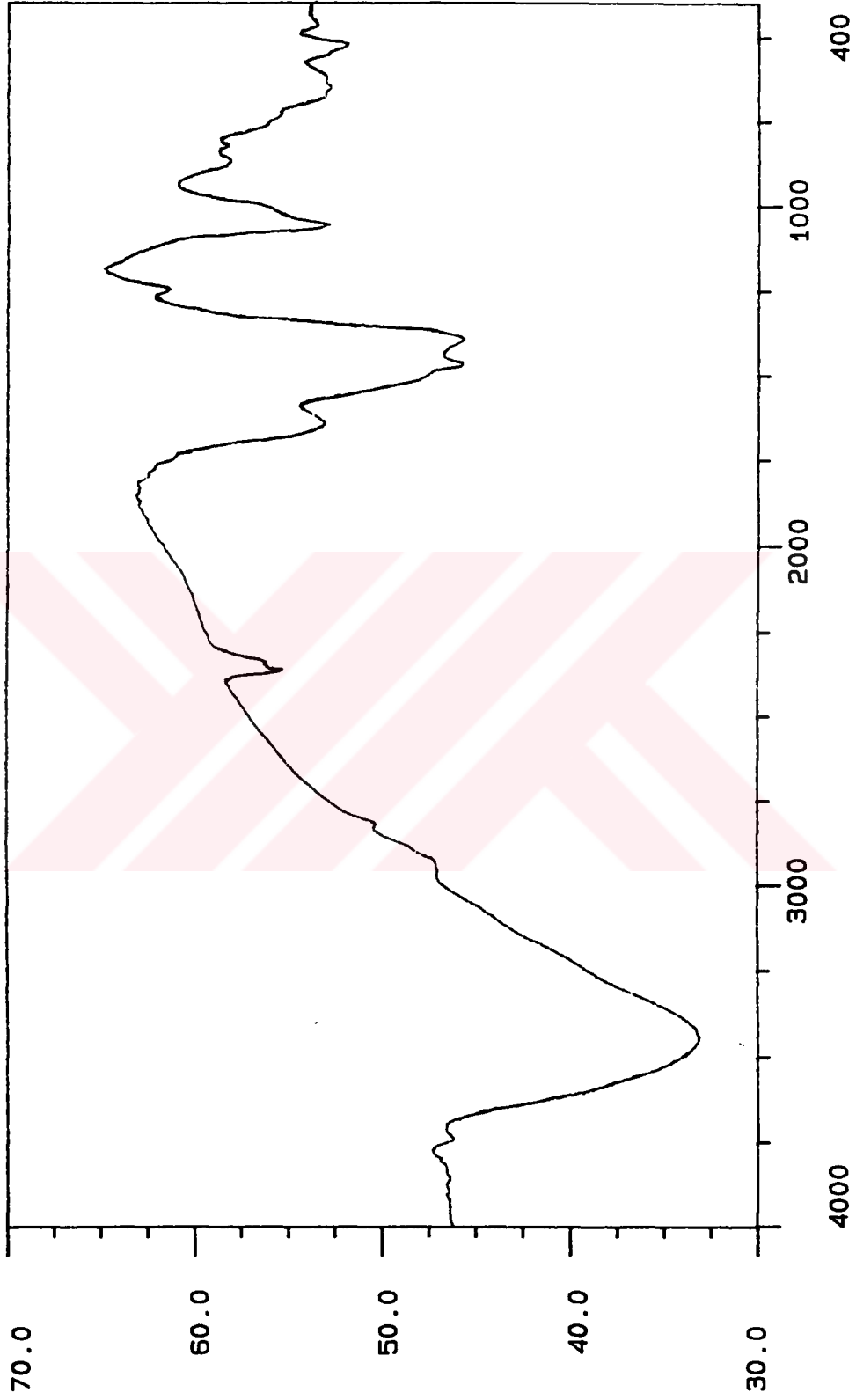
Şekil 5.11 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioxa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dienin Floresans Spektrumu



Şekil 5.12 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dien, Co(II) ve Cu(II) kompleksinin Fluoresans spektrumu



Şekil 5.13 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dien ligandının Cu(II) kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5.14 3,4:10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioksa-14,15-fenantrolino-pentadekan-1,12-dienligandının Co(II) kompleksinin IRSpektrumu

KAYNAKLAR

- Adam, K. R., Leong, A. J., Lindoy, L. F., Lip, H. C., Skelton, B. W., White, A. H., (1983), "Ligand Design and Metal-Ion Recognition. Interaction of Nickel(II) with 17- to 19-Membered Macrocycles Containing O₂N₃ Donor Sets and the X-ray Structure of the Parent 17-Membered Macrocyclic Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, 105:4645-4651.
- Amouyal, E., Hamsi, A., Chambron, J. C., Sauvage, J. P., (1990), "Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in Its Ground and Excited States: Bis(2,2'-bipyridine) (dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine-*N*⁴*N*⁵)ruthenium(II)", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1841-1845.
- Angeloff, A., Daran, J. C., Bernadou J., and Meunier, B., (2000), "The Ligand.10-Phenanthroline-2,9-dicarbaldheyde Dioxime can Act Both as a Tridentate and as a Tetridentate Ligand–Synthesis, Characterization and Crystal Structures of its Transition Metal Complexes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1985.
- Ansell, M. F., (1973), "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Aliphatic Compounds, Vol., I, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Armstrong, L. G., and Lindoy, L. F., (1975), "Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands Nickel(II) Complexes of a New Series of Cyclic Ligands Derived from Salicylaldehyde", *Inorganic Chemistry*, 14, No. 6:1322-1326.
- Avcıata, U., Demirhan, N., and Gül, A., (1988), "Synthesis and Characterization of a Crown Ether Substitued Salicylaldimine and its Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Uranyl(VI)", *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly*, 129: 9-18.
- Beer, P. D., Crane, C. G., Drew, M. G. B.,(1991), "Synthesis and Co-ordination Chemistry of New Schiff-base Bis(crown ether) Ligands Containing Recognition Sites for Alkali-and Transition-metal Guest Cations. Crystal Structure of a Copper (I)-Potassium Complex", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3235-3242
- Bilge, S., Kılıç, Z., Hökelek, T., Erdoğan, B., "O₂N_x (x=2, 3 ve 4) Donör Atomları İçeren Halkalı Ligandların Ni(II) ve Pd(II) Kompleksleri", XVI. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eyl., 2002, Konya.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Gündüz, N., (1999), "Diaza-Makrohalkalı Taç Eterlerin Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri", XIII. Ulusal Kimya Kongresi, 31 Ağu-4 Eyl. 1999, Samsun.
- Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Lavray, J. P., (1996), "Mononuclear and Binuclear Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes", *Inorg. Chem.*, 35, 2937.
- Botta, M., Caselato, U., Scalco, C., Tamburini, S., Tomasin, P., Vigato, P. A., Aime, S., Barge, A., (2002), "Heterodinuclear Ln-Na Complexes with an Asymmetric Macrocyclic Compartmental Schiff Base", *Chem. Eur. J.*, 8, No. 17:3917-3926.
- Camren, H., Chang, M. Y., Zeng, L., Mc Guire, M. E., (1996)," Synthesis of Novel Substituted 1,10-Phenanthrolines", *Synth. Commun.*, 26 (6), 1247.

Can., Ş., and Bekaroğlu; Ö., (1988), "Synthesis and Characterization of a Crown-ether Substituted Salicylaldimine Schiff-Base Ligand and its Complexes with Cobalt(II), Nickel(II) and Uranyl(VI)", J.Chem. Soc., Dalton Trans., 2831.

Christensen, J. J., Eatough, D. J., Izaat, R. M., (1974), "The Synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds", Chem, Reviews, 74:351-384.

Crossley, M. J., Burn, P. L., Langford, S. J., Prashar, J. K., (1995)," Porphyrins with Appended Phenanthroline Units: A means by which Porphyrin π -systems can be Connected to an External Redox Centre", Chem. Soc., Chem. Commun., 1921.

Eğe, S. N., (1984), "Organic Chemistry", Lexington, Massachusetts/Toronto

Elwahy, A. H. M., (2000), "Synthesis of New Benzo-substitued Macrocyclic Ligand Containing Quinoxaline Subunits", Tetrahedron, 56:897-907.

Fessenden, R. J., Fessensen, J. S., (1992), Güneş Kitabevi Ltd. Şti., 4.Baskı, Ankara

Gourtbasis, S., Perlepes, S. P., Butler, I. S., and Hadjiliadis, N., (1999), "Zinc(II) Complexes Derived from the di-schiff-base Ligand *N,N'*-bis[1-(pyridin-2-yl)ethylidene]ethane-1,2-diamine (L_A) and its Hydrolytic-cleavage product *N*-[1-pyridin-2-yl)ethylidene]ethane-1,2-diamine (L): preparation, charectarization and crystal structure of the 5-coordinate species [$ZnLCl_2$]", Polyhedron, 18:2369-2375.

Gündüz, N., Kılıç, Z., Kaya, E. E., (1999), "Bazı Podand ve Koronandların Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi", XIII. Ulusal Kimya Kongresi, 31 Ağ-4 Eyl., 1999, Samsun.

Hayvalı, M., Hayvalı, Z., Dal, H., Kılıç, Z., Hökelek, T., (2002), "İmino Taç Eterlerde Hidrojen Bağı ve Tautomeri", XVI. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eyl., Konya, 2002, 313.

Hayvalı, Z., Gündüz, N., Kılıç, Z., (1999), "Syntehesis and Characterization of New Bis(crown ether)s of Schiff Base Type Containing Sites for Sodium and Nickel Guest Cations", J. Prakt. Chem. 341, No. 6:568-573.

Hayvalı, Z., Hayvalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., (2001), "Synthesis, Complex Formation, Spectral and Crsyallographic Investigations of New Crown Ethers Containing Recognition Site for Sodium . Part V", Journal of Molecular Sructure, 597:223-234.

Hökelek, T., Akduran, N., Kaya, E. E. and Kılıç, Z., (2000), "2,6-Dioxa-14,18-diazatricyclo[18,4,0,0^{7,12}]-tetracos-7,9,11,20,22,24(1)-hexaene", Analytical Sciences, Vol. 16:997-998.

Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J. and Sen, D., (1985), "Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction", Chem. Rew., 85:271-339.

Karaböcek, S., Karaböcek, N., (1997), "Mono- and dinuclear copper (II) complexes of a Schiff base ligand , 4',5'-bis(salicylideneimino) benzo-15-crown-5", Polyhedron, Vol., 16, No. 11: 1771-1174.

Kaya, İ., Yıldız M., and Koyuncu, S., (2002), "The Synthesis and Characterization of New Oligo(polyether)s with Schiff Base Type", Synthetic Metals, 128: 267-272.

Keypour, H., Salehzadeh, S. and Parish, R. V., (2002), "Synthesis of two Potentially Heptadentate (N_4O_3) Schiff-base Ligands Derived from Condensation of Tris(3-aminopropyl)-amine and Salicylaldehyde or 4-Hydroxysalicylaldehyde. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of the Former Ligand", *Molecules*, 7: 140-144.

Kim, Y., Chung, C., (2001), "Cyclic Polyether Schiff Base as Molecular Container for Barbituric Acid", *Synthetic Metals*, 117:301-303.

Lamb, J. D., Izatt, R. M., Christensen, J. J. and Eatough, D. J., (1979), "Thermodynamics and kinetics of cation-macrocyclic interaction, in *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*", Ed. Melson, G.A., Plenum Press, New York.

Layer, R. W., (1962), "The Chemistry of Imines", B.F. Goodrich Co., Research Center, Brecksville, Ohio

Lindoy, L. F., (1989), "The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes", Cambridge University Press, Cambridge

Llobet, A., Martell, A. E., Martinez, M. A., (1998), "Cu(I) and Cu(II) dinuclear complexes of a New Hexaaza Schiff Base dinucleating ligand and their oxygenation chemistry", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 129:19-26.

Lu, X-X., Qin, S-Y., Zhou, Z-Y., Yam, V. W-W., (2003), "Synthesis, structure and ion-binding studies of cobalt complexes with aza-crown substituted salicylaldimine Schiff base ligand", *Inorganica Chimica Acta*, 346:49-56.

Mohr, G. J., Spichiger, U. E., Jona W., and Langhals, H., (2000) "Using *N*-Aminoperylene-3,4:9,10-teracarboxyl-bisimide as a Fluorogenic Reactand in the Optical Sensing of Aqueous Propionaldehyde", *Anal. Chem.*, 72, 1084.

Monson, R. S., Shelton, J. C., (1974), "Fundamentals of Organic Chemistry", New York

Morrison, R. T., Boyd, R. N., (1992), "Organic Chemistry", Englewood Cliffs, New Jersey

Moutet, J-C, Saint-Amant, E., Ungureanu, E-M., Arion, V., Gerbeleu, N., Revenco, M., (2001), "Heterodinucleating Macrocyclic Compound Designed for Electrochemical Recognition", *Electrochimica Acta*, 46:2733-2740.

Nadzagdorj, A., Bilge, S., Kılıç, Z., Hökelek, T., (2002), " O_2N_x ($x=2, 3$ ve 4) Donör Atomları İçeren Ligandların Sentezi ve Kompleksleri", XVI. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eyl., 2002, Konya.

Nejati, K., ve Khandar, A. A., (2000), "Synthesis and Characterization of a Series of Copper(II) Complexes with Azo-linked Salicylaldimine Schiff Base Ligands", *Polyhedron*, 3331

O'Leary, M. H., (1976), "Contemporary Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Company, New York

Pedersen, C. J. and Frensdorff, H. K., (1972), "Macrocyclic Polyethers and Their Complexes", *Angew. Chem. Internat. Edit. Vol.*, 11 No., 1:16-25

- Pedersen, C. J., (1967), "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts", J. American Chemical Society 89, 7017
- Pedersen, C. J., (1970), "Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers", J. American Chemical Society 92:386-391.
- Rillema, D. P., Callahan, R. W., Mack, K. B., (1982), "A novel Series of Compounds Containing from one to four Ruthenium(II) Bis(bipyridine) Units Bound to the Same Bridging Ligand¹", Inorg. Chem., 21:2589-2596.
- Roberts, J. D., Marjorie, R. S., (1971), "Organic Chemistry", U.S.A.
- Rockcliffe, D. A., Martell, A. E., Reinbentspies, J. H., (1996), "Copper-(I) and (II) Complexes of a Macrocyclic Derived from 2:2 Condensation of pyridine-2,6-dicarbaldehyde and 4-azaheptane-1,7-diamine; Oxygenation of the Copper(I) Complex", J. Chem. Soc., Dalton Trans., 167-175.
- Royals, E. E., (1954), "Advanced Organic Chemistry, Englewood Cliffs, N.J. Prentice-Hall, Inc, U.S.A.
- Sahai, R., Morgan, L., Rillema, D. P., (1988), "Ruthenium(II) Cluster Complexes: A Series of Homooligonuclear Complexes Based on Bidentate Bridging Ligands", Inorg. Chem., 27: 3495-3500.
- Sammes, P. G., and Yahioğlu, G., (1994), "1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand", Chem. Soc. Rev., 23, 327.
- Simith, G. F., Cagle, F. W., (1947), "The Improved Synthesis of 5-Nitro-1,10-phenanthroline", J. Org. Chem., 12, 781.
- Smith, B. H., (1964), "Bridged Aromatic Compounds", Academic Press New York and London
- Smith, B. M., March, J., (2001), "March's Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanisms and Structure 5.edition, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Smith, P. A. S., (1965), "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", V., I W.A. Benjamin, Inc., New York
- Truter, M. R., (1973), "Structures of Organic Complexes with Alkali Metal Ions", Struct. Bonding, 16:71
- Uyar, T., "Organik Kimya", (1998), Palme Yayıncılık 9. Baskı, Ankara
- Vallina, A. T., Stoeckli-Evans, H., (2002), "Coordination Chemistry of a New Imine-ether. *N,N'*-bis(2-pyridylmethylene)-2-2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine):mono-helical and single-helical-strand coordination modes identified by X-ray crystallography", Polyhedron, 21:1177-1187.
- Vicente, M., Lodeiro, C., Adams, H., Bastida, R., Blas, A., Fenton, D. F., Macias, A., Rodriguez, A., Rodriguez-Blas, T., (2000), "synthesis and Characterization of Some Metal Complexes with New Nitrogen Oxygen Donor Macrocyclic Ligands- X-ray Crystal Structure

of a 26-Membered Reduced Monoprotonated Macrocycle and a 20-Membered Pendant-Arm Schiff-Base Macrocyclic Cadmium(II) Complex”, *Eur. J. Inorg. Chem*, 1015-1024.

Wand, D., Sun, X., Hu, H., (1989), “Bis crown ethers-VI. The first single crystal structure of the complex of schiff base type bis benzo-15-crown-5 and potassium picrate”, *Polyhedron*, 8, 5051.

Weininger, S. J., (1972), “Contemporary Organic Chemistry”, H. Rinehart and Winston, Inc, New York

Yang, L. L. J., Sun., X. W. C., and Zhou, G., (2003), ”Fluorimetric determination of nucleic acid using the enhancement of terbium-gadolinium-nucleic acid-cetylpyridine bromide system”, *Talanta*, 59(1), 81.

Yıldız M., Kılıç, Z., Hökelek, T., (1998), “Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1,8-di[*N*-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane”. *Journal of Molecular Structure*, 441:1-10.

Yıldız, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., (1998), “Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1,8-di[*N*-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane”, *Journal of Molecular Structure* 441:1-10.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	08. 03.1977
Doğum yeri	Ladik
Lise	1990-1994 Samsun Ladik Akpınar Anadolu Öğretmen Lisesi
Üniversite	1995-1999 Pamukkale Üniversitesi Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programı
Çalıştığı kurumlar	1999-2000 Komili Yağ Sabun ve Kozmetik San. A. Şt. 2000- M. E. B. Beyoğlu Piripaşa İ. Ö. O.

