

39663

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİAZA-DİOKSA SUBSTİTÜE

FTALOSİYANİN, OKSİM VE KOMPLEKSLERİ

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Esin HAMURYUDAN

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

EYLÜL 1994

DİAZA-DİOKSA SUBSTİTÜE

FTALOSİYANİN, OKSİM VE KOMPLEKSLERİ

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Esin HAMURYUDAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Temmuz 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Eylül 1994

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Özer BEKAROĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Hadi ÖZBAL

Prof.Dr.Ali İhsan OKUR

EYLÜL 1994

ÖNSÖZ

I.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde çalışma hayatıma başladığım andan itibaren her türlü imkanı sağlayan, değerli önerileriye yol gösteren tez yöneticim, hocam Sayın Prof.Dr.Özer Bekaroğlu'na;

Çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Prof.Dr.Ali İhsan OKUR, Prof.Dr.Ahmet GÜL, Doç.Dr.Nükhet TAN, Doç.Dr.Ali CİHAN, Yrd.Doç.Dr. Makbule KOÇAK ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

İstanbul,1994

Esin HAMURYUDAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Makrosiklik Bileşikler	3
2.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi	5
2.1.2. Makrosiklik Bileşiklerde Halka Kapatma Metodları.....	7
2.2. Ftalosiyantinler	10
2.2.1. Ftalosiyantinlerin Sentez Yöntemleri	11
2.2.2. Ftalosiyantinlerin Oluşum Mekanizmaları.....	15
2.2.3. Ftalosiyantinlerin Safılaştırma Yöntemleri	16
2.2.4. Ftalosiyantinlerin Kimyasal Özellikleri	17
2.2.5. Ftalosiyantinlerin Fiziksel Özellikleri	18
2.2.6. Ftalosiyantinlerin Redoks Reaksiyonları	20
2.2.7. Ftalosiyantinlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri	21
2.2.8. Polimerik Ftalosiyantinler..	25
2.2.9. Ftalosiyantinlerin Kullanım Yerleri.....	26
2.2.10. Yeni Tip Ftalosiyantinler.....	27
2.3. Oksimler	33
2.3.1. Oksimlerin Yapısı ve Geometrik Özellikleri....	34
2.3.2. Oksimlerin Sentez Yöntemleri.....	36
2.3.3. Oksimlerin Reaksiyonları	38
2.3.4. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	38
2.3.5. Oksimlerin Kullanım Yerleri.....	40
2.3.6. Oksimlerin Kompleksleri.....	41
2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	47
BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	49
3.1. Maddeler.....	49
3.2. Aletler	49
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM	50
4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	50
4.1.1. 4,5-Dibromo-o-ksilen.....	50
4.1.2. 1,2-Dibromo-4,5-(bromometil)benzen.....	51
4.1.3. 1,2-Dibromo-o-ksilen.....	51

4.1.4.	1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-nitrofenoksimetil) benzen.....	52
4.1.5.	1,2-Bis(2'-aminofenoksimetil)-4,5-dibromo-benzen.....	52
4.1.6.	1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-p-toluensülfonamid-fenoksimetil) benzen.....	53
4.1.7.	Diazadioksa Makrosiklik Sentezi.....	54
4.1.8.	Bakır(II) Ftalosiyenin.....	55
4.1.9.	Klor Amfi-Glioksim.....	57
4.1.10.	Klor Anti-Glioksim.....	57
4.1.11.	Diklor Anti-Glioksim.....	58
4.1.12.	2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,12-dioksa(5,6;13,14dibenzo)9,10-[4',5'-dibromobenzo] siklotetradekan.....	58
4.1.13.	Mononükleer Ni(II) Kompleksi.....	59
4.1.14.	Trinükleer Cu(II), Co(II), Pd(II) Kompleksleri.....	60
4.1.15.	Trinükleer Co(III) Kompleksi.....	61
4.1.16.	Dinükleer UO ₂ (VI) Kompleksi.....	62
4.1.17.	Penta-nükleer Cu(II) Kompleksi.....	62
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....		64
5.1.	1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-nitrofenoksi metil)benzen.....	64
5.2.	1,2-Bis(2'-aminofenoksimetil)-4,5-dibromobenzen.....	65
5.3.	1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-p-toluen sülfonamidfenoksimetil)benzen.....	67
5.4.	Diazadioksa Makrosikliği.....	68
5.5.	Cu(II) Ftalosiyenin.....	70
5.6.	2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,12-dioksa(5,6;13,14-dibenzo)9,10-[4',5'-dibromobenzo] siklotetradekan.....	72
5.7.	Mononükleer Ni(II)Kompleksi.....	74
5.8.	Trinükleer Cu(II), Co(II) ve Pd(II) Kompleksleri.....	76
5.9.	Dinükleer UO ₂ (VI) Kompleksi.....	77
5.10.	Pentanükleer Cu(II) Kompleksi.....	80
KAYNAKLAR.....		83
ÖZGEÇMİŞ.....		92

ÖZET

Ftalosiyenin ve vic-dioksimlerle yapılan kompleksler gösterdikleri çeşitli özellikler sebebiyle geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Substitüe olmayan ftalosiyenin ve oksim kompleksleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden yapılan araştırmaların önemli bir hedefide çözünür ürünler elde etmektir. Bu bileşiklerin çözünürlükleri; hacimli substitüentler, polar gruplar veya makro hetero halkalar ilavesiyle artırılabilir. Bu sayede gerek yapı, gerekse reaksiyonlarının incelenebilmesi de mümkün olabilmektedir.

Bu çalışmada o-nitro fenolden yola çıkarak önce 1,2-bis (2'-aminofenoksimetil) -4,5- dibromobenzen 2 elde edilmiş, daha sonra çalışma ftalosiyenin sentezi ve oksim komplekslerinin sentezi olmak üzere iki yönde yürütülmüştür.

Çalışmanın birinci bölümünde; 2 bileşiğinden başlayarak 16-üyelı tetrabenzodiazadioksa makrosiklik bileşiği ile periferel pozisyonlarda substitüe olmuş bakır ftalosiyenin sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde; 2 bileşiğinin anti-diklorglioksim ile reaksiyonundan 14-üyelı diazadioksa makrosikliği taşıyan yeni bir vic-dioksim ve bunun mono- di-, tri- ve penta-nükleer kompleksleri elde edilmiştir.

Elde edilen yeni maddelerin yapıları; Elementel analiz, IR, NMR,atomik absorpsiyon, UV-VIS, kütle spektrofrafisi ve elektronik ölçümlerle aydınlatılmıştır.

SUMMARY

DIAZA-DIOXA SUBSTITUE

PHTHALOCYANINE, OXIME AND COMPLEXES

One of the major areas of interest is coordination chemistry, in which the interaction of a central atom with surrounding atoms, ions or molecules is studied. Coordination compounds containing macrocyclic ligands have been known and studied since the beginning of this century; however, until quite recently, the number and variety of these compounds was limited.

In 1967 a new series of macrocyclic compounds which have the ability to function as complexing agents was reported by Pedersen. He prepared more than 60 compounds with a variety of ring sizes, a number of ether oxygens and substituent groups. After the crown compounds; macrocycles containing oxygen donor atoms, nitrogen donor atoms, sulphur donor atoms and mixed donor atoms has been synthesised.

The development of syntheses for new macrocyclic systems of potential interest for discrimination studies has been a major thrust of the program of research. In particular, emphasis has been given to the preparation of new oxygen-nitrogen donor macrocycles. These ligands, which incorporate various combinations and numbers of donor atoms, are intermediate in structure between the crown polyethers and the category of macrocycles which incorporate mainly nitrogen donors.

The aim of this study is to synthesised anew macrocyclic compound containing N, O donor atoms which will be suitable to use as starting for phthalocyanine and vic-dioxime complexes.

The special nature of the macrocycle phthalocyanine and its metal complexes has been known for 60 years. Since then the unique physical and chemical properties of this class of coordination compounds have been exploited from both the practical as well as theoretical point of view.

Recently, a compelling reason to study the detailed coordination chemistry of metallophthalocyanines has arisen. The great activity in bioinorganic chemistry has led to a variable avalanche of work on metalloporphyrins and other naturally occurring macrocyclic coordination compounds.

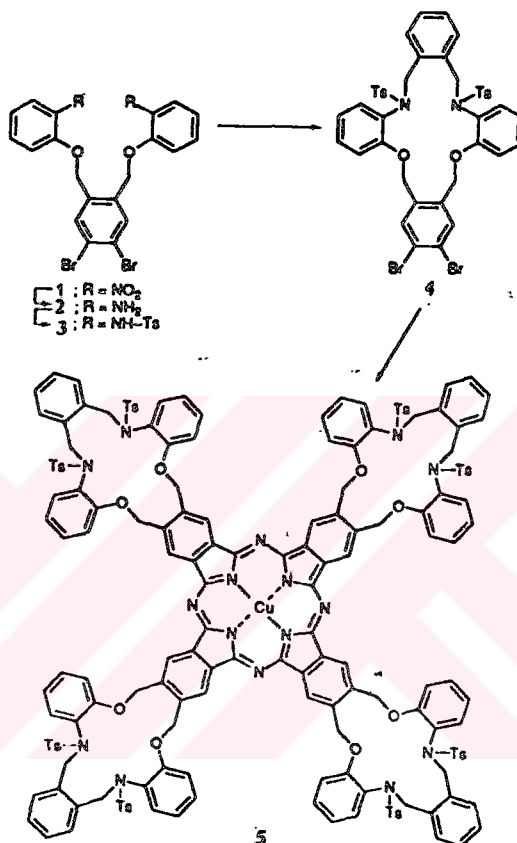
In addition to their extensive use as dyes and pigments, unsubstituted and substituted phthalocyanines have found wide application in optical recording, photoconductive materials, photodynamic therapy, electrochromic processes as thin films, materials for electrophotography, charge separation in photovoltaic cells and as chemical sensors. For this broad range of applications, the stable phthalocyanine core should be amenable to modifications which can be accomplished either by changing the central metal ion or by adding functional groups on the periphery.

Insolubility in most common organic solvents is also a characteristic property of phthalocyanines and its numerous metal complexes. We have been interested in the possibility of modifying the complexing ability and selectivity of various macrocyclic donor groups towards metal ions by attaching them as peripheral substituents onto phthalocyanines.

In the first part of this work a 16-member symmetrical tetrabenzodiazadioxo macrocycle has been synthesised and a copper phthalocyanine derived from it.

Starting from o-nitrophenol and 1,2-bis(bromomethyl)-4,5-dibromobenzene, the synthetic route is outlined in Scheme 1. A Williamson ether synthesis gave the 2,2'-dinitro compound 1, which was reduced to the diamino derivative 2 by iron powder in a weakly acidic medium maintained by addition of acetic acid. Tosylation of the amino groups was carried out in pyridine with toluene-p-sulfonyl chloride 3. For the cyclization reaction 4; 3 and 1,2-bis(bromomethyl)benzene were

allowed to react in N,N-dimethylformamide(DMF) in the presence of anhydrous potassium carbonate at room temperature. The cyclotetramerization of 4 with copper(I)cyanide in tetramethylurea(TMU) gave the desired copper phthalocyanine 5. Although the yield of the crude produce was rather high, the purification steps were tedious and required a final column chromatography with neutral alumina and it was soluble in chloroform, dichloromethane, DMF and 1,1,2,2-tetrachloroethane.



Scheme 1. Synthetic route of Cu phthalocyanine

The reaction sequence in this work is clearly followed by a combination of the IR and NMR spectra data. The IR spectrum of the macrocycle 4 exhibits characteristic frequencies at 3060(CH ar), 2960-2840 (CH aliph), 1340 and 1150(SO₂) and 620cm⁻¹(C-Br). The ¹H-NMR spectrum is also consistent with the proposed structure; in addition to the aromatic protons, CH₂-O and CH₂-N protons appear at 4.82 and 4.50 ppm. In the UV-VIS spectrum, the characteristic Q band transition of copper phthalocyanine with D_{4h} symmetry is observed as a single band of high intensity at 673nm. In extremely dilute solutions(ca;10⁻⁶mol.dm⁻³) chloroform the phthalocyanine molecules are present as monomers. Gradual increases in concentration result

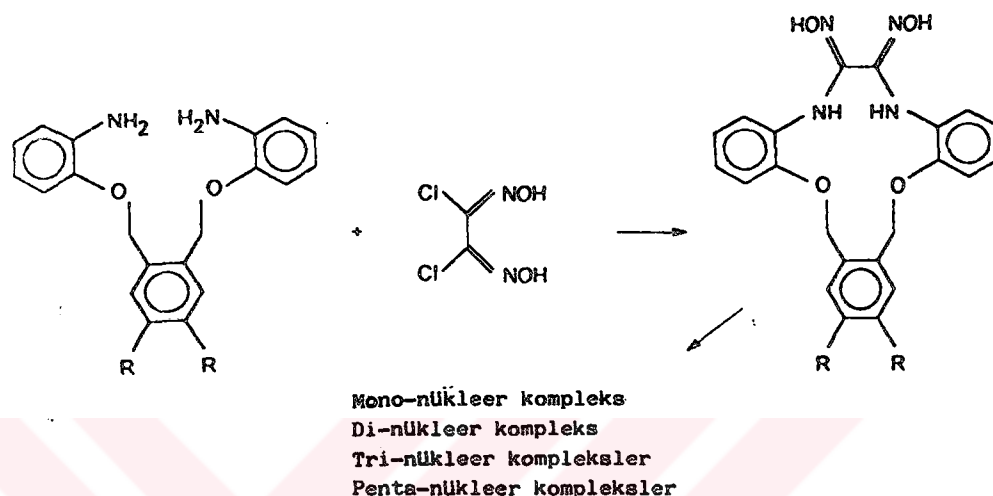
in a lowering in the intensity of the Q band at 673nm together with a slight increase in the absorption at 649 nm denoting the formation of aggregated species.

On the other hand; oxime compounds are widely recognised for their unique properties such as chelation oxygen-scavenging, biodegradability and unusual activity in biological and photo-chemical reactions. Oximes are used both as end products and as intermediates. The successful design and synthesis of ligands capable of forming multinuclear complexes are of great interest for obtaining special effects in magnetic, optical and electrical properties. For this purpose, the ligands need to carry multidonor groups to be able to bind more than one metal ion simultaneously. Macrocyclic ligands can be considered as an important candidate for one of the components of these ligands. Although many example of macrocyclic synthetic ligands contain identical donor groups being liable to more donors sites has been also employed to tune the selectivity and stability. Incorporation of a vic-dioxime moiety onto the macrocycle provides an efficient binding site for transition metal ions through formation of an MN_4 core with additional two hydrogen bridges.

The high stability of the complex prepared with vic-dioxime ligands has been extensively used for various purposes including model compound for vitamin B₁₂ or trace metal analysis. Recently the two H-bridges have been substituted with metal complexes to obtain trinuclear compounds in order to investigate the magnetic interactions of the metal ions.

In the second part of these work; our aim was to undertake the synthesis of a vic-dioxime ligand carrying a 14-member N_2O_2 macrocycle. The synthetic route is outlined in Scheme 2. Mono-, di-, tri- and penta-nuclear complexes of this new ligand were isolated and characterized. The basic of N donors in this macrocycle is rather low while they take place just near the oxime groups; i.e. their basic is comparable with amides. However, three-nuclear complexes have been obtained arisen by deprotonation of these NH groups. The synthesis of a penta-nuclear complex has been also accomplished by insertion of the 1,10-phenantroline complex of Cu in the place of bridge hydrogens. At the beginning; 1,2-bis(2'-aminophenoxymethyl)-4,5-dibromo benzen 2 was

prepared by the same method as described in the first part. The macrocyclic vic-dioxime ligand (LH_4) has been prepared by the reaction of anti-dichloroglyoxime with 2. Solid NaHCO_3 in excess is added during the reaction in order to neutralize HCl formed. In the ^1H -NMR spectrum of LH_4 , a single chemical shift for OH protons indicates that the oxime groups are in the anti-form. This single disappears by deuterium exchange.



Scheme 2. Synthetic route of vic-dioxime and complexes

Ni(II) complex of LH_4 has a metal:ligand ratio of 1:2 and the ligand coordinates only through the N,N atoms of the vic-dioxime. The $(\text{OH}\cdots\text{O})$ bridge is characterized by a broad absorption for the bending vibrations at 1720 cm^{-1} . As expected for a d^8 configuration in a square-planar field $(\text{LH}_3)_2\text{Ni}$ is diamagnetic as confirmed by the NMR spectrum.

In contrast to Ni(II) ion which gives only mononuclear complexes with LH_4 , tri-nuclear complexes are obtained with Cu(II) , Co(II) , Co(III) and Pd(II) ; for each macrocycle one metal ion is coordinated to two aza- and two oxa-groups of each macrocycle, while the third metal ion is coordinated through the N,N atoms of each oxime group in the two ligand molecules. These complexes have a metal:ligand ratio of 3:2.

$(\text{LH})_2\text{Co}_3$ is oxidized to a diamagnetic octahedral Co(III) derivative by bubbling air through a solution of the complex in the presence of pyridine. However, attempts to reduce the Co(III) complex to Co(I) , a

procedure used extensively to prepare alkyl cobaloxime derivatives of dimethylglyoxime and other vic-dioximes, were not successful. The six coordinated complex with Co(III) should be of the type $(\text{LH})_2\text{Co}_3(\text{py})_3\text{Cl}_3$. Pyridine ligands are coordinated axially to the metal in these octahedral complexes.

Di-nuclear UO_2 complex was prepared from the uranyl acetate salt and the ligand in methanol. The elemental analysis of the complex indicated that metal:ligand ratio is 1:1. Uranyl complexes of vic-dioximes with this metal:ligand ratio are rather few although we have reported a binuclear complex with μ -hydroxo bridges. The IR spectrum is also consistent with dimeric structure. A strong band around 900 cm^{-1} is the characteristic frequency for $(\text{O}=\text{U}=\text{O})$ vibrations.

In this study we have accomplished the synthesis of penta-nuclear Cu(II) complex with $(\text{LH})_2\text{Cu}_3$ as the bridging ligand and 1,10-phenanthroline as an end-cap ligand. Formation of this pentanuclear complex is verified by the M^+ peak at 1917 which has been obtained by mass spectrometry. The last two Cu ions in penta-nuclear complex need to be tetra coordinated with two nitrogens of phen and two oxygens of oxime. The nitrate ions are out of the coordination sphere as observed by the NO stretching vibrations around 1380 cm^{-1} which is a typical value for ionic nitrate group.

With the electrochemical measurements of tri-nuclear Cu(II); two one-electron reduction waves were observed. One of them is irreversible and the other is quasireversible. Three one-electron reduction waves and two one-electron oxydation waves were observed for penta-nuclear complex.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın en süratli gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin önemli bir sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını mümkün kılan teorilerin ortaya çıkması ve çok geniş kullanım alanlarıdır.

Koordinasyon bileşikleri üzerine ilk modern prensipler Alfred Werner tarafından ortaya atılmıştır. Werner'in koordinasyon teorisi kompleks kimyası görüşü ile bileşiklerin bir çok özelliklerini izah ederek eski anorganik yapı teorisini kaldırmıştır. Bileşikleri birarada tutan kimyasal bağlara Pauling tarafından kuvantum mekaniğinin uygulanması ile Valens Bağ Teorisi doğmuştur [1]. Bu teori; komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenir, metallerin ve elektronlarının elektriksel alandaki davranışlarını gözönüne almaz. Daha sonra Kristal Alan teori ve Moleküler Orbital Teorinde gelişmesi ile koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer reaksiyonları ve diğer yapısal özelliklerinin izahı mümkün olmuştur [2]. Ayrıca spektroskopik metodların gelişmesi ve kullanılması da çalışmalara büyük katkı sağlamıştır [3].

Bir merkez metal atomu çevresinde çeşitli iyon veya moleküllerin yer alması ile oluşan koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerde, endüstride, kimyasal işlemlerde geniş kullanım alanları vardır.

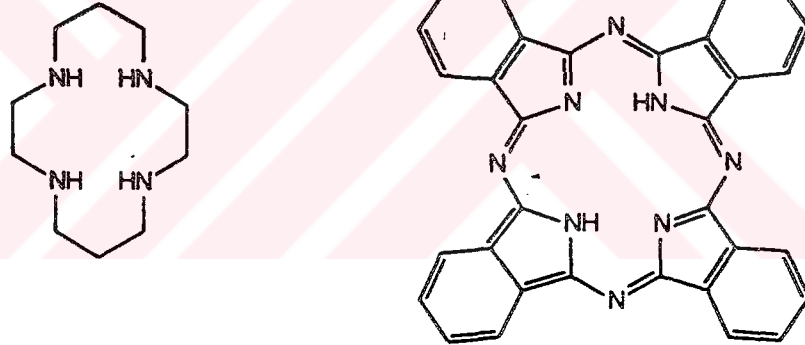
Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar [4].



BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Makrosiklik Bileşikler :

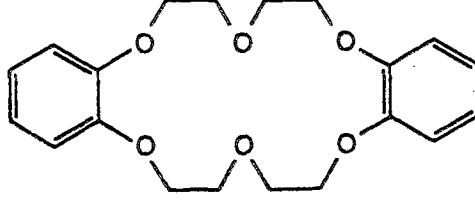
Makrosiklik bileşikler; en az üç hetero atoma ve en az dokuz üyeye sahip halkalı bileşiklerdir. Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri bu yüzyılın başından beri bilinip üzerlerinde çalışılmasına rağmen son yıllara kadar bu bileşiklerin çeşitleri ve üye sayıları oldukça sınırlı idi. İlk makrosiklikler porfirinler, ftalosiyaninler olarak bilinen, hetero atom olarak N ihtiva eden siklam türü bileşiklerdir (Şekil 2.1)[5].



Şekil 2.1. Bazı makrosiklik moleküller

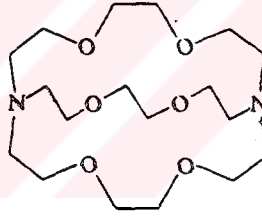
1910-1940 yılları arasında Rugli, Ruzicka, Ziegler, Lüttringhaus tarafından makrosiklik bileşiklerin yapısal özelliklerine ve termodinamiğine ilişkin çok sayıda deneysel çalışma yapılmıştır. 1967 yılında Pedersen hetero atom olarak yalnız oksijen ihtiva eden, birçok alkali ve toprak alkali metallerle sağlam kompleksler yapabilen taç (crown) eterleri sentezlemiştir [6]. Pedersen tarafından tanımlanan ilk bileşik bütanol içinde sodyum hidroksit varlığında katehol ve bis(2-klor

etil)eter'den %45 verimle elde edilen dibenzo-18-crown-6 dır(Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Dibenzo-18-crown-6

Daha sonra Lehn tarafından farklı hetero atom taşıyan makro halkalı bileşikler sentezlenmiştir. Değişik hetero atomlar taşıyan tek makro halkalı bileşiklere koronandlar (coronand), gene değişik hetero atomlar taşıyan iki veya daha fazla halkalı bileşiklere kriptantlar(cryptand), zincir yapısındaki koronand ve kriptant analoglarına podantlar adı verilmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Kriptant örneği

Makrosiklik polieter, poliamin, politioeter ,v.s, tipindeki bu bileşikler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özelliği göstermektedirler. Bu tip bileşikler iç kısımda elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çevreden oluşmaktadır [7]. Çok değişik anyon ve katyonlar ile ve hatta nötral moleküllerle bağ yapmak üzere belirgin bir eğilimleri mevcuttur. Hidrofobik dış çevreleri pek çok iyonik maddeyi organik solventlerde çözünmüş halde tutabilir [8]. Özellikle polieterler bazı alkali ve

toprak alkali metal iyonlarına karşı kuvvetli ilgi ve selektivite gösterirler; bu durum bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmalarını sağlamıştır [9].

Yeni uygulama alanlarının teknolojiye bağlı olarak artmasıyla, makrosiklik kimyasındaki araştırmalarda gelişmeye hızla devam etmektedir.

Makrosiklik bileşiklerin adlandırılması [10]:

1. Köşeli parantez içinde makrosiklik halkadaki üye sayısı yazılır,
2. Halkanın doymuşluk derecesi (ane, ene, diene,), şeklinde belirtilir,
3. İkinci hetero atom en küçük numaralı olacak şekilde numaralandırılır,
4. Hetero atom sırası O, S, Se, N, P, As, Sb, şeklinde verilir,
5. Substitüentler varsa adlandırmanın önüne kısaltma yapılarak yazılır.

Me : metil

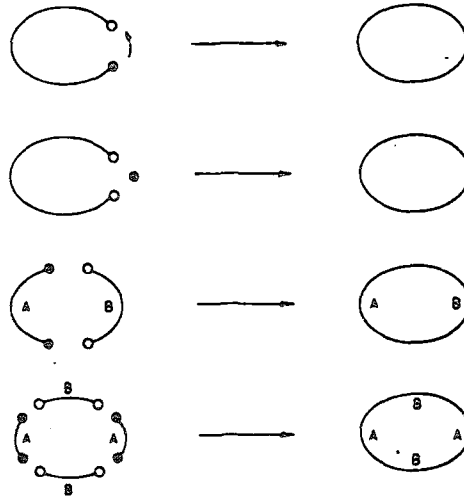
Bzl: benzil

Ph : fenil

2.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi:

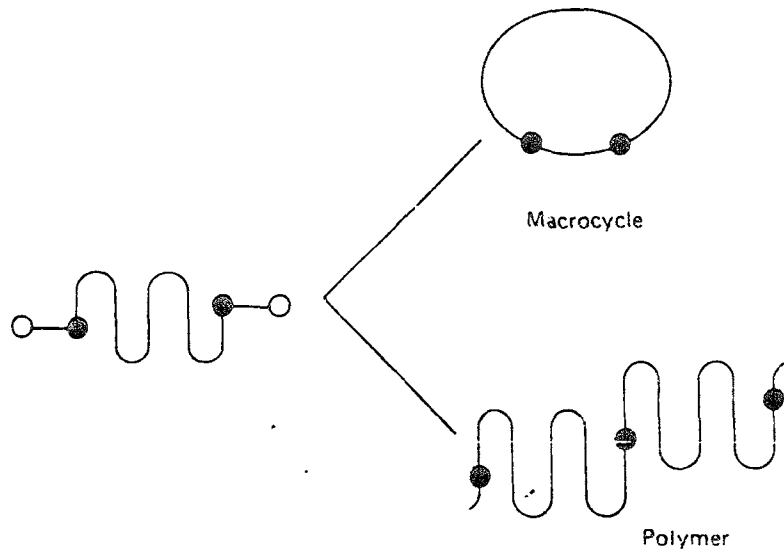
Makrosikliklerin eldesinde birkaç yol göze çarpmaktadır (Şekil 2.4.) [11];

- a) Basit halka oluşumu ile,
- b) Bir diğer moleküle birleşerek halka kapanması ile,
- c) İki veya dört aynı veya farklı grupların kondensasyonu ile.



Şekil 2.4. Makrosiklik bileşiklerin eldesi

Makrosikliklerin sentezindeki temel problem, zincirin uç uca birleşmesiyle reaksiyonun polimer oluşumu yönünde ilerlemesidir (Şekil 2.5). Bu yüzden moleküller arası reaksiyonlarda; zincirin uzunluğu, zinciri oluşturan atom veya grupların yapıları, halka oluşumu reaksiyonunun tipi, uç grupların tabiatları ve deney tekniği önem kazanmaktadır.

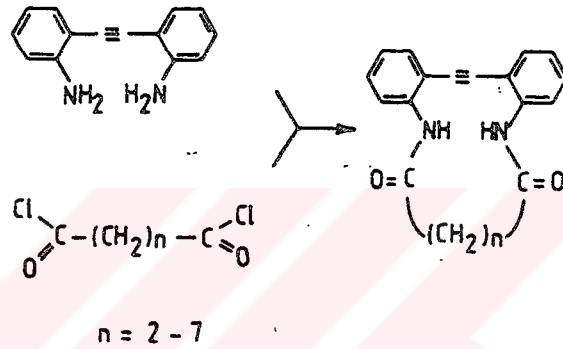


Şekil 2.5. Bir zincirden halka veya polimer oluşumu

2.1.2. Makrosiklik Bileşikler Eldesinde Halka Kapatma Metodları:

1) Seyretilik çalışma tekniği;

Difonksiyonel iki grubun karşılıklı kondensasyonu ile halka oluşumu sırasında birleşme 1:1 olabildiği gibi farklı oranlardada gerçekleşebilir(polimer eldesi gibi). Bu tür istenmeyen reaksiyonları önlemek için seyreltik çalışma tekniği tercih edilmelidir. Bu teknik ilk kez 1912 yılında P.Ruggli tarafından siklikamidlerin oluşumunda uygulanmıştır(Şekil 2.6)[11].

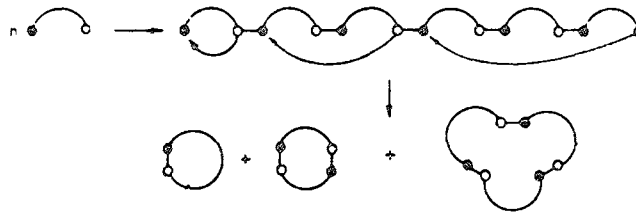


Şekil 2.6. Siklikamidlerin oluşumu

Bu metotta miligram mertebesindeki reaktantlar, litre mertebesindeki çözücülerde çözülerek çalışılır.

2) Polimerin parçalanması ;

Bu metotta; lineer polimerlerin parçalanması ile siklik monomerler, dimerler ve trimerler şeklinde halka oluşumları sağlanır (Şekil 2.7).

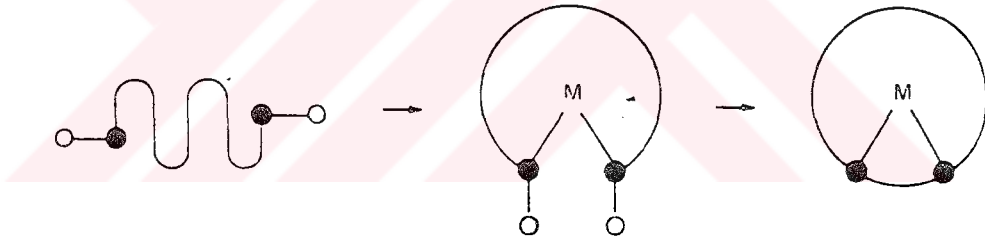


Şekil 2.7. Lineer polimerlerden halka oluşumu

Bu metod pratikte polimerin 270°C'de 1mmHg basınçlı vakumda esterleştirme katalizörü varlığında ısıtılması şeklinde uygulanır. 8 ve 9 üyeli halkaların oluşumlarının oldukça güç olduğu, en yüksek verimlerin 15-üyeli monomerlerde(%83) ve 16-üyeli dimerlerde(%95) olduğu gözlenmiştir.

3) Template etki ;

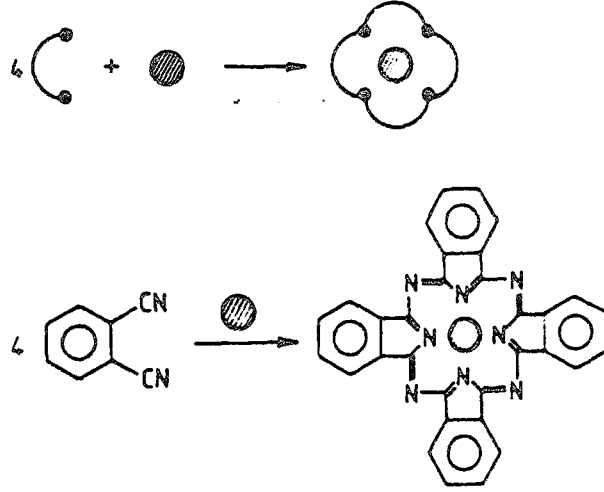
Makrosiklik ligandların hazırlanmasındaki esas problemlerden biri reaktanların siklik yerine asiklik ürünler vermek üzere yönelmeleri endişesidir. Bu halka kapatma, metal iyonu kontrolünde uygun mevkilerde donör atomların bulunması ile gerçekleştirilebilir ve template etki olarak adlandırılır. Buna göre; ortama ilave edilen metal iyonu istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılmasını gerçekleştirir(Şekil 2.8). Metal iyonunun halka çapına uygun olması reaksiyon verimini yükseltir.



Şekil 2.8. Template etki ile halka oluşumu

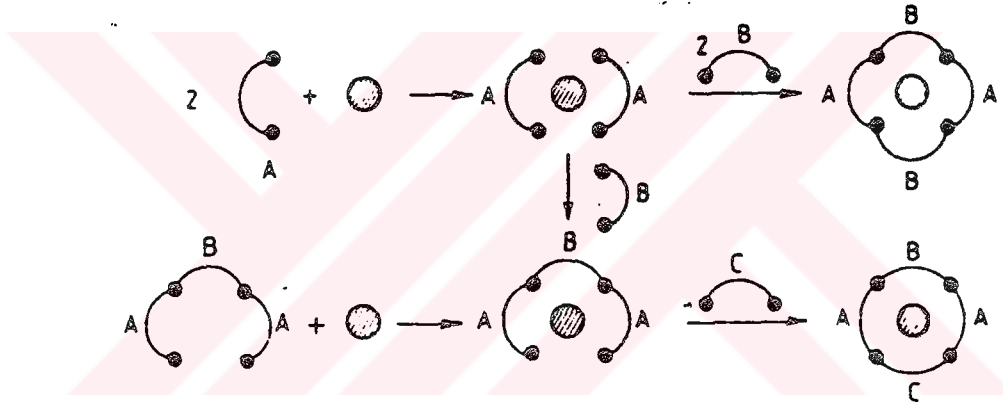
Birçok halka kapatma reaksiyonunda geçici veya kalıcı olarak template etkiden faydalanılmaktadır. Metal template ile makrosiklik oluşumu genellikle iki şekilde yürür.

A) Moleküller metal etrafında herbiri kendi aralarında bağ oluşturarak tek adımda biraraya gelerek makrosikliği oluştururlar; buna örnek olarak ftalosiyanın sentezi gösterilebilir(Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Aynı yapıdaki birimlerle halka oluşumu

B) Farklı yapıdaki birimler metal etrafında biraraya gelerek birkaç kademede makrosiklik bileşiği oluştururlar(Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Farklı yapıdaki birimlerle halka oluşumu

Bu metodun avantajları; doğrudan doğruya metal komplekslerinin elde edilmesi, yüksek oranda seyreltik çalışmaya gerek kalmaması, reaksiyon verimlerinin daha yüksek olması, oluşan makrosiklik halkanın istenilen izomeriye yönlendirilebilmesi olarak sayılabilir. Buna karşılık bütün metaller template etki göstermediklerinden uygun metalin seçimi, bazen metalsiz yapıya geçmek, kompleks halindeki makrosiklik bileşiklerin çözünürlüklerinin az olması gibi güçlüklerde bu metodun dezavantajları arasındadır.

2.2. Ftalosiyeninler :

Sentetik olarak elde edilip en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyeninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir [12].

Daha sonra 1927 yılında Diesbach ve von der Weid tarafından piridin içinde o-di-bromobenzen ve bakır(I) siyanürün reaksiyonu ile %23 verimle bakır ftalosiyenin elde edilmiştir.

Ftalosiyenin eldesi ile ilgili bir diğer gözlem 1928 yılında demir bir reaktör içinde ftalikanhidritten amonyakla ftalimid eldesi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin Dunswort ve Drescher tarafından demir ftalosiyenin olduğu kanıtlanmıştır.

1929 yılında Linstead ve arkadaşları ftalosiyeninler konusunda çalışmaya başlamışlar ve bu maddenin yapısı, porfirinlerle olan ilişkileri, düzlemsel tabiatları incelenmiştir. Robertson tarafından yapılan X-ray analizleri ile de düzlemselliği kanıtlanmış, boyutları açıklanmıştır [13]. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyenin boyası bir ftalosiyenin polisülfonattır.

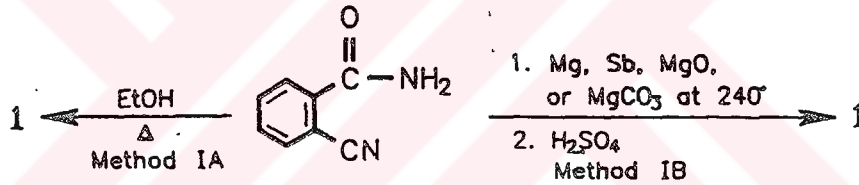
Daha sonraki yıllarda manyetik, katalitik, yükseltgenme, indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal, çözünürlük, dielektrik, yarı iletkenlik, sıvı kritical, non-lineer optik, gaz sensör gibi özellikleri araştırılmıştır. Sahip oldukları bu çeşitli özellikler sayesinde kullanım alanları giderek artmaktadır.

Buda herbiri diğ erinden farklı merkez metal atomu veya perifer al substitüentler iç eren yeni ftalosiyanin ve türevlerinin sentezine yol açmaktadır.

2.2.1. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri:

1. o-Siyanobenzamid'den ftalosiyanin eldesi:

Ftalosiyaninlerin ilk sentez yöntemi dir ,etanol iç inde o-siyanobenzamidin kaynatılması ile düşük verimle elde edilmiştir [Şema 2.1, Metod 1A]. Daha sonraki yıllarda Linstead ve grubu o-siyanobenzamid'i mağ nezyum veya antimon metali yada mağ nezyum oksit, mağ nezyum karbonatla 240°C de ısıtarak %40 verimle metalli ftalosiyanin elde etmiş lerdir. Bu metalli ftalosiyanini deriş ik, soğ uk H₂SO₄ ile muamele ederek metalsiz ftalosiyanin sentezlemiş lerdir [Şema 2.1, Metod 1B].

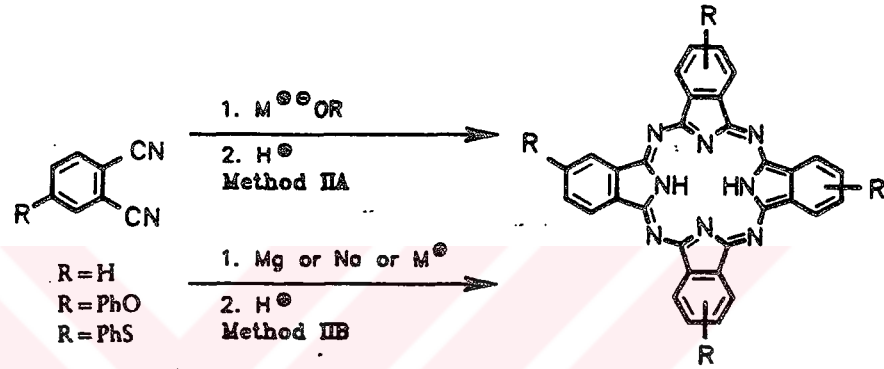


Şema 2.1. o-siyanobenzamid'den ftalosiyanin eldesi

2. Ftalonitrilden ftalosiyanin eldesi:

Ftalonitrilin sodyum veya lityum pentoksit ile n-pentanol veya diğ er alkoller iç inde 135-140°C'de reaksiyonundan disodyumftalosiyanin elde edilir. Bunun deriş ik H₂SO₄ ile muamele edilmesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilir[Şema 2, Metod 1IA]. Aynı metod kullanılarak 2-N,N-dimetilaminoetanol iç inde amonyak gazı geçirerek %90 verimle asit muamelesine gerek kalmadan metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir.

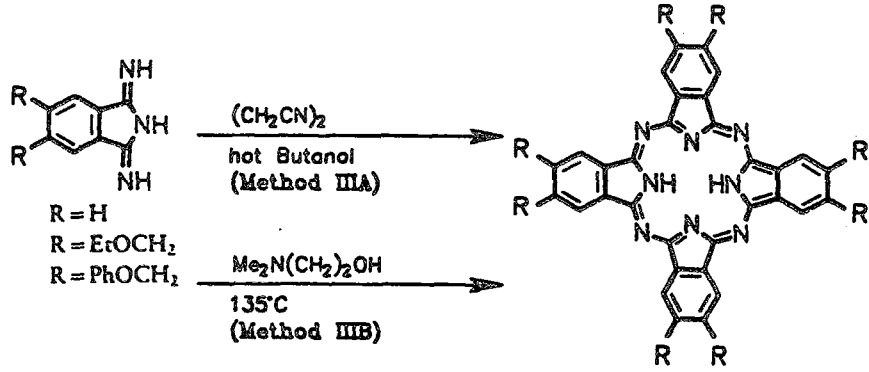
Gene aynı metod kullanılarak çeşitli substitüe ftalosiyenin sentezide mümkündür. Örneğin; 4-fenoksiftalonitril'den %39 verimle 2,9,16,23-tetrafenoksi ftalosiyenin elde edilebilir. Ftalonitrilin magnezyum veya sodyum metali ile 200°C'nin üzerinde eriyerek birleşmesiyle'de metalli ftalosiyenin elde edilir ve derişik H₂SO₄ ile metallsiz hale geçebilir [Şema 2.2, Metod IIB].



Şema 2.2. Ftalonitril'den ftalosiyenin eldesi

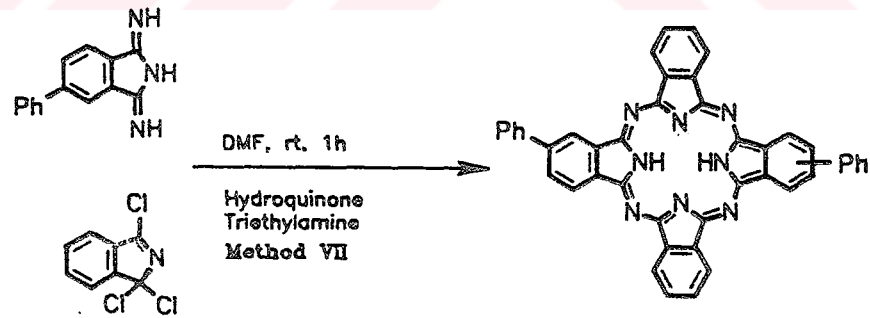
3. 1,3-Diiminoisoindolin'den ftalosiyenin eldesi:

1,3-Diiminoisoindolin'in sıcak formamid içinde NiCl₂ ile reaksiyonundan %96 verimle nikel ftalosiyenin elde edilir. Ayrıca iminoindolin bileşiği 2-N,N-dimetilamino etanol içinde tek başına ısıtıldığında %85 verimle metallsiz ftalosiyenin elde edilmiştir [Şema 2.3, Metod IIB]. Aynı metod kullanılarak oktasubstitüe ftalosiyenin eldesi de mümkündür. Örneğin; 5,6-bis(fenoksimetil)-1,3-diiminoisoindolin'den yola çıkılarak 2,3,9,10,16,17,23,24-okta (fenoksimetil)ftalosiyenin %80 verimle elde edilmiştir [Şema 2.3].



Şema 2.3. 1,3-Diiminoisoindolin'den ftalosiyenin eldesi

Bir diğer ilginç çeşitte disubstitüe ftalosiyenin sentezidir. 5-Fenil-1,3-diiminoisoindolin'in oda temperaturünde asit akseptör olarak trietilamin ve hidrokinon gibi bir indirgeyici kullanarak 1,3,3-trikloroisoindolenin ile reaksiyonuyla 2,16-ve 2,17-difenil ftalosiyenin %7 verimle elde edilir[Şema 2.4, Metod VII]

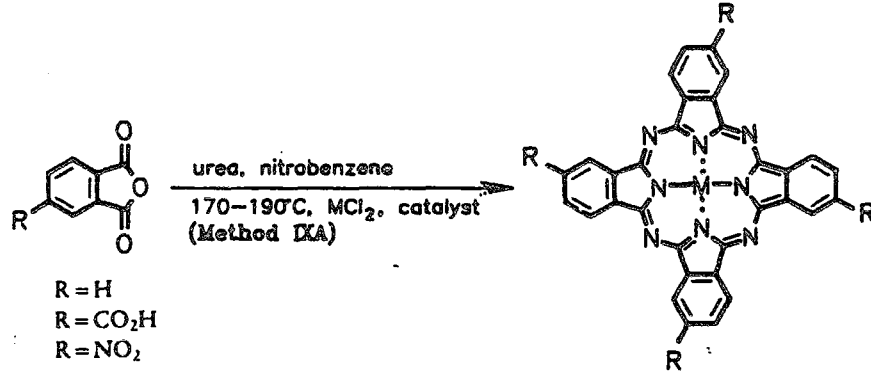


Şema 2.4. 2,16 ve 2,17-difenil ftalosiyenin eldesi

4. Ftalikanhidrit, ftalimid veya ftalikasitten ftalosiyenin eldesi:

Ftalikanhidritin nitrobenzen içinde $170-190^\circ\text{C}$ 'de üre kullanılarak çeşitli metal tuzlarıyla metalli veya metalli

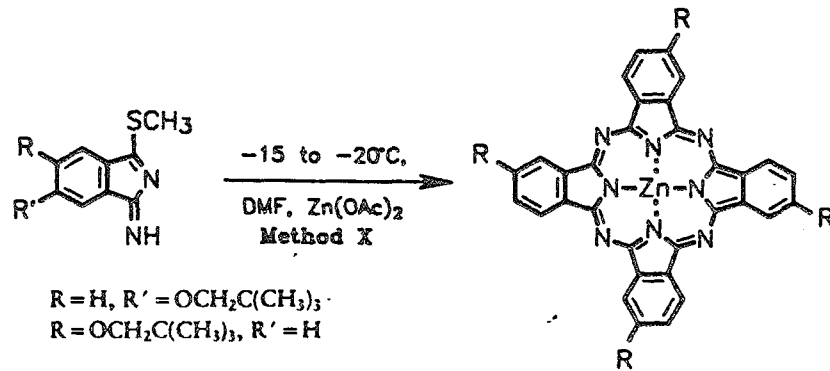
substitüe ftalosiyaninler elde edilebilir. Sentezde kullanılan metalin cinsine göre nadirinde olsa değişik asitle muamele ederek metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [Şema 2.5. Metod IX].



Şema 2.5. Ftalikanhidrit'ten ftalosiyanin eldesi

5. Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin eldesi:

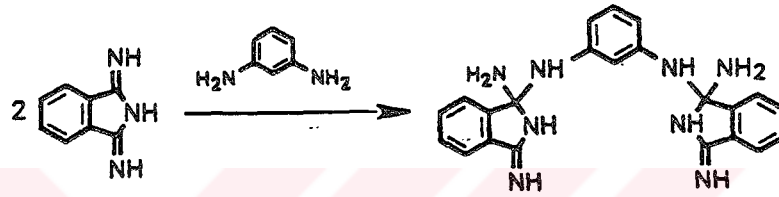
Son yıllarda yapılan çalışmalarla -20°C gibi oldukça düşük sıcaklıklarda ftalosiyanin oluşumu gözlenmiştir. 1-imino - 3 - metiltiyo-6- neopentoksiisoindolen'in oda sıcaklığında 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reaksiyonundan %5-18 verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanin izomer karışımı olarak elde edilmiştir. Aynı reaksiyon çinko asetat takdirinde yapıldığında $-15, -20^\circ$ 'de çinko ftalosiyanin elde edilmiştir [Şema 2.6, Metod X][14].



Şema 2.6. Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin eldesi

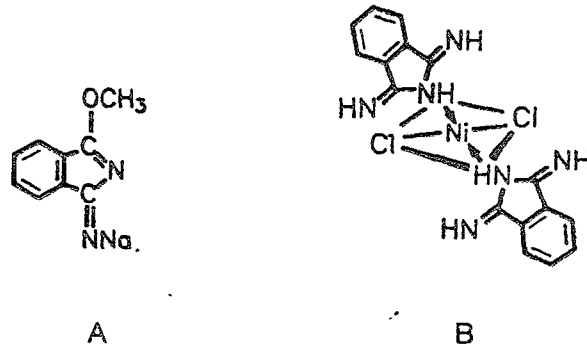
2.2.2. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları:

Ftalosiyaninlerin sentezleri kısmında'da görüldüğü gibi çok çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen ara ürünler üzerinden ilerdediği gibi çoğunda oluşum mekanizmaları net olarak bilinmemektedir. Ftalosiyanin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün 1,3-diiminoisoindolin ile bir diammin reaksiyonundan elde edilen stabil maddedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Ftalosiyanin oluşumunda bir ara ürün

Brodkin tarafından 1,3-diiminoisoindolin'in sıcak formamid içinde NiCl_2 ile nikelftalosiyanin'in eldesinde ara ürün olarak metoksiiminisoindolin'in bir sodyum türevi izole edilmiştir (Şekil 2.12.A).



Şekil 2.12. Metal ftalosiyaninler eldesinde ara ürünler

Daha sonra Hurley aynı reaksiyonda ara ürünler olarak nikel kompleksler izole etmiştir (Şekil 2.12.B) [14].

2.2.3. Ftalosiyanınların Safılaştırma Yöntemleri:

Substitüe olmamış ftalosiyanın ve onun metalli türevlerinde; süblimasyonla ve derişik sülfirik asitte çözüp buzda çöktürme ile saflaştırma yapılmaktadır. Bu klasik metotların uygulanabilirliği maddelerin aside karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında (500°'nin üstünde bile) gösterdikleri kararlılığa bağılıdır. Bunlara ilave olarak bu maddelerin çoğunun çözünürlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirilme ve kromatografik metodların kullanılmasını imkansız kılmaktadır. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve H_2SO_4 de çözüp çöktürme işlemleride uygulanamadığından sadece suyla ve organik solventlerle yıkanarak saflaştırma yapılabilir.

Substitüe ftalosiyanınlar için ise öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır [14].

1. Derişik H_2SO_4 de çözdükten sonra soğuk suda veya buzda yeniden çöktürme,
2. Amino substitüe ftalosiyanınlar için derişik HCl'de çözüp, seyreltik bazla çöktürme,
3. Alümina üzerinden kolon kromatografisi,
4. Normal, flaş veya vakum metodları kullanılarak "slicagel" üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme,
5. "Gel-permeation" kromatografisi,

6. Çözünmeyen substitüe ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle yıkanarak içinde bulunan çözünebilir safsızlıkların giderilmesi,

7. Çözünebilir substitüe ftalosiyaninlerin çözünmeyen safsızlıklardan ayrılması için çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirilmesi,

8. Süblimasyon metodları,

9. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC).

2.2.4. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri:

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal ftalosiyaninlerin bazı özelliklerle birbirinden ayrılan iki tipi vardır. Birinci tip ftalosiyaninler alkali ve toprak alkali metalleri içerirler organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, asit ve hatta su yardımıyla kolayca metalsiz ftalosiyaninlere dönüşebilirler. İkinci tip ftalosiyaninler kloronaftalin, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmi çözünürlüğe sahiptirler. Bu gruptakiler vakumda 600°C'nin altında bozunmaksızın süblimleşirler, asitlere karşı dayanıklılıkları oldukça fazladır.

Ftalosiyaninlerin kararlılığı, ortasındaki oyuk çapı ile metalin atomik çapının uygun olmasına bağlıdır .

Ftalosiyaninlerin oyuk çapı 1.35Å'dur. Metallerin atomik çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğu zaman metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir.

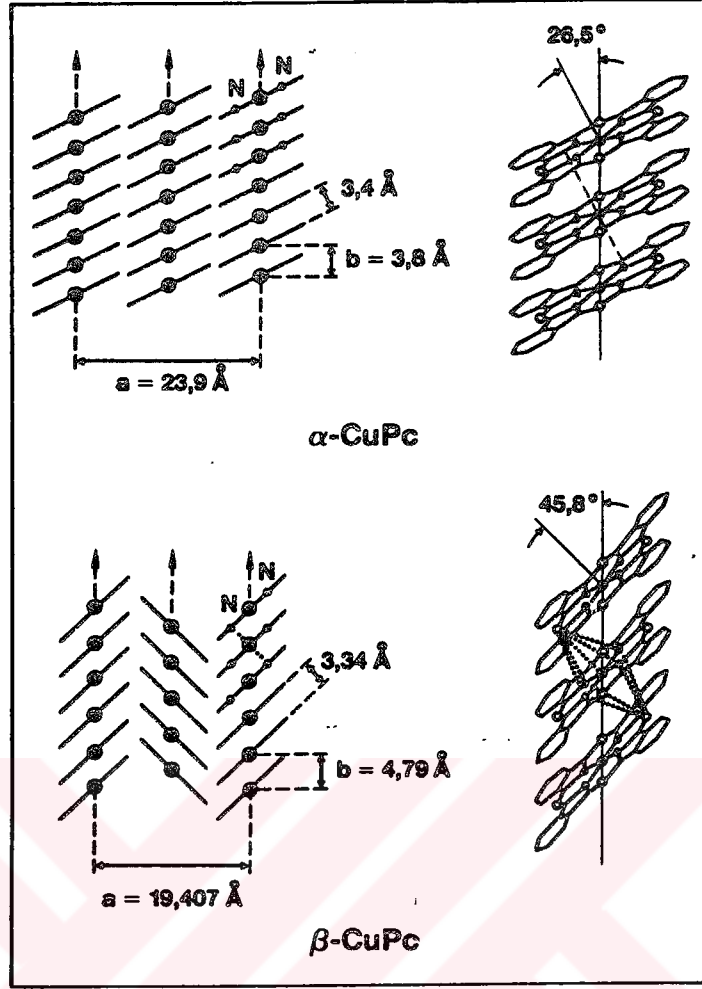
Ftalosiyaninler pek çok reaksiyon için katalizör olarak kullanılırlar. Örneğin kobalt ftalosiyanin, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda

katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyanimler, benzinin kükürdünü giderme işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Ftalosiyanim varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Ftalosiyanimler kolayca sülfonlanabilirler fakat nitrik asitle ayrıştıklarından nitrolanamazlar. Ftalosiyanim sisteminin aromatik karakteri benzeninkinden yaklaşık 15 kat daha büyük olan manyetik anizotropisi ile gösterilir.

2.2.5. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri:

Keskin renk ve yüksek kararlılık ftalosiyanimlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyanimlerin birçoğunun rengi materyalin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden metalik bronz yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin bakır ftalosiyaniminin tonu yüzeydeki substitüe klor atomlarının sayısının artması ile yeşile doğru değişebilir.

Substitüe olmamış ftalosyaninlerin ticari önem taşıyan iki tip kristal yapısı vardır (α -formu ve β -formu). Bu yapılar kararlılık, renk ve çözünürlükte fark gösterirler. β -formu, α -formuna göre daha karardır. Birçok ftalosiyanimin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok düşüktür. Bununla beraber α -formu yüksek sıcaklıkta ısıtılır veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca β -formuna dönüşür. Örneğin bakır ftalosiyaniminin hem α - hemde β -formu ticari olarak kullanılmaktadır. Düzlemsel α -bakır ftalosiyanimin molekülleri paralel şekilde istiflenmiştir, oysa β -bakır ftalosyanin molekülleri daha sıkı olarak istiflenmiştir (Şekil 2.13) [15].



Şekil 2.13. CuPc'nin α - ve β -formu

Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500°C 'nin üzerinde buharlaşır ve süblimleşirler. Bazı ftalosiyenler vakum altında 900°C 'de dahi stabildirler. Örneğin bakır ftalosyaninin aşırı stabil olduğu, inert atmosferde 580°C civarında süblimleşmesi ve derişik sülfirik asit içinde çözüldükten sonra seyreltilerek değişmeden geri kazanılması ile anlaşılmaktadır.

Ftalosiyenler gösterdikleri yarı iletken, fotoiletken ve fotosensitizör gibi özelliklerinden dolayıda geniş olarak incelenmektedirler. Ftalosiyenlerin lüminesans ve fosforesans özellikleri'de tespit edilmiştir.

2.2.6. Ftalosiyeninlerin Redoks Reaksiyonları:

Ftalosiyenin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla hem indirgenebilirler hemde yükseltgenebilirler. Redoks ürünleri manyetik suseptibilite, elektron rezonans (ESR), elektronik spektra ölçümleri ile karakterize edilirler. Bu veriler elektron ilavesinin ligandın en düşük seviyedeki boş anti-bonding π orbitallerine olduğunu göstermektedir. Örneğin; magnezyum ftalosiyenin'in indirgenme ürünleri incelendiğinde bu olay diğer indirgenme ürünlerine nazaran çok net bir biçimde gözlenebilmektedir.

Divalent metal iyonlarının ftalosiyenin kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Bunun için genellikle alkali metaller gibi kuvvetli redükleyici maddeler kullanılır. Tetrahidrofuran (THF) içinde metal ftalosiyenin (MPc) sodyum veya dilyum benzofenon'la olan reaksiyonu sonucunda $(MPc)^{n-1}$ şeklinde bir seri anyon elde edilebilir.



Birçok zor çözünen nötral MPc'nin aksine MPc^{n-} ler polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler. Değişik redoks basamaklarında bulunan maddeler keskin ve birbirinden oldukça farklı çözünme renkleri verirler.

MPc'de (M: Ni, Cu, Zn, Li) redoks sadece ligandlarda meydana gelebildiği gibi (M: Cr, Mn, Fe, Co) durumunda hem metalde, hemde ligandda olabilir [10].

2.2.7. Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri:

Çok çeşitli fiziksel tekniklerin kullanılmasıyla metalli ftalosiyeninlerin moleküler ve elektronik yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuştur.

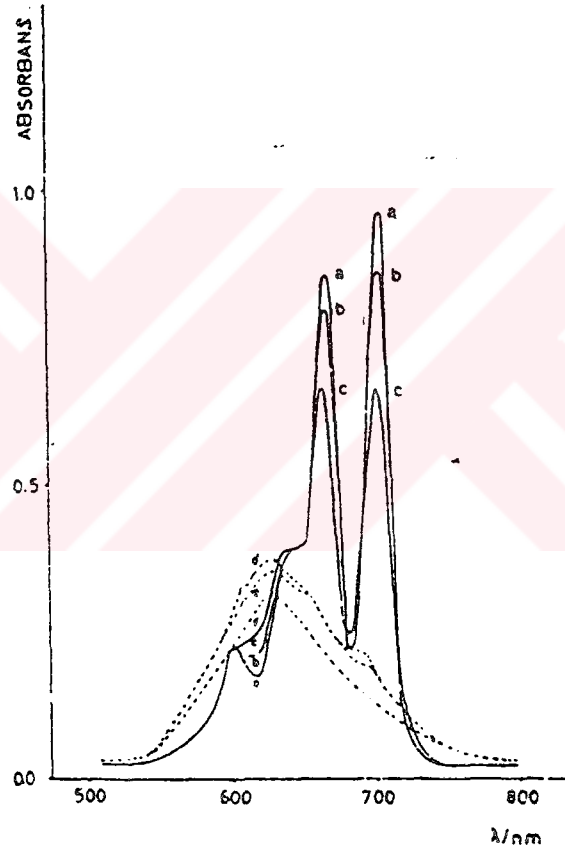
Ftalosiyeninler oldukça keskin renkli olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyeninlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan ölçümlerinde Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyeninleri ayırtetmek içinde karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında eşit iki band verirler (Şekil 2.14), metalli ftalosiyeninler tek ve şiddetli band verirler (Şekil 2.15). Metalli ftalosiyeninlerin π - π^* geçişleri Tablo 2-1'de verilmiştir.

Tablo 2-1.Metal Ftalosiyeninlerde π - π^* Geçişleri

Geçiş Bandları	Maksimum(nm)	Relatif Şiddet
Q	658	1
B	320	4
N	275	1
L	245	0.1

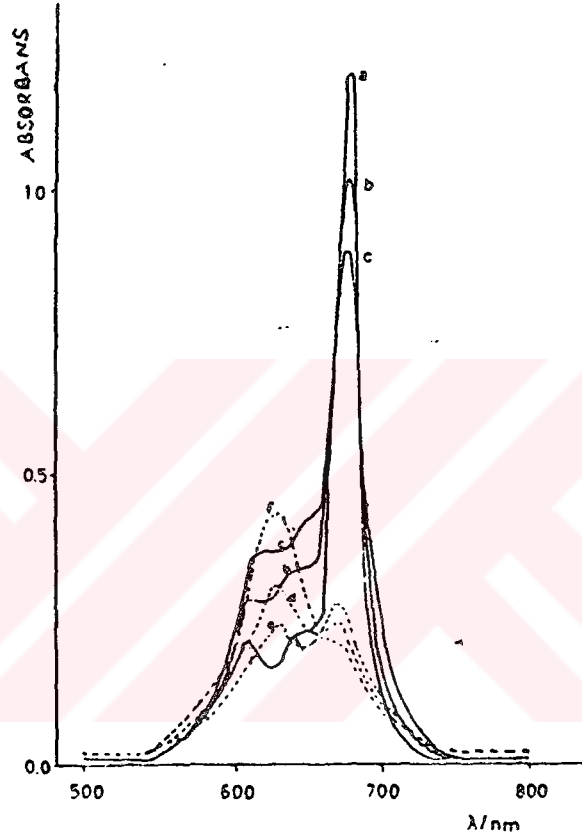
π - π^* Geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir. Metalli ftalosiyeninleri ele alırsak, kloroform içinde 675 nm'de şiddetli band, 640 nm'de omuz ve 610nm'de zayıf band gösterirler. Bu bandlar

monomerik ftalosiyanimden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de yeni bir band meydana geldiği görülür. Buda bize agregat oluşumunu göstermektedir. Şekil 2.15'de bakır ftalosiyaninin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Bakır ftalosiyaninin türevleri için agregasyon $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{piridin} < 1\text{-bütanol} < \text{etanol} < \text{metanol}$ çözücü sıralamasında artar.



Şekil 2.14. Metalsiz ftalosiyaninin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorpsiyon spektrumu: a) kloroform, b) diklormetan, c) piridin, d) etanol, e) 1-bütanol, f) metanol.

Aynı şekilde konsantrasyonun yeterince düşük olduğu durumlarda ($c < 10^{-5} M$) sadece monomer yapı söz konusu olmakta, konsantrasyonunun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden, dimer, trimer, v.s. oluşumu sonucunda spektrumda polar çözücü durumundaki değişiklikler gözlenmektedir. Metalsiz ftalosiyaninlerin görünür bölge spektrumlarında çözücünün önemi benzer şekilde ortaya çıkmaktadır(Şekil 2.14).



Şekil 2.15. Bir bakır ftalosiyanin türevinin çeşitli çözücülerdeki görünür bölge absorpsiyon spektrumu: a) kloroform, b) diklormetan, c) piridin, d) etanol, e) bütanol, f) metanol.

Ftalosiyaninlerin IR. spektrumları $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçülmektedir. Beklenildiği gibi, makrosiklik sistemin çok büyük olması sebebiyle spektrumlar oldukça karmaşıktır ve metalden bağımsız liganda ait bir çok absorpsiyon pikleri göstermektedir. IR

spektrumunun devamlı kullanılmasının en önemli sebebi bir önceki yapıya nazaran beklenen değişiklikleri gözleyebilmektir.

Metal ftalosiyeninlerin kütle spektrumları da ölçülebilmekte ve moleküler iyonların stabilitesi hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyeninlerin spektrumları başlıca $(MPc)^+$ ve $MPc)^{2+}$ moleküler iyonlarını gösterirler. $M = Pt(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II)$ ve $Ni(II)$ olduğunda metalin ayrılması ve ftalosiyenin halkasının parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık $M = Mn(II)$ olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[MnPc]^+$ ve $[MnPc]^{2+}$ iyonlarının stabil olmadığıda görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal komplekslerinin kütle spektrumlarında $[M = Al(III), Mn(III)]$ stabil moleküler iyonlar görülür. Buda çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir.

Çözünebilen ftalosiyenin türevlerinin sentezlenmesiyle 1H -n.m.r. spektrum ölçümleri de yapılabilmektedir. Ayrıca paramanyetik metal ftalosiyenin komplekslerinin elektronik yapılarının aydınlatılmasında elektron spin rezonans (ESR) ölçümleri kullanılmaktadır.

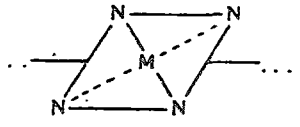
Kimyasal delillere dayanarak, ftalosiyeninler için öngörülen yapı X-ışını spektrofisi yardımıyla doğrulanmaktadır. Ftalosiyeninlerin kristal yapısı ilk kez Robertson tarafından X-ışınları reaksiyon yöntemi ile aydınlatılmıştır. Ftalosiyeninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomuyla veya çeşitli metallerle doldurulabilir. Moleküldeki elektron dağılımını gösteren X-ışını diyagramı sadece

ftalosiyanin yapısını doğrulamakla kalmamış, ayrıca tüm rezonans sistemin düzeninide göstermiştir. Molekülde tetragonal simetriden çok az bir sapma vardır. Çünkü, merkezi azot atomları birbirlerine doğru çekilirler. Metal ftalosiyaninlerde molekül boyutları; atom yarıçaplarındaki farklılıklar sebebiyle çok az değişen azot-metal mesafesine rağmen genelde çok benzerlik göstermektedir.

2.2.8. Polimerik Ftalosiyaninler:

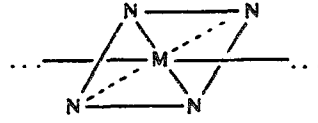
Ftalosiyaninler; sahip oldukları olağanüstü özelliklerinden dolayı dünya çapında ilgi çeken maddelerdir. Bir ftalosiyaninin bir polimerle kombinasyonunda değişik özelliklere sahip yeni maddelerin dizaynı açısından oldukça önem taşıyan bir çalışma türüdür. Polimer, ligand ve metal iyonunun kombinasyonu maddenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Hemoglobin bu kombinasyon açısından en iyi örnektir. Dioksijenin reversibil bağlanması Fe(II)/porfirin/ polimer kombinasyonunun sonucudur. Çeşitli tipte polimerik ftalosiyaninlerin hazırlanması mümkündür. Bunlardan bazıları aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir:

A tipi polimerler: Bu türde ligand bir polimer zincirinin veya polimer ağının parçasıdır(Şekil 2.16). Bu tip polimerlerin hemen hemen hiç çözünürlüğü yoktur, ancak bazıları konsantre sülfirik asitte çözünür. Bu tip polimerler yüksek termal stabilite gösterirler.



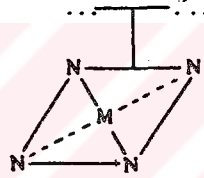
Şekil 2.16. A tipi polimerler

B tipi polimerler: Ftalosiyanındeki metal atomu bir polimer zincirinin parçasıdır (Şekil 2.17). Bu polimerlerin yüksek iletkenliğe sahip oluşu ftalosiyanınların dizilme şeklindedir.



Şekil 2.17. B tipi polimerler

C tipi polimerler: Bu türde ftalosiyanınlar polimer zincirine ligand üzerinden kovalent bağla bağlıdırlar (Şekil 2.18). Lineer polimerlerdeki bu bağlantı şekli, çözünür polimerler eldesini sağlar.



Şekil 2.18. C tipi polimerler

2.2.9. Ftalosiyanınların Kullanım Yerleri:

Ftalosiyanın türü maddelerin ilki yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir ve daha sonra yapılan uzun araştırmalarla yapısı aydınlatılmıştır. 1935 yılında ilk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası bir ftalosiyanın-polisülfonattır. Ftalosiyanın ve türevleri üzerine çalışmalar günümüze kadar yılda 1200 yayın ve patent ile devam edegelmiştir.

Yaygın olarak kullanıldığı yerleri şöyle sıralayabiliriz; yağlı boyalarda, plastik ve metal yüzeylerin boyanmasında, baskı mürekkeplerinde, tekstil sanayiinde, tükenmez kalemelerde, renkli fotoğraf baskılarında, gıda boyalarında, elektronik sanayiinde, yakıt pili uygulamalarında elektro katalizör olarak,

fotokopi makinalarında foto iletken olarak, lazer boyası olarak, sıvı kristal display uygulamalarında, fotodinamik tümör tedavisinde.

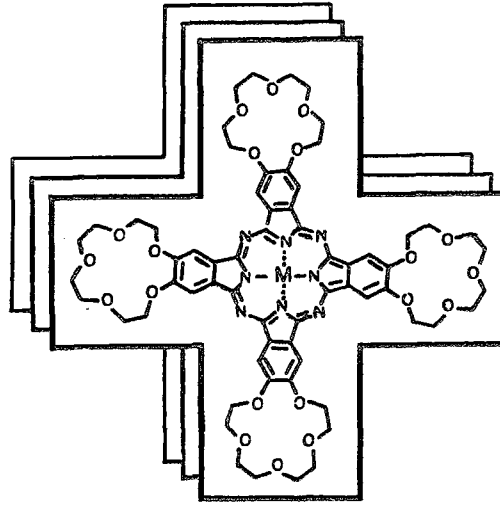
Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik, kimyasal gaz sensör özelliği, non-lineer optik, v.s. gibi değişik özelliklerinin tesbit edilmesi ftalosiyaniinlere yeni uygulama alanları açmıştır.

2.2.10. Yeni Tip Ftalosiyaniinler:

Ftalosiyaniin çekirdeğine periferai substituentlerin eklenmesi ile değişik uygulama alanları olan yeni malzemelerin üretimi amaçlanmaktadır. Asıl ftalosiyaniin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden çalışmaların bir diğer amacı çözünür ürünler elde etmektir. Bunlarda; periferai olarak hacimli substituentler, polar gruplar, makrohetero halkalar ilavesi ile başarılabilmektedir. Başka metal iyonlarındai bağlayabilecek donör grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle uygundur.

Bu amaçlar'la sentezleri gerçekleştirilen değişik tipte ftalosiyaniin örneklerinden bazıları aşağıda gösterilmiştir:

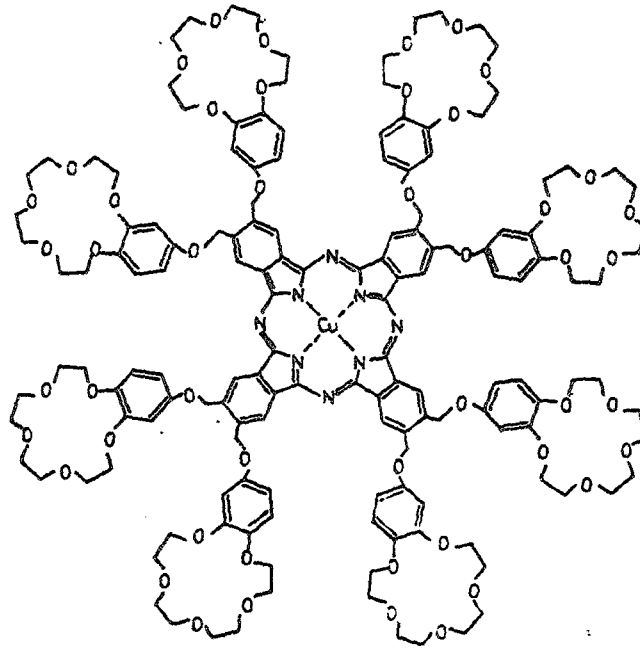
Benzo[15-crown-5]'in bromlandırıldıktan sonra CuCN ile kinolin veya piridin içinde siklotetramerizasyon ile taç eter substitüe ftalosiyaniin elde edilmiştir[16]. Bu reaksiyonda oluşan bakır ftalosiyaniin organik çözücülerde çok iyi çözünmekte ve alkali metal iyonları mevcudiyetinde agregasyon göstermektedir[16,17]. Bu taç eterli bakır ftalosiyaniin aynı zamanda "diskotik mezofaz" adıyla bilinen yeni tip bir sıvı kristal türüne örnek oluşturmuştur(Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Benzo-15-crown-5 substitüe ftalosiyaninin moleküler yapısı $M = Cu, 2H$

Üzerinde çalışılan diğer bir konuda polimerik ftalosiyaninlerdir. Esnek taç eter köprülerinin ftalosiyanin ünitelerini birbirine bağladığı düzlemsel ağ (network) şeklindeki polimer ve bunun düşük molekül ağırlıklı tek ftalosiyaninli model bileşiği tetrasiyanobenzo-18-crown-6 dan çıkılarak hazırlanmıştır[18]. Elde edilen bu polimerler yüksek sıcaklıklarda bile dayanıklıdırlar fakat iletkenlikleri düşüktür.

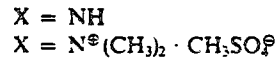
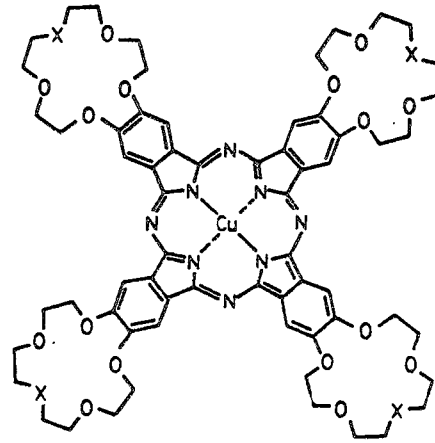
Daha esnek taç eter-ftalosiyanin kombinasyonlarını oluşturmak amacı ile çekirdeğe esnek oksimetil grupları ile bağlanmış sekiz adet benzo-[15-crown-5] substituenti içeren çözünür bir ftalosiyanin sentez edilmiştir. Burada başlangıç maddeleri olarak 1,2-bis [(benzo-15-crown-5)-4'-il-oksimetil]-4,5-dibromo-benzen ve $CuCN$ kullanılmıştır (Şekil 2.20) [19].



Şekil 2.20. {2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[[(benzo-15-crown-5)-4'il]oksümetil]ftalosiyanimato} bakır(II)

Alkali metal iyonları mevcudiyetinde UV-VİS spektrumlarının değerlendirilmesi bu ftalosiyanindeki taç eter gruplarının alkali metaller ile molekül kompleksasyon yaptığını ve ftalosiyanin çekirdeğinin agregasyonuna yol açacak moleküller arası etkileşmenin meydana gelmediğini ortaya koymuştur.

Bir diğer ftalosiyanin türevide suda çözünen bir bileşik olan kuaterner ftalosiyanindir. N-asetilmonoaza taç eter türevleri daha önceki taç eterli ftalosiyaninlere benzer çözünürlük gösterirken, aza grubunun dimetilsülfat ile kuaternişletilmesi sonucu geniş bir P_H aralığında (1-13) suda çözünen ürünler elde edilmiştir. Bu özellik ftalosiyaninlerin fotodinamik terapide kullanılması açısından son derecede önemlidir (Şekil 2.21) [20].

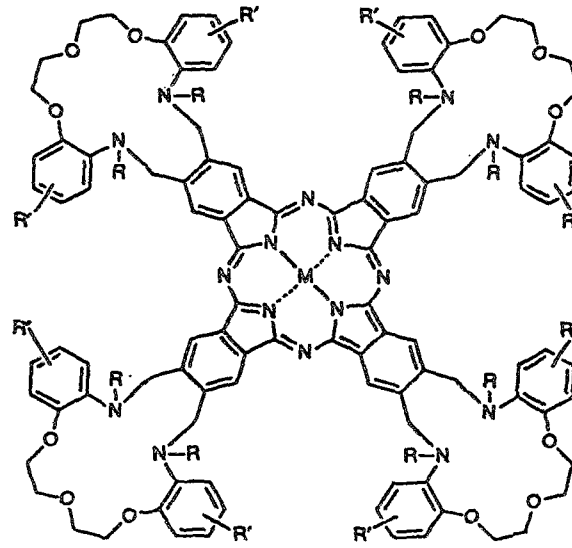


Şekil 2.21. Tetra substitüe monoaza taç eterli ftalosiyanin.

Ftalosiyaninlerle 14- veya 15- üyeli tetraaza-makro halkalarını birleştirmek suretiyle N-tosil halinde oldukça iyi çözünen ürünler elde edilmiştir [21,22,23]. Tosillerin koparılması ve başka geçiş metallerinin tetraza halkası ile kompleks oluşturması sonucunda çözünen pentanükleer komplekslere ulaşılmıştır. Suda PH'a bağlı olmaksızın daha iyi çözünen bir ürün aza gruplarının kuaternerleştirilmesi ile elde edilmiştir.

Pentanükleer ftalosiyaninlerin elektronik spektrumları çözültide monomerik birimler halinde bulunduğunu göstermiştir.

İki farklı donör grubu içeren 17 üyeli trioksadiaza makrosiklik substituentlerin ftalosiyaninler üzerindeki etkisini incelemek üzere yeni bir ftalosiyanin sentezlenmiş [24], çözünürlüğün belli bir değere kadar arttığı fakat alkali veya geçiş metal iyonları kompleks oluşmadığı görülmüştür (Şekil 2.22).



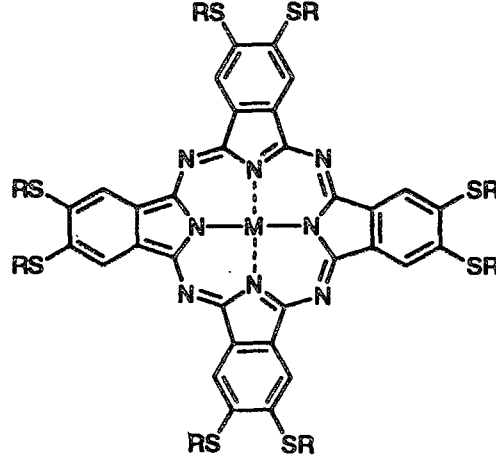
M	R	R'
Cu	ts	H
Cu	H	SO ₃ H
Cu	H	SO ₃ Na
Ni	ts	H
Zn	ts	H
Co	ts	H
Co	H	SO ₃ H
Co	H	SO ₃ Na
2H	ts	H

Şekil 2.22. Diazatrioksa makrosikliği ile substitüe ftalosiyenin

S donör grupları içeren bir çalışmada; ilk olarak dört adet alkiltiyoeter zinciri içeren metallsiz ve Ni(II) içeren ftalosiyeninler ile bunların tiyo-donör grupları üzerinden Ag(I) ve Pd(II) iyonları ile olan kompleksleri sentezlenmiştir [25].

4-pozisyonu üzerinden substitüe olmuş ftalonitrillerden elde edilen tetrasubstitüe ftalosiyeninler üç izomerin karışımı olduğu halde, 4,5-disubstitüe başlangıç maddeleri tek bir ürün verir. o-Bis(tiyoeter)lerin metal iyonları ile etkileşiminin monotürevlerinkinden doğal olarak farklı olması beklenmektedir. Buradan hareket ederek sekiz adet periferai alkiltiyoeter substituentleri içeren

ftalosiyaninler sentezlenmiş ve bunların Ag(I), Pd(II) iyonları ile olan komplekslerin yapısı incelenmiştir (Şekil 2.23) [26].

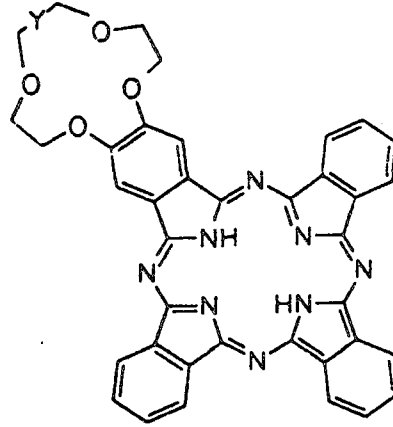


Şekil 2.23. Okta(alkiltiyo)-substitüe ftalosiyanin Pd(II),Ag(I) kompleksleri

Asimetrik ftalosiyaninlerle; gösterdikleri non-lineer optik ve fotodinamik terapi özellikleri sebebiyle yoğun olarak çalışılmaktadır. Ayrıca Langmuir-Blodgett filmleri eldesinde de kullanılmaktadırlar.

Asimetrik ftalosiyaninler iki veya daha fazla, farklı ftalonitril türevlerinin kondensasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilir fakat bunları birbirinden ayırmak bir hayli güçtür. Daha ziyade tercih edilen metod; 3 ftalodinitrilin, bir B(III) kompleksi formunda düzenlenmesinden sonra farklı substitüe iminoisoindolinler ile kondensasyonundan asimetrik ftalosiyanin eldesidir.

Buna örnek olarak tek makrosiklik substitüentli asimetrik ftalosiyanin eldesi gösterilebilir(Şekil 2.24)[27].



Şekil 2.24. Tek makrosiklik substitüentli asimetric ftalosiyanın.

2.3. Oksimler:

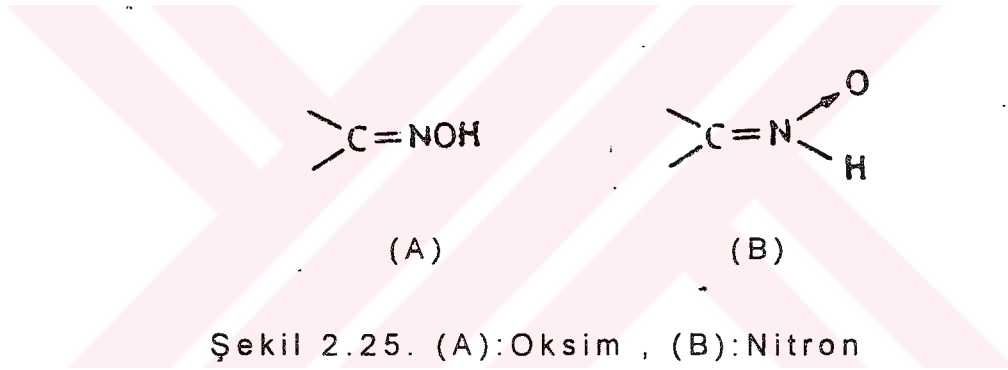
Oksim ismi; $C=NOH$ gurubu taşıyan maddelere oksi-imin kelimelerinden türetilerek verilmiştir. Oksimler OH grupları nedeniyle zayıf asidik, $C=N$ grupları nedeniyle ise zayıf bazik karaktere sahip amfoter maddelerdir. Bu amfoter özellikteki maddeler mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözünürler. Genellikle renksiz, orta derecelerde eriyen maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır ve oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozulmalar sonucu ana karbonil bileşiği ve azotlu organik maddeler meydana gelebilir. Ayrıca kuvvetli ısıtma da bozulmalara sebep olur. Örneğin benzofenon oksim ısı tesiri ile bozulduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.

Monooksimler ve bazı anti-dioksimler güçlü bazlarla tuz oluşturarak çözünecek kadar dayanıklıdırlar. Klor

amphi-glioksim, klor-anti-glioksim ve diklorglioksim gibi dioksimler ise, bazlara karşı son derece hassastırlar.

2.3.1. Oksimlerin Yapısı ve Geometrik Özellikleri:

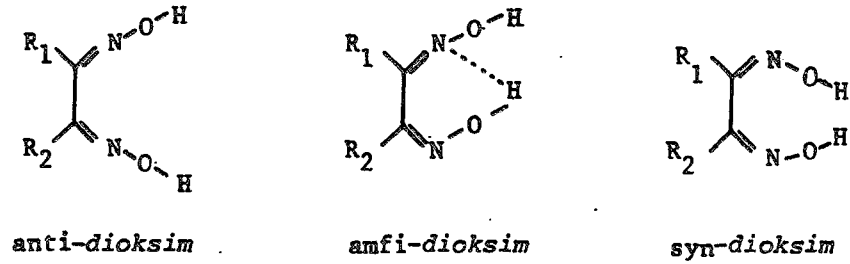
Önceleri (A) yapısında gösterilen oksimlerin daha sonra nitron yapısında (B) olabileceği düşünülmüş (Şekil 2.25), ancak 1952 yılında dimetil glioksimle yapılan nötrön difraksiyon çalışmaları ile yapısında OH bağının varlığı kanıtlanarak bu düşüncenin doğru olmadığı anlaşılmıştır [28]. Bu çalışmalar sonucu oksimlerdeki bağ uzunlukları C=N: 1.24-1.32 Å, N-O: 1.32-1.42 Å, C-N-O açısında 110-120 °C olarak bulunmuştur.



Ketoksimlerin elde edilmesinde uzun yıllar Beckmann çevrilmesi kullanılmıştır. Beckmann çevrilmesi, hidroksil grubuna anti konumdaki substitüentlerin göçü ile gerçekleşmektedir. Reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz oluşu ve Beckmann çevrilmesinin tüm izomer formları için müşterek sayılması sonucu oksim konfigürasyonları tam olarak izah edilememiştir. Spektroskopik metodların gelişmesiyle oksim yapıları kesin olarak aydınlatılabilmiş, geometrik izomerler geniş olarak incelenmiştir.

Werner, oksimlerde görülen izomerizmin (C=N) köküne bağlı grupların uzaysal dizilişlerindeki

farklılıklardan ileri geldiğini ortaya koymuştur. Oksim ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle syn-, anti- ve amphi- ön ekleriyle gösterilir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. vic-dioksimlerin stereoizomerleri

Bir oksimin iki stereoizomerinden birisi daima daha karardır, diğeri ise bazen kendiliğinden ve çoğu kez ultraviyole etkisiyle ya da brom, asidler, alkaliler, v.b. ile muamele edilerek kararlı izomere dönüşür. Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti-formu, amphi-formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşekkülünden sonra olur. Amphi- ve syn- izomer formları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunun ardından anti-formuna dönerler.

Anti-formlarda erime noktaları, amphi- ve syn-formlarına göre daha yüksektir. Örneğin; benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde, anti-benzildioksim için 273°C, syn-benzildioksim için 206°C, amphi-benzildioksim için 166°C olarak bulunmuştur.

Karbon atomuna asimetric grupların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerinede neden olur. Örneğin; anti-formlar amphi-formlara göre daha asidiktir.

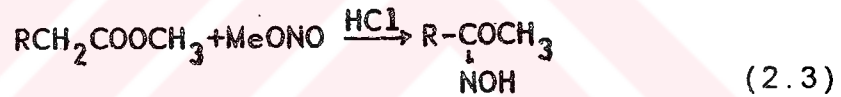
2.3.2. Oksimlerin Sentez Yöntemleri:

Oksimlerin sentez yöntemlerinden bazıları aşağıda sıralanmıştır.

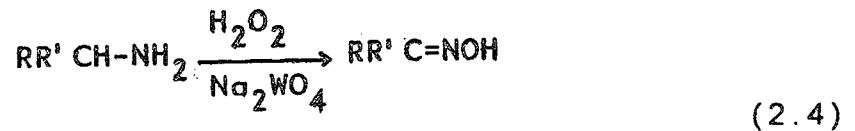
1. Aldehit ve ketonların bir baz eşliğinde hidroksilamin tuzları ile reaksiyona sokulması suretiyle oksim türevleri elde edilir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti P_H 'sına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir[29]. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır [30].



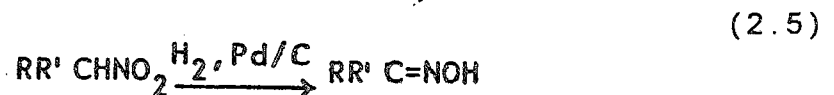
2. Karbonil grubuna komşu aktif metilen grubu, nitrik asit ve esterleri ile nitrozolanarak oksimlere dönüşür.



3. Primer aminler hidrojenperoksit (H_2O_2), persülfat asidi gibi yükseltgenler ve sodyumtungstat katalizörlüğü ile yükseltgenerek oksimler elde edilirler [30].

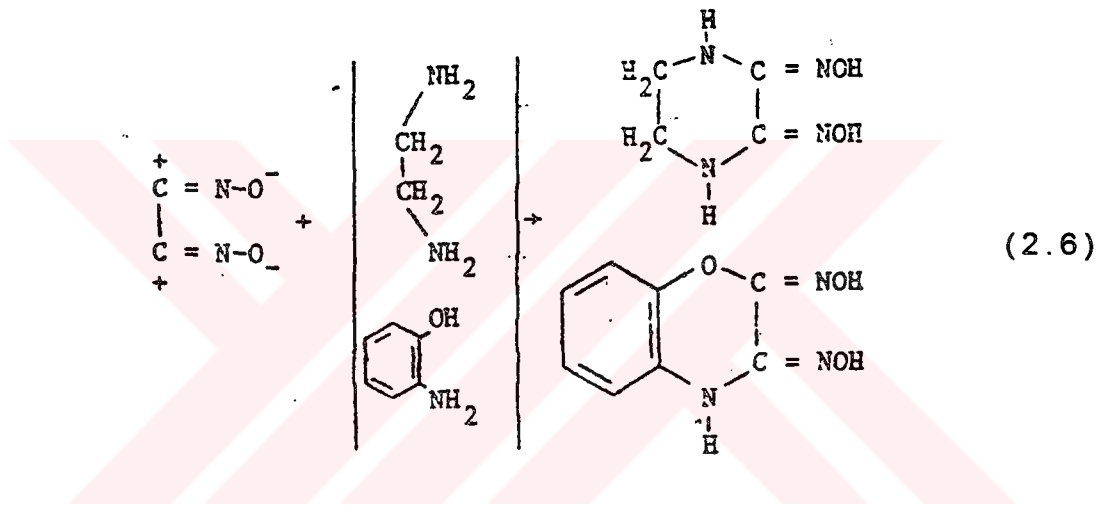


4. α -Hidrojeni içeren alifatik nitro bileşiklerinin kalay klorür, çinko, sodyum gibi indirgeyiciler kullanılarak indirgenmesinden oksimler elde edilirler.



5. Disiyan-di-N-oksitin -primer ve sekonder aminlere, OH ve SH gruplarına katılması suretiyle vic-dioksimler elde edilirler [31,32]. Yapılan çalışmalardan disiyan-di-N-oksitin katılma kolaylığı $\text{NH}_2 > \text{SH} > \text{OH}$ sırasını izlediği anlaşılmıştır.

Disiyan-di-N-oksit; anti-diklorglioksimin diklormetan, kloroform, benzen, eter gibi apolar bir çözücü içinde süspansiyon haline getirilip -10°C de $1\text{N Na}_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile muamelesinden elde edilir [31].



6. vic-Dioksim grubuna komşu hetero atom ihtiva eden oksimlerin elde edilmelerinde değişik bir yöntemde aminlerin, diklorglioksim ile etanol gibi organik bir çözücünde katı NaHCO_3 'ün aşırısı ile gerçekleştirilen reaksiyonudur. Bu yolla çeşitli sayıda donör atomlara sahip yeni makrosiklik vic-dioksimlerin sentezini yapmak ve bunların geçiş metalleri ile oluşturdıkları kompleksleri incelemek mümkün olmaktadır.

2.3.3. Oksimlerin Reaksiyonları:

Oksimlerin en bilinen reaksiyonlarından biri Beckman dönüşümüdür. Burada ketoksimler asitler ile muamele edilerek amide dönüşürler. Beckman çevrilmesinde en çok sülfat asit, polifosforik asit ve fosforpentaklorür gibi maddeler reaktif olarak kullanılırlar.

Oksimlerin diğer önemli reaksiyonları ketonlara hidroliz olabilmeleri, amin ve hidroksil amin türevlerine indirgenebilmeleri ile nitro bileşiklerine yükseltgenbilmeleridir. Oksimler çoğu kez hetero siklik bileşiklerin sentezi için başlangıç maddeleri olarak kullanılırlar ve burada oluşan reaksiyonlar doğrudan doğruya çift bağa katılma reaksiyonlarıdır.

Oksimlerin diğer bir ilginç reaksiyonu da aminlerle kondensasyona girerek hidroksilamin eliminasyonu ile bir Schiff bazı oluşturmalarıdır. Bu reaksiyon özellikle aynı molekül üzerinde bulunan bir oksim ve bir amin arasında meydana geldiğinde yeni halka yapıları ortaya çıkmaktadır[30].

Kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve bunun sonucunda farklı geometrik izomerleşme gösterirler.

2.3.4. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri:

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirlerine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X ışını difraksiyon çalışmaları ile birçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. Ayrıca oksimlerin yapılarını aydınlatmada IR ve ¹H-NMR spektrumları da geniş ölçüde yardımcı olurlar.

Aldoksimler ve ketoksimler için IR spektroskopisindeki karakteristik bandlar $3300-3130\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{OH})$, $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{C=N})$, $1000-930\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{NO})$ titreşimlerine aittir. Seyreltik çözelti halinde IR spektrumu alındığında oksimin (O-H) grubuna ait stretching titreşimleri O-H grubunun serbest olması sebebiyle $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Vic-dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirlerine göre 3 farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür (Şekil 2.26).

Örneğin anti-dioksimlerde (OH) grupları birbirlerine zıt doğrultularda yönelmişlerdir ve amphi-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunmaktadır[33].

Doymuş, kojuge olmayan oksimlerde $\nu(\text{C=N})$ bandı $1685-1650\text{ cm}^{-1}$ de görülürse vic-dioksimlerde söz konusu band 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. Anti-glioksimlerde $\nu(\text{C=N})$ titreşiminin 1620 cm^{-1} civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıya sahip olmalarından ileri gelmektedir.

vic-Dioksimlerde $\nu(\text{N-O})$ bandı $970-925\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir [34]. N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimlerde 952 cm^{-1} , anti-klorglioksimlerde 978 cm^{-1} , anti-diklorglioksimlerde 1000 cm^{-1} [33,35].

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı substitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen (OH) kimyasal kaymaları $11.0-10.0\text{ ppm}$ arasında değerler olarak ölçülmüştür.

vic-Dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında ^1H -n.m.r. spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. Anti-dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amfi-dioksimlerde (O-H...N) oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak substitüe olmamış vic-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir.

2.3.5. Oksimlerin Kullanım Yerleri:

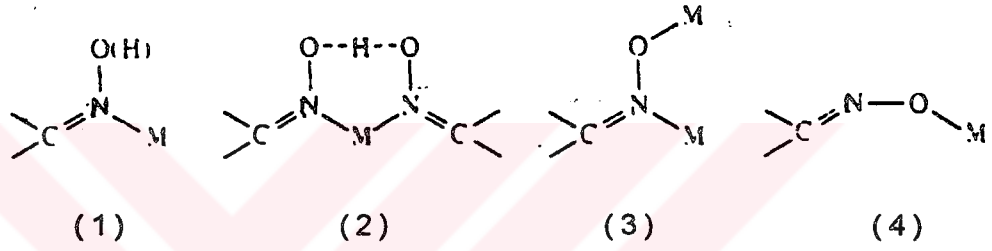
Oksimler; aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondensasyon ürünleridir. Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayiinde ve diğeri birçok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak yaygın kullanılmaktadırlar.

Oksim bileşikleri; şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayiinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (Örneğin; Sefalosporinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, uv-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümeride, vs. kullanılmalarıdır.

2.3.6. Oksimlerin Kompleksleri:

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve vic-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar.

Oksimler geçiş metallerinin çoğu ile sağlam kompleksler verirler ve bu komplekslerinde metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden değişik şekillerde koordinasyon bağı yaparlar (Şekil 2.27) [36].



Şekil 2.27. İspat edilmiş metal-oksım bağları

Oksijen üzerinden bağlanarak oluşan kompleksler bilinmekle birlikte, koordinasyon genellikle azot atomları üzerinden meydana gelmektedir. Şekil 2.27'deki (1) ve (2) en çok rastlanan yapılardır. (2)'de bir oksim molekülü konjuge baz formundaki bir diğer oksim molekülü ile hidrojen köprüsü oluşturacak şekilde bağlanmıştır.

Birçok vic-dioksim metal kompleksinin yapısı X-ışını yöntemi ile kesin olarak belirlenmiştir. Bunların pek çoğunda iki dioksim molekülündeki 4N atomu ile koordinasyon yapan metal iyonu aynı düzlemdedir ve oluşan iki hidrojen köprüsü sayesinde kompleks daha kararlı hale gelmiştir. Bu yapının ideal olarak D_{2h} simetrisinde olması gerekirse de gerçekte moleküllerde hafif distorsiyonlar mevcuttur.

Bu yapılarda C=N ve N-O mesafeleri 1.30 Å° ve 1.34 Å° civarında sabit olarak bulunur. Bu değerler serbest oksimler için ölçülenlerle karşılaştırıldığında; N-O mesafesinin kompleks oluşumuyla oldukça kısaldığı C=N uzunluğunun fazla değişmediği görülmüştür. Bu veriler kompleks oluşumuyla N-O grubuna ait gerilme frekansının önemli ölçüde değişmesini, C=N grubuna ait frekansında önemli ölçüde etkilenmemesini gerektirmektedir.

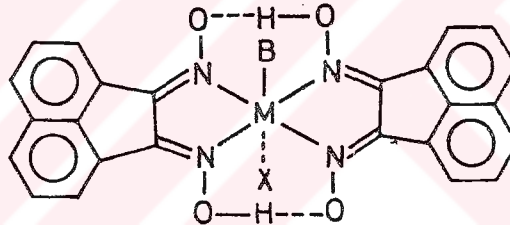
Kare düzlemsel vic-dioksım komplekslerinde molekül içi hidrojen köprü bağının (O-----O)uzunluğu 2.4 Å° - 2.67 Å° arasında değişmektedir. Bu uzaklık 2.5 Å°'nun altında olduğunda hidrojen atomu, iki oksijen atomu arasında tam ortada bulunmaktadır. Mesafe 2.5 Å°'nun üzerinde ise hidrojen, oksijen atomlarından birine daha yakın olacak şekilde bulunur. Hidrojen köprü bağının uzunluğu metalin atomik çapına göre değişmektedir. Örneğin; uzaklık Ni<Pd<Pt sırasına göre artmaktadır.

Dimetilglioksimin B₁₂ vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabileceği anlaşıldıktan sonra vic-dioksimlere olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu oksimin Co(III) kompleksi ilk defa 1907 yılında Tschugaeff tarafından izole edilmiş [37], daha sonra yapılan çalışmalarda oktahedral yapıdaki bu komplekste iki dimetilglioksim molekülündeki dört azota ilaveten eksenel doğrultuda bir ligand (piridin, trifenilfosfin v.s.) ve bir halojen ile koordinasyon bağı oluşturduğu anlaşılmıştır[38]. Bu komplekslerde Co(III) ; NaBH₄ ile azot atmosferinde kolaylıkla Co(I)'e indirgenmektedir. İndirgenmiş kobalt taşıyan bu komplekse vitamin B₁₂'ye benzer şekilde "kobaloksim" adı verilmiştir. Oktahedral yapıdaki Co(I) kompleksi havanın oksijeni ile kolayca Co(II) üzerinden Co(III)'e yükseltgenmektedir.

vic-Dioksim komplekslerine değişik özellikler ilave edebilmek için, çeşitli sayıda donör atomlara sahip makrosiklik gruplar ihtiva eden vic-dioksimlerin sentezleri yapılmıştır.

Farklı donör grupların vic-dioksimler üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla 2 azot ve 2,3,4 veya 5 oksijen atomu taşıyan dört yeni makrosiklik türevi sentezlenmiş ve bunların geçiş metalleriyle oluşturdukları farklı yapılarıdaki kompleksleri izole edilmiştir [39].

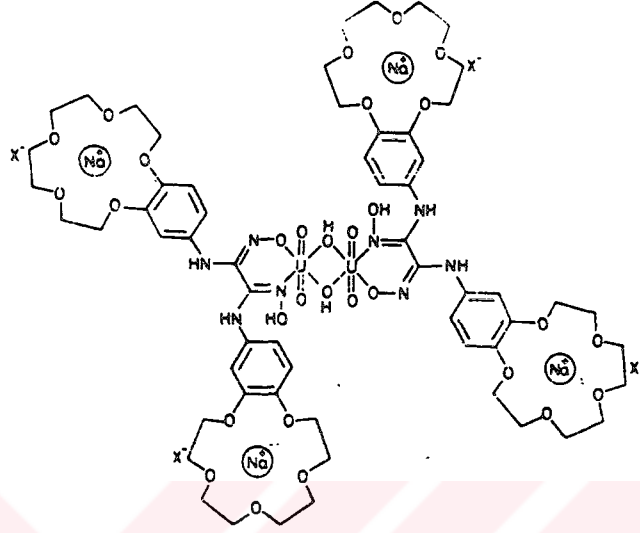
Bir vic-dioksim olan 1,2-asenaftilendiondioksim'in kobalt kompleksleri izole edilmiş, daha önce Schrauzer tarafından hazırlanmış olan bis(dimetilglioksimato) kobalt kompleksleri ile benzerlikleri araştırılmıştır (Şekil 2.28)[40].



Şekil 2.28. 1,2-asenaftilendiondioksimin kobalt kompleksleri

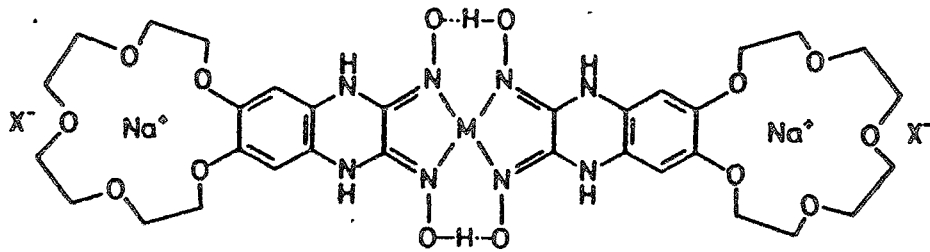
Taç eter gruplarının vic-dioksim kompleksleri üzerine etkisini araştırmak ve çözünen kompleksler elde etmek amacıyla; 4' -aminobenzo[15-crown-5] ile antidiklorglioksimden etanol içerisinde aşırı miktarda NaHCO_3 kullanarak N-N'-bis (4'-benzo [15-crown-5])diaminoglioksim sodyum tuzu halinde elde edilmiştir. Bu yeni vic-dioksimin Cu(II), Ni(II), Co(II), Co(III), Pt(II),Pd(II) ile metal ligand oranı 1:2 olan kompleksleri izole edilmiştir. DMSO- d_6 içerisinde çözünebilir uranil kompleksinin $^1\text{H-NMR}$, IR ve uv-görünür bölge spekt-

rumları yardımıyla yapısı incelenmiş O-H-O köprüleri ihtiva eden ve metal ligand oranı 2:2 olan dimerik yapıdaki kompleksin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.29) [41].



Şekil 2.29. Taç eter grupları içeren uranil kompleksi

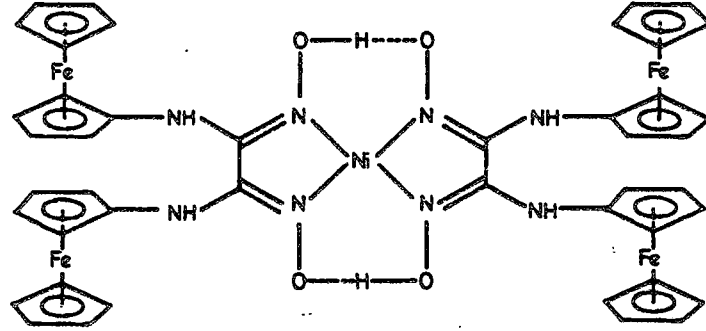
Taç eter grupları ile ilgili bir başka çalışma da 4',5'-diaminobenzo[15-crown-5]'in siyanojen-di-N-oksit ile muamelesinden 2,3-bis (hidroksiimino) 1,2,3,4 tetrahidro [15-crown-5]kinoksalin sentezlenmiş ve bunun sodyum(I), uranil(VI), nikel(II) ve paladyum(II) ile çeşitli kompleksleri izole edilmiştir (Şekil 2.30) [42].



M= Ni(II) veya Pd(II), X=Cl veya ClO₄

Şekil 2.30. (LH)₂M.2NaX ' yapısı

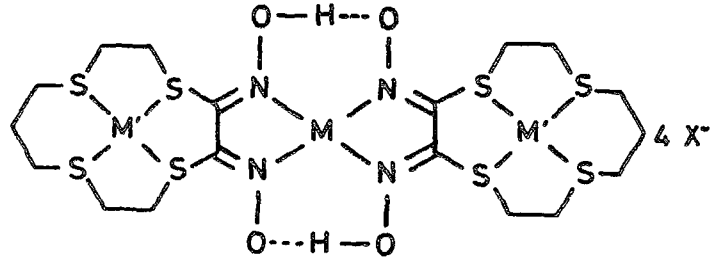
Yapılarında organometalik π -kompleks grupları içeren ve geçiş metalleri ile klasik koordinasyon bağları yapabilen çeşitli ligand sentezleride yapılmıştır. Bu tür çalışmalara örnek olarak; aminoferrosen ile diklorglioksimin reaksiyonundan elde edilen bis(ferrosenamino)glioksim'in sentezi ve bunun nikel(II) kompleksi verilebilir (Şekil 2.31)[43].



Şekil 2.31. bis(ferrosenamin)glioksimin Ni(II) kompleksi

Çeşitli fonksiyonel gruplarla bağlanabilmek üzere N atomu taşıyan aza eter gruplarının varlığı molekülün geometrisini değiştirir ve onun alkali metal katyonlarla kompleks yapabilme kabiliyetini belirgin olarak azaltır. Bununla ilgili olarak; bir makrosiklik monoaza polieterin, diklorglioksim ile reaksiyonundan yeni bir diaminoglioksim türevi sentezlenmiş ve bunun çeşitli geçiş metal kompleksleri izole edilmiştir [44].

4-Aza gruplu makrosiklikler tri-nükleer kompleksler oluşturmaya elverişlidir[45]. Aynı şekilde 4-kükürt donör grubu ihtiva eden 13 üyeli bir bileşik olan 2,3-bis(hidroksiimino)-1,4,7,11-tetratiasiklotridekanında tri-nükleer kompleksler vermeye uygun olduğu görülmüştür (Şekil 2.32) [46].



$M = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{or } \text{Co}^{\text{III}}(\text{py})\text{Cl}$

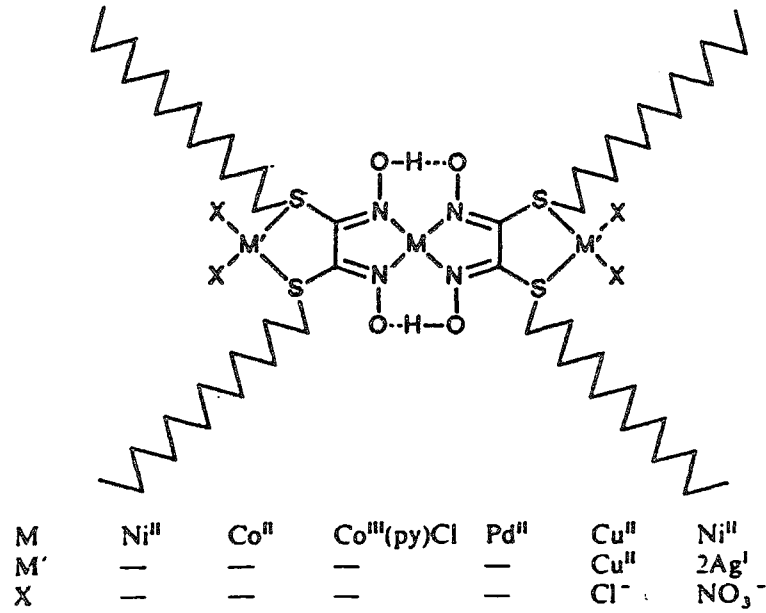
$M' = \text{Pd}^{\text{II}} \text{ or } \text{Cu}^{\text{II}}$

$X = \text{Cl} \text{ or } \text{NO}_3$

Şekil 2.32. Tetratiya makro halkaları içeren tri-nükleer kompleksler

Makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyeti, eterlerdeki oksijen atomlarının, kükürt ve azot atomları ile yer değiştirilmesi sonucu büyük ölçüde azalmaktadır. Komplekslerin stabilite sabitlerinde ortaya çıkan azalma; bu donör atomların elektronegativite değerlerindeki azalma ile doğru orantılıdır [47].

Dodekan-1-tiol'ün sodyum tuzu ile anti-diklor-glioksimin tek kademe reaksiyonu sonucu hazırlanan 14,15-bis(hidroksiimino)-13,16-ditiaoktakosen, uzun alkil zincirleri içeren yeni bir ditioglioksimin ligandıdır. Bunun; mono-, tri-, penta-nükleer kompleksleri polimerlere benzer şekilde ditiaglioksimin çeşitli geçiş metal iyonları ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [48]. Bu komplekslerin en önemli özelliği bilinen organik solventlerde çözülmesidir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. 14,15-bis(hidroksiimino)-13,16-ditiyaokta-kosen ve mono-,tri-,penta-nükleer kompleksleri.

2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı:

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını teşkil eden ftalosiyeninler ve vic-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşımaktadırlar. Özellikle son yıllarda sıvı kristal, gaz sensör, antiferromanyetik özellik, non-lineer optik, katalizör olarak kullanılma, fotodinamik tümör tedavisi gibi değişik özelliklerinin tesbit edilmesi yüksek teknoloji malzemesi olarak adlandırılan bu maddelere olan ilgiyi artırmış, yeni kullanım alanları açılmasını sağlamıştır.

Genellikle substitüe olmayan ftalosiyeninlerin ve vic-dioksim komplekslerinin çözünürlüklerinin olmayışı bu bileşiklerin gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. Bunu gözönüne alarak ftalosiyeninlere ve vic-dioksimplere çözünürlüğü artıracak grupların katılması araştırılmaktadır. Bu amaçla

yapılan birçok çalışmada çeşitli fonksiyonel gruplar yada makro halkalar içeren yeni ftalosiyeninler ve vic-dioksim kompleksleri sentezlenmiştir. Bunlar arasında taç eterler[17,19,41,42], aza-taç eterler[20,44], diazatrioksa[24],tetraaza[23,45], tetratia makro halkaları[46] gibi N,S,O donör grupları içeren ftalosiyeninler ve vic-dioksim kompleksleri sayılabilir.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak o-nitro fenol kullanmak suretiyle diazadioksa makro halkaları ile substitüe olmuş yeni ftalosiyenin ve vic-dioksim yapılarına geçmek amaçlanmıştır. Bu iki ürün için önce o-nitro fenol'ün 1,2 dibromo-4,5-bis(bromometil)benzen ile reaksiyonundan elde edilen dinitro bileşiği, Fe tozu ile 1,2 bis(2'-amino fenoksimetil)-4,5,dibromobenzen'e indirgenmiştir(2).

Ftalosiyenin sentezi için; 2'deki amin gruplarının tosillendirilmesinden sonra 1,2-dibromo o-ksilen ile reaksiyona sokularak makrosiklik halka elde edilmiştir. Bu bileşiğin kapalı tüpte tetrametilüre içinde CuCN ile reaksiyonu sonucu bakır ftalosiyenin sentezi gerçekleştirilmiştir (5). Elde edilen bu bileşik kolon kromatografisiyle (Al_2O_3 üzerinden, $CHCl_3/MeOH$, 50/1) saflaştırılmış olup; kloroform, diklormetan, 1,1,2,2-tetrakloroetan gibi çeşitli solventlerde iyi çözünmektedir.

vic-Dioksim sentezi için 2'nin antidiklorglioksim ile reaksiyonundan ele geçen makrosiklik yapının(LH_4) mono-, di-, tri- ve penta-nükleer kompleksleri sentezlenmiştir.

Ara ürünlerin, ftalosiyenin ve vic-dioksim komplekslerinin önerilen yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, kütle spektrofisi, elektronik ölçümler ve UV-VİS spektrumları yardımıyla tespit edilmiştir.

BÖLÜM 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1.Maddeler:

o-Nitrofenol, dimetilformamid, potasyum karbonat, demir tozu, etil alkol, asetik asit, piridin, p-toluen sülfonil klorür, bakır(I) siyanür, tetra metil üre, sodyum siyanür, sodyum bi karbonat, hidroksil amin hidro-klorürü sodyum karbonat, kloral hidrat, sodyum hidroksit, sülfirik asit, dietil eter, hidroklorik asit, sodyum sülfat, metil alkol, nikel(II) klorür hekzahidrat, bakır(II) klorür dihidrat, kobalt(II) klorür hekzahidrat, paladyum(II) klorür, potasyum hidroksit, sodyum klorür, uranilasetat dihidrat, tetrahidrofuran, bakır(II) nitrat trihidrat ve 1,10-fenantrolin Merck firmasının kimyaca saf madde ve çözücüleridir.

3.2.Aletler:

İnfrared spektrofotometresi: Perkin Elmer 598

Ultraviöle-visible spektrofotometresi: Varian DMS 90

NMR spektrometresi: Bruker AC-200 MHz

Elementel analiz: Carlo-Elba 1106

Atomik absorpsiyon spektrometresi: 180-80 Hitachi

Cyclic voltametry: CV EG & G PARC model 273

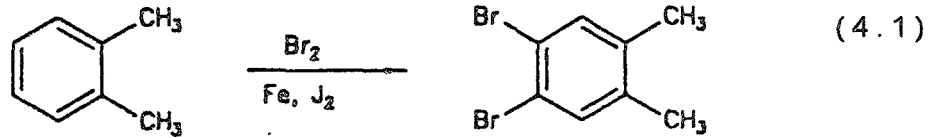
Kütle spektrofotometresi: VG Zap Spec-FAB

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

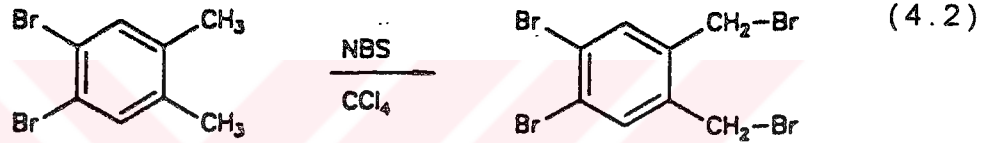
4.1.1. 4,5-Dibromo o-ksilen [49,50]:

220 g (2.06 mol) o-ksilen 5-10°C'ye soğutulur. Birkaç miligram demir tozu ve bir kristal iyod ilave edilir, karıştırılır. İyodun rengi kaybolduğunda bromlama katalizörü hazırlanmış olur. Bu çözeltinin üzerine 660 g (4.1 mol) brom dikkatli olarak damlatılır, bu esnada sürekli karıştırılır. Önemli miktarda hidrobromür asidi çıkışı olur. Bromun yarısı damlatıldıktan sonra 200 ml metilen klorür katılarak reaksiyon ortamı seyreltilir. Bromun geri kalanı damlatılır, reaksiyon 5-10°C'de 48 saat daha karıştırılarak sürdürülür. Bu süre sonunda reaksiyon ortamına 200 ml metilen klorür daha ilave edilir. Karışımdaki bromun fazlası, organik fazın seyreltik sulu sodyumbisülfid çözeltisi ile çalkalanması sonucu ayrılır. Organik faz destile su ile yıkanır, Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücü rotaevaporatörde uzaklaştırılır. Madde n-hegzandan iki defa kristallendirilir. Ürün beyaz kristaller halinde ele geçer. C₈H₈Br₂ verim: 217.5 g (%40) E.N.80-85°C.



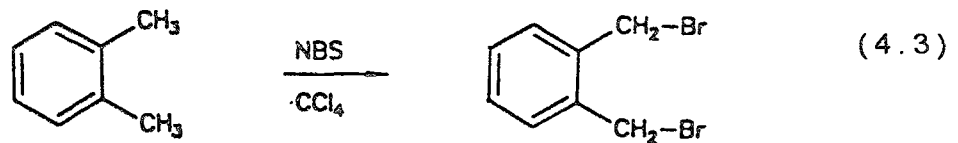
4.1.2. 1,2-Dibromo-4,5-(bromometil) benzen [49,50]:

100 g (0.379 mol) 4,5-dibromo-o-ksilen, 140 g (0.786 mol) N-bromosüksinimid ve 1.26 g (5.2 mmol) benzoil peroksit, 400 ml karbon tetraklorür çözeltisi içinde karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatılır. Radikalik reaksiyon kaynama başlangıcından yarım saat sonra başlar. Reaksiyon kaynama yavaşlayınca kadar sürdürülür. Karışım sıcak halde süzülür ve rotaeva-poratörde çözücü tamamen uzaklaşınca kadar çekilir. Sarı yağ görünümündeki madde 1:1 oranındaki kloroform-etanol karışımından kristallendirilir. $C_8H_6Br_4$ verim:95.8 g (%60) E.N.88°C.



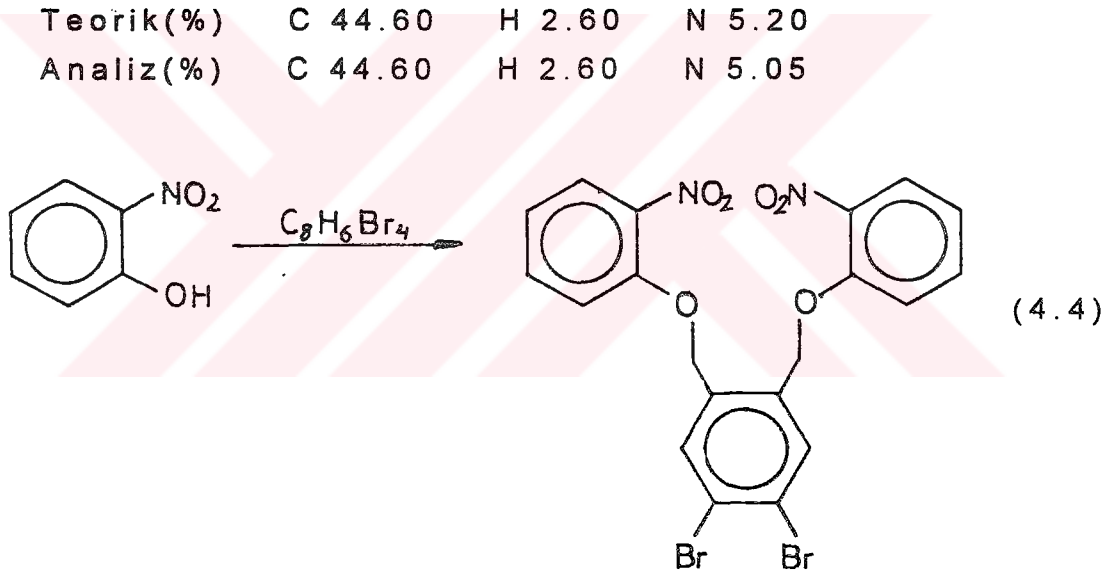
4.1.3. 1,2-Dibromo o-ksilen [51]:

21.2 g (0.2 mol) o-ksilen, 71.2 g (0.4 mol) N-bromosüksinimid ve 0.8 g (3.3 mmol) benzoilperoksit, 400 ml karbon tetraklorür içinde karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatılır ve köpükler azalınca kadar ~2-3 saat sürdürülür. Karışım buzla soğutulduktan sonra süzülür ve rotaevaporatörde karbon tetraklorürün tamamı uzaklaştırılır. Yağ görünümündeki madde 1:1 oranındaki kloroform-etanol karışımından kristallendirilir. $C_8H_8Br_2$ verim:30g (%56.8) E.N.90-95°C



4.1.4. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-nitrofenoksimetil)benzen (1):

1.280 g (9.2 mmol) 2-nitrofenol 30 ml kuru dimetilformamid (DMF) içinde çözülür, 2.76 g (0.020 mol) susuz potasyum karbonat ilave edilir ve karışım 1 saat 30° C'deki su banyosunda karıştırılır. 1.940 g (4.6 mmol) 1,2-dibromo-4,5-bis(bromometil)benzen'in 20ml DMF içindeki çözeltisi yaklaşık 5 saatte damla damla karışıma ilave edilir. 30°C'de karıştırmaya 22 saat daha devam edilir ve bu süre sonunda 300 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce suyla sonra etil alkolle ve eterle yıkanır, vakum etüvünde kurutulur. $C_{20}H_{14}Br_2N_2O_6$ verim: 2.18 g (%88.2) E.N. 195°C.

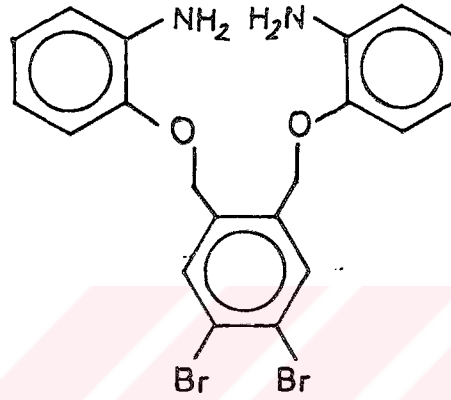


4.1.5. 1.2-Bis(2'-aminofenoksimetil)-4,5-dibromobenzen (2):

0.8 g (1.481 mmol) 1 ve 0.840 g (1.487 mmol) demir tozu, etanol:su (2:1, 100 ml) içinde süspanse edilir ve karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Kaynama başlayınca 1 ml glasiyel asetik asit ilave edilir ve reaksiyon ~18 saat sürdürüldükten sonra süzgeç kağıdından sıcak olarak süzülür. Süzüntü soğuduğunda beyaz

kristaller halinde ürün çökmeye başlar, çökme tamamlandıktan sonra tekrar süzülür, soğuk etil alkole yıkanır, kurutulur. $C_{20}H_{18}Br_2N_2O_2$ (Şekil 4.1). Verim: 0.400 g (%56.3) E.N. 105°C.

Teorik(%)	C 50.20	H 3.76	N 5.85
Analiz(%)	C 50.55	H 3.90	N 6.00

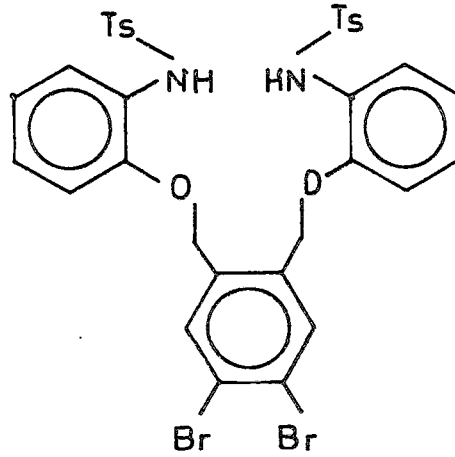


Şekil.4.1. 2 Bileşiği

4.1.6. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-p-toluenesulfonaminofenoksi-metil)benzen ;(3):

0.870 g (1.182 mmol) 2 azot atmosferinde 10 ml piridin içinde çözülür ve buz banyosunda soğutulan bu karışıma 1.386 g (3.64 mmol) p-toluensülfonil klorür 1.5 saat içinde porsiyonlar halinde katılır. Reaksiyon karışımı 1 saatte oda sıcaklığında karıştırılır ve yaklaşık 100 g buzlu suya dökülür. Oluşan çökelti süzülür, önce bol miktarda su ile yıkanır daha sonra etilalkol ve dietileterle yıkanır kurutulur. $C_{34}H_{30}Br_2N_2O_6S_2$ (Şekil 4.2). Verim: 1.2 g (%84). E.N. 158-160°C.

Teorik (%)	C 51.99	H 3.81	N 3.56
Analiz (%)	C 52.50	H 3.80	N 3.60

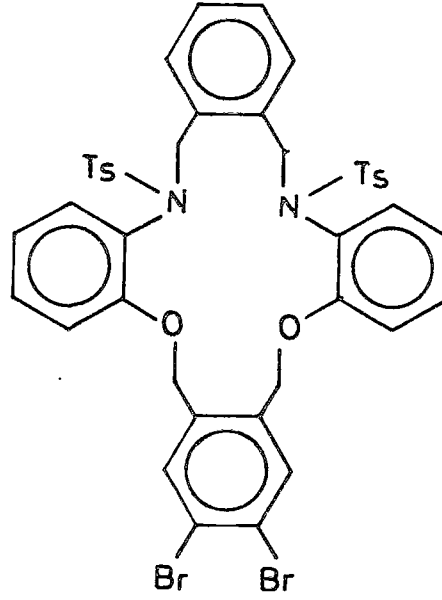


Şekil.4.2. 3 Bileşiği

4.1.7. Diazodioksa Makrosiklik Sentezi; (4):

1g (1.27 mmol) 3 , 30 ml kuru dimetilformamid içinde çözülür ve 0.36 g (2.6 mmol) susuz potasyum karbonat ilave edilip 1 saat 30°C deki su banyosunda karıştırılır. 0.335 g (1.27 mmol) 1,2-bis(bromometil)benzen'in 20 ml dimetilformamid içindeki çözeltisi 4 saatte damla damla karışıma ilave edilir. Reaksiyon aynı sıcaklıkta 30 saat daha sürdürüldükten sonra 200 g buzlu su içine dökülür. Çöken ürün süzülür, su ile yıkandıktan sonra etilalkol ve dietileter ile yıkanıp, vakum etüvünde kurutulur. $C_{42}H_{36}Br_2N_2O_6S_2$ (Şekil 4.3). Verim: 0.580 g (%51.3). E.N. 140°C.

Teorik(%)	C 56.75	H 4.05	N 3.15
Analiz(%)	C 56.90	H 4.20	N 3.50



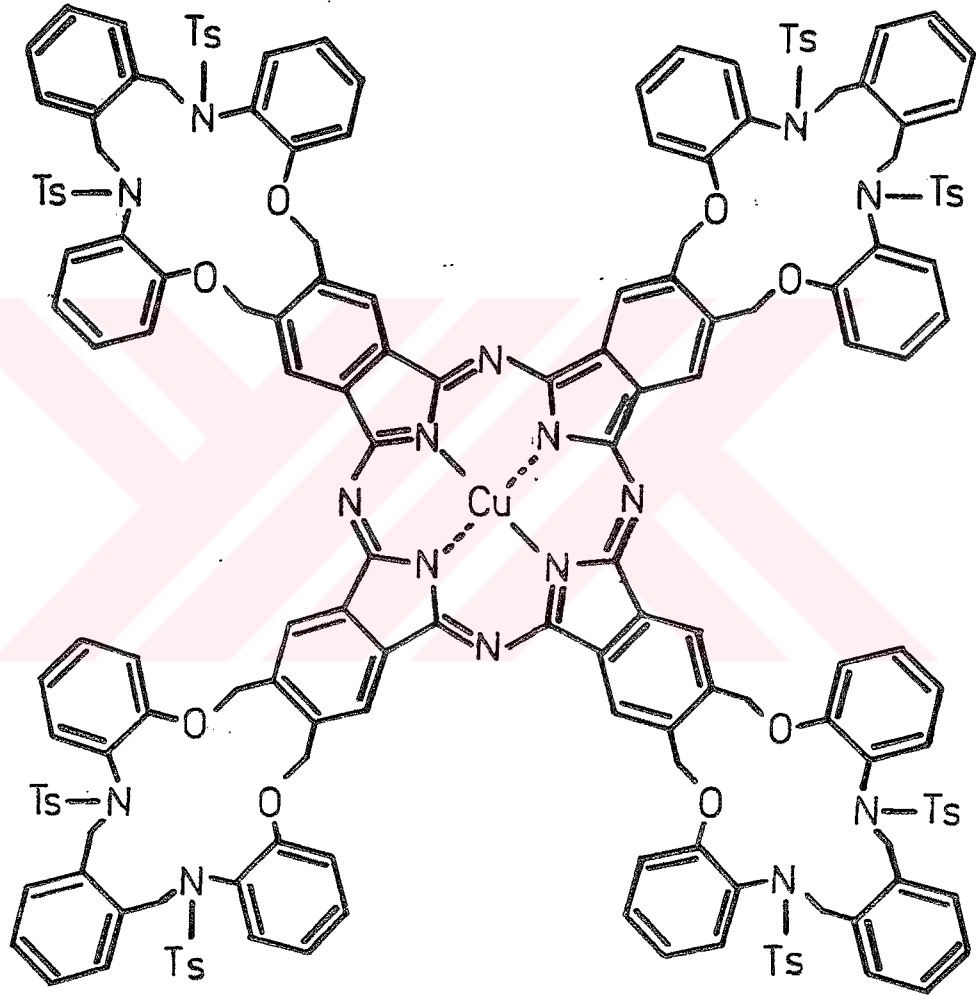
Şekil. 4.3. 4 Bileşiği

4.1.8. Bakır (II)Ftalosiyanin; (5):

0.510 g (0.57 mmol) 4 bileşiği, 1.30 g (1.5 mmol) CuCN ve 0.6 ml kuru tetrametilüre cam bir tüp içinde azot atmosferinde karıştırılır. Organik maddeler eriyinceye kadar (135-140°C) ısıtılır, eridikten sonra tüpün ağzı kapatılır. Yağ banyosunda 155-160°C de karıştırılarak 4 saat ısıtılır, bu esnada renk yeşil olur. Reaksiyona 15 saat daha 160-165°C de devam edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulur ve etil alkolle muamele edilir. Yeşil ham ürün süzülür, sıcak etanolle, eterle yıkanıp reaksiyona girmeyen organik maddeler uzaklaştırılır. CuCN fazlasını gidermek için NaCN'in 1:2 oranındaki su:etilalkol içindeki çözeltisi ile 5-6 kez kaynatılıp, süzülür. Daha sonra yeşilimsi-mavi ürün önce su ile sonra etilalkol ve dietileter ile yıkanıp kurutulur. Madde nötral alüminyumoksit üzerinden kolon kromatografisi yardımı ile (CHCl₃/MeOH, 50/1) saflaştırılır. C₁₇₆H₁₄₄CuN₁₆O₂₄S₈ (Şekil 4.4). Verim: 0.100 g (%21.8)

Madde kloroformda, diklorometanda, dimetil formamidde 1,1,2,2-tetrakloroetanda kolayca çözölmektedir.

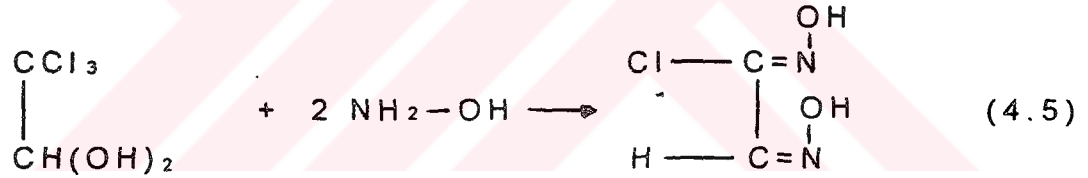
Teorik (%)	C 66.34	H 4.52	N 7.03
Analiz (%)	C 66.05	H 5.20	N 7.20



Şekil 4.4. Cu ftalosiyenin

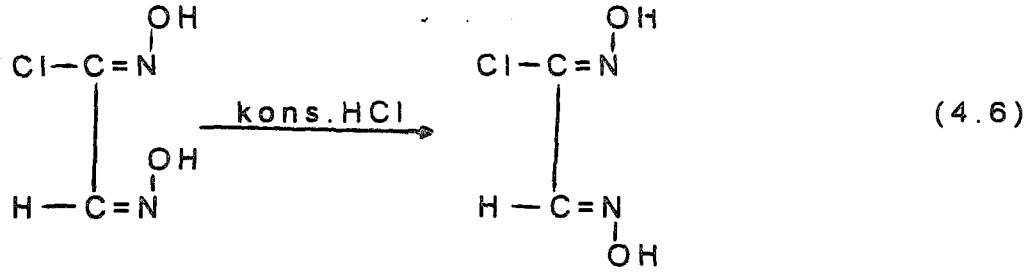
4.1.9. Klor Amfi-Glioksim [52,53]:

62.5 g (0.9 mol) hidroksilamin hidroklorür'ün 125 ml sudaki çözeltisine 48 g (0.45 mol) Na_2CO_3 yavaş yavaş ilave edilir. Karışıma 49.5 g (0.3 mol) kloralhidrat yine çok yavaş ilave edilir ve çözelti bir gece kendi halinde bekletilir. Derişik çözeltide tabakalar halinde kristaller oluşur. Soğutulan çözeltiye sıcaklık -5°C aşmayacak şekilde 54 g (1.25 mol) NaOH 'ın 100 ml sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. Bu ilave sonunda çözelti rengi sarımsı olup, oldukça fazla miktarda kloroform ayrılır. Soğutulan çözeltiye 32ml %98lik H_2SO_4 yine yavaş bir şekilde ilave edildiğinde $\text{P}_\text{H}=3.5$ civarında beyaz renkli bir çökelti oluşur. Madde nüçeden süzülür ve kurutulur. Eterle ekstrakte edilir ve eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde kristal olarak madde elde edilir. $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ verim: 27 g (%73.47). Madde 150°C de gaz çıkararak bozunur.



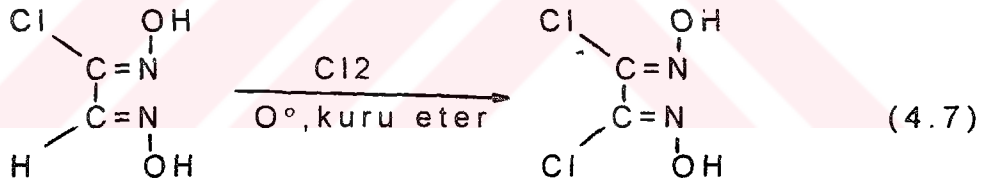
4.1.10. Klor Anti-Glioksim [53]:

29.4 g (0.24 mol) klor amfi-glioksim 190 ml %36.5 lik HCL 'de çözülür. Çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Çökmenin tamamlanması için ortam soğutulur ve süzülür. $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ verim:23.52 g (%80). Madde $169\text{--}170^\circ\text{C}$ de gaz çıkararak bozunur.



4.1.11. Diklor Anti-Glioksim [54]:

6g (0.05mol) klor anti-glioksim soğutulmuş kuru eterde çözülüp, tuz-buz karışımında soğutularak 45-60 dakika kadar kuru Cl_2 geçirilir. Önce sarı olan çözelti sonra yeşil bir renk alır. Koyu yeşil çözelti bir süre güneş ışığında bekletildiğinde renk açılır. Renksizleşen çözelti dikkatle Na_2CO_3 ile nötralleştirilip MgSO_4 ile kurutularak eter buharlaştırılır. Ele geçen beyaz madde 60°C civarında sudan kristallendirilir. $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ verim: 27.73 g (%92). E.N. 210°C .

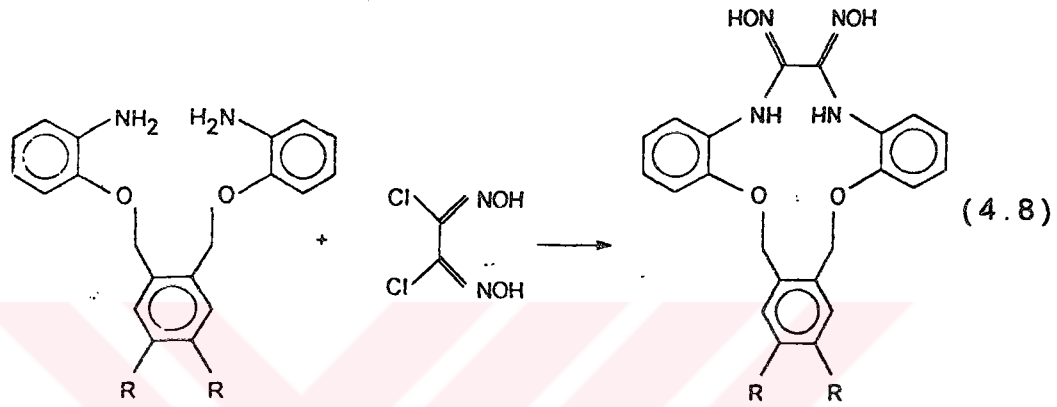


4.1.12. 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,12-dioksa(5,6; 13,14 dibenzo) 9,10-[4',5'-dibromobenzo] siklo tetradekan (LH_4):

0.5 g (1 mmol) 2 maddesinin 150 ml mutlak etanol içindeki çözeltisine, 0.504 g (6mmol) sodyumbikarbonat katılır ve bu çözeltiye 0.164 g (10 mmol) anti-diklor-glioksimin 20 ml mutlak alkol içindeki çözeltisi ~2 saatte damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı $60-70^\circ\text{C}$ deki su banyosunda 5 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına

soğutulduktan sonra süzülür. Kolloidal çökmeyi önlemek için süzüntüye 0.5 g Na_2SO_4 'ün 100 ml sudaki çözeltisi eklenir. Oluşan çökelti süzülür, su ile yıkanıp vakumda kurutulur. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$ verim: 0.3 g (%52). E.N. 145-150°C.

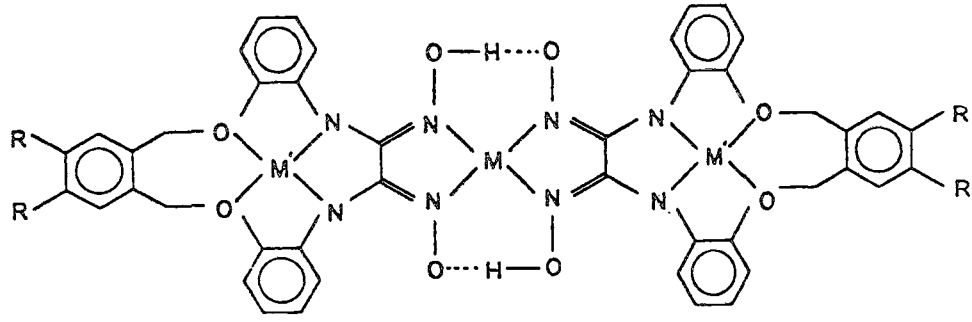
Teorik(%)	C 46.9	H 3.20	N 9.96
Analiz(%)	C 46.5	H 3.15	N 9.60



4.1.13. Mononükleer Ni (II) Kompleksi $(\text{LH}_3)_2\text{Ni}$:

0.300 g (0.534 mmol) LH_4 , 30 ml metanolde çözülür. Bu çözeltiye 0.064 g (0.280 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 20 ml metanol içindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım su banyosunda 15 dakika ısıtılır. pH :5 oluncaya kadar 0.1N KOH'nın alkollü çözeltisi damla damla ilave edilir. Bu esnada kırmızımsı-kahve renkli madde çökmeye başlar. 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ürün süzülür. Önce sıcak metanolle, sonra dietileterle yıkanıp oda sıcaklığında vakumda kurutulur. $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_8\text{Br}_4\text{Ni}$. (Şekil 4.5). Verim: 0.240 g (%76). Madde tetrahidrofuranda, dimetil formamidde, dimetil sülfoksitte kolayca çözölmektedir.

Teorik(%)	C 44.74	H 2.87	N 9.48	Ni 4.97
Analiz(%)	C 44.12	H 2.95	N 9.24	Ni 4.52



Kompleks	M	M'
$(LH_3)_2Ni$	Ni	2H
$(LH)_2Cu_3$	Cu	Cu
$(LH)_2Co_3$	Co	Co
$(LH)_2Co_3(py)_3Cl_3$	Co(py)Cl	Co(py)Cl
$(LH)_2Pd_3$	Pd	Pd

Şekil 4.5. Mono- ve tri-nükleer kompleksler.

4.1.14. Trinükleer Cu(II), Co(II), Pd(II) Kompleksleri; $(LH)_2Cu_3$, $(LH)_2Co_3$, $(LH)_2Pd_3$:

0.400 g (0.710 mmol) LH_4 'ün 40 ml metanoldeki çözeltisine 1.067 mmol metal klorürün (0.182 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.253 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) 40 ml metanoldeki çözeltisi ilave edilip, 15 dakika su banyosunda ısıtılır. 0.1 N KOH'ın etanolü çözeltisinden P_H : 4.5 oluncaya kadar damla damla ilave edildiğinde kompleksler çökmeye başlar. 1 saat daha ısıttıktan sonra komplekslerin oluşumu tamamlanır. Süzülür, sıcak ve soğuk metanolle, dietileterle yıkanıp oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulur.

(LH)₂Pd₃'ün hazırlanması: 0.142 g (0.8 mmol) PdCl₂ ve 0.094 g (1.6 mmol) NaCl 40 ml etanol içine konur ve 70°C'de PdCl₂'ün tamamı çözülünceye kadar karıştırılır. 0.300 g (0.534 mmol) LH₄'ün 20 ml etanoldeki çözeltisi bu N₂PdCl₄ çözeltisine eklenir ve Co(II), Cu(II) komplekslerinde olduğu gibi aynı işlemler yapılarak Pd(II) kompleksi elde edilir.

C₄₄H₃₀N₈O₈Br₄Cu₃ (Şekil 4.5). Verim 0.280 g (%60)
 Teorik(%) C 40.38 H 2.29 N 8.55 Cu 14.56
 Analiz(%) C 40.54 H 2.59 N 8.41 Cu 14.16

C₄₄H₃₀N₈O₈Br₄Co₃ (Şekil 4.5). Verim 0.260 g (%56)
 Teorik(%) C 40.77 H 2.32 N 8.65 Co 13.60
 Analiz(%) C 40.18 H 2.43 N 8.32 Co 12.95

C₄₄H₃₀N₈O₈Br₄Pd₃ (Şekil 4.5). Verim 0.150 g (%39)
 Teorik(%) C 36.73 H 2.08 N 7.79 Pd 22.20
 Analiz(%) C 35.84 H 2.30 N 7.60 Pd 21.90

4.1.15. Tri-nükleer Co(III) Kompleksi; (LH)₂Co₃(py)₃Cl₃:

0.300 g (0.534 mmol) LH₄ 30 ml metanol içerisinde ısıtılarak çözülür. Bu çözeltiye karıştırarak 0.190 g (0.800 mmol) CoCl₂.6H₂O'nun 30 ml metanoldeki çözeltisi ilave edilir. Meydana gelen yeşilimsi karışım sıcakken süzülür ve 3.2 mmol piridin 10 ml metanol içinde reaksiyon ortamına katılır. Su banyosunda ısıtılan çözeltiden 1 saat süre ile hava geçirilir. Bu sürede oluşan kahverengi kompleks çökmeye başlar. Karışım bir gece bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Daha sonra, süzülür, önce su, sonra metanol ve dietileter ile yıkanır, vakumda kurutulur. C₄₄H₃₀N₈Br₄Co₃(py)₃Cl₃ (Şekil 4.5). Verim: 0.300 g (%68.64). Madde tetrahidrofuranda, dimetil formamidde, dimetil sülfoksitte kolayca çözülür.

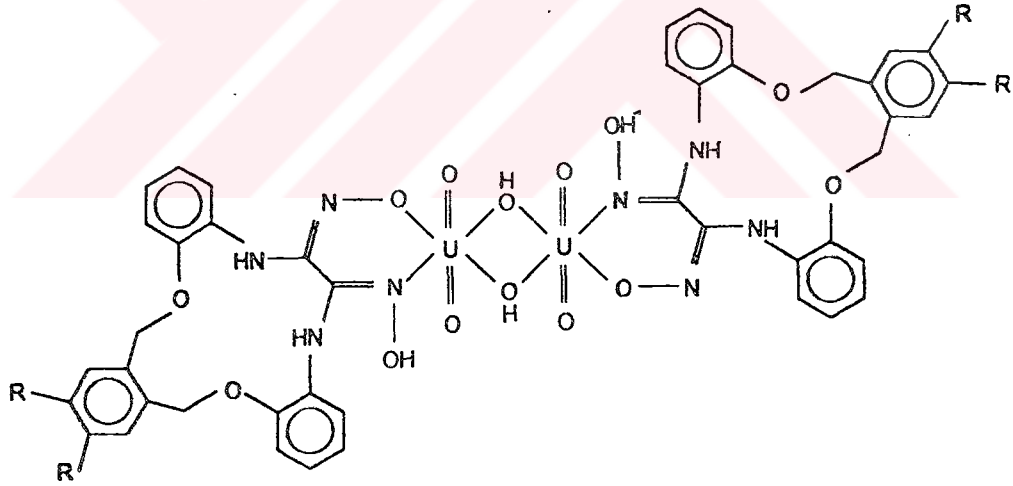
Teorik(%)	C 43.21	H 2.74	N 9.30	Co 10.78
Analiz(%)	C 43.12	H 3.00	N 8.93	Co 10.55

4.1.16. Dinükleer $\text{UO}_2(\text{VI})$ Kompleksi; $(\text{LH}_3)_2(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2$:

0.300 g (0.534 mmol) LH_4 'ün 30 ml metanol içindeki çözeltisine 0.228 g (0.534 mmol) $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edilir ve karışım 10 dakika su banyosunda ısıtılır. Kompleks derhal oluşur, süzildükten sonra sıcak ve soğuk metanolle yıkanıp, dietileterde yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Br}_4(\text{UO}_2)_2$ (Şekil 4.6) Verim: 0.242 g (%54).

Madde tetrahidrofuranda, dimetil formamidde, dimetil sülfoksitte kolayca çözülmetedir.

Teorik(%)	C 31.13	H 2.12	N 6.60
Analiz(%)	C 31.49	H 2.42	N 6.60



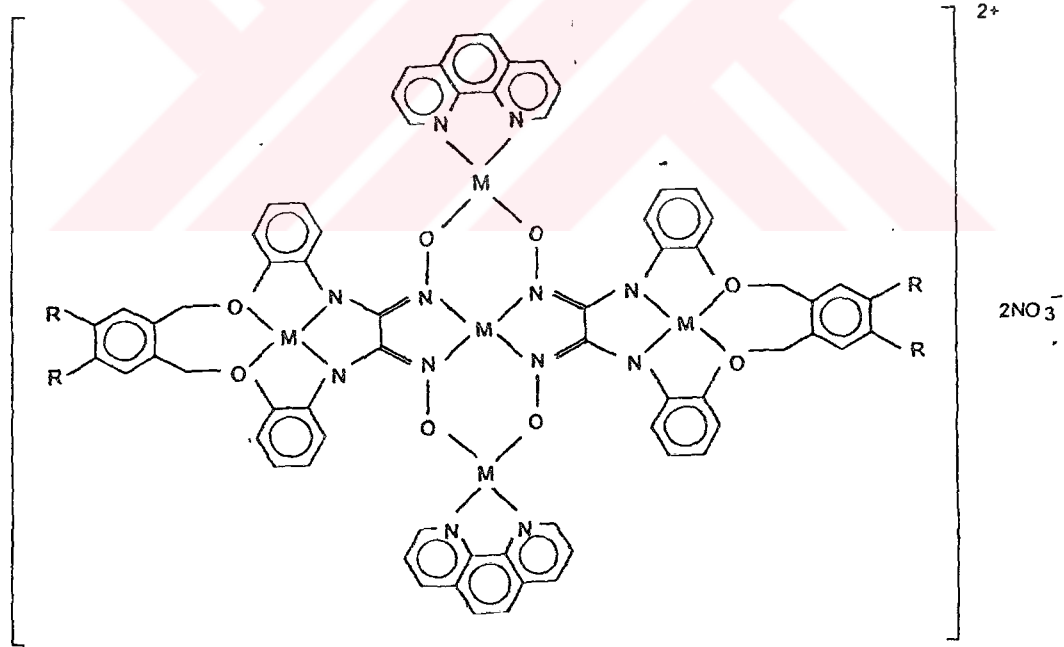
Şekil 4.6. $(\text{LH}_3)_2(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2$

4.1.17. Penta-nükleer $\text{Cu}(\text{II})$ Kompleksi $[\text{L}_2\text{Cu}_5(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$

0.200 g $(\text{LH})_2\text{Cu}_3$ kompleksi (0.172 mmol) sıcakta 30 ml tetrahidrofuran (THF) içinde çözülür. Bu çözeltiye 0.080 g (0.4 mmol) 1.10-fenantrolin'in 10 ml THF

içindeki çözeltisi ve 0.096 g (0.4 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nun 10 ml THF içindeki çözeltisi ilave edilip, kaynama sıcaklığında ısıtılır. Kaynama 5 saat sürdürüldükten sonra sıcakken süzülür ve çözücü miktarı 10-15 ml kalıncaya kadar rotaevaporatörde çekilir. Çözeltiye sürekli karıştırarak yavaş yavaş dietileter katılır ve kompleksin çökmesi sağlanır. Oluşan ürün süzülür, önce su ile sonra etanol ve dietileterle yıkanıp, oda sıcaklığında vakumda kurutulur. $[\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu}_5(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ (Şekil 4.7). Verim: 0.100 g (%34.1). Madde tetrahidrofuranda, dimetil formamidde, dimetil sülfoksitte kolayca çözölmektedir.

Teorik(%)	C 42.55	H 2.29	N 10.01	Cu 16.55
Analiz(%)	C 42.35	H 2.19	N 9.85	Cu 16.13



Şekil 4.7. Penta-nükleer $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksi

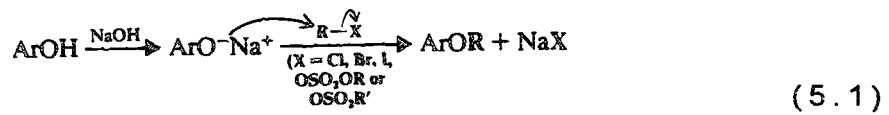
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada öncelikle o-nitrofenolden çıkılarak 1,2-bis-(2'-aminofenoksimetil)-4,5-dibromobenzen 2 sentezlenerek yeni vic-dioksim ve ftalosiyenin yapılarına geçilmiştir. 14-Üyeli N₂O₂ makrosikliği içeren vic-dioksimin mono-, di-, tri- ve penta-nükleer kompleksleri ve 16-üyeli tetrabenzodiazadioksa makrosikliği ile substitüe olmuş bakır ftalosiyenin sentezlenmiştir. Beklenen yapılar IR, elementel analiz, NMR, kütle spektrometresi ve elektrokimyasal ölçümlerle doğrulanmıştır.

Sentezi yapılan bakır ftalosiyenin çalışması J.Chem. Research'de yayınlanmıştır [55]. Oksim ve kompleksleri ile ilgili çalışma yayınlanmak üzere gönderilmiştir[56].

5.1. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-nitrofenoksimetil)benzen (1):

Bu başlangıç maddesinin sentezi literatür [57-59]'e benzer şekilde Williamson eter sentezi ile yapılmıştır.



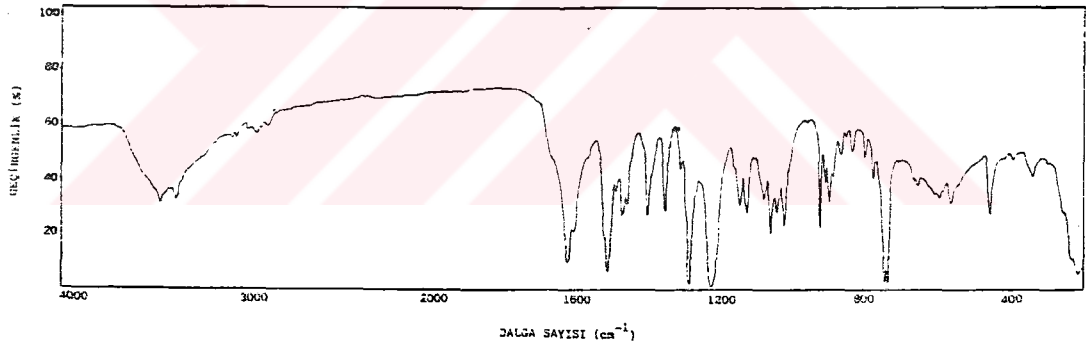
Çözücü olarak DMF, baz olarak K₂CO₃ kullanılmıştır. Reaksiyonda kullanılan DMF, KOH üzerinden kurutulup destillenmiş, K₂CO₃ ise önce öğütülmüş sonra vakumda 110°C'de kurutulmuştur. 1 maddesinin IR spektrumunda 3100 cm⁻¹'de aromatik C-H piki, 2920-2840 cm⁻¹ arasında alifatik C-H pikleri, 1510 ve 1350 cm⁻¹ de NO₂ pikleri, 1290-1220 cm⁻¹ arasında C_{ar}-O-C pikleri, 650 cm⁻¹ de C-Br titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir.

Bu bileşiğin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda; Ar-H'a ait iki proton 8 ppm'de singlet olarak, diğer sekiz aromatik proton 7.8-7.2 ppm arasında multiplet olarak, CH_2 gruplarına ait dört proton ise 5.4 ppm'de singlet olarak çıkmıştır.

5.2. 1,2-Bis(2'-aminofenoksimetil)-4,5-dibromobenzen (2):

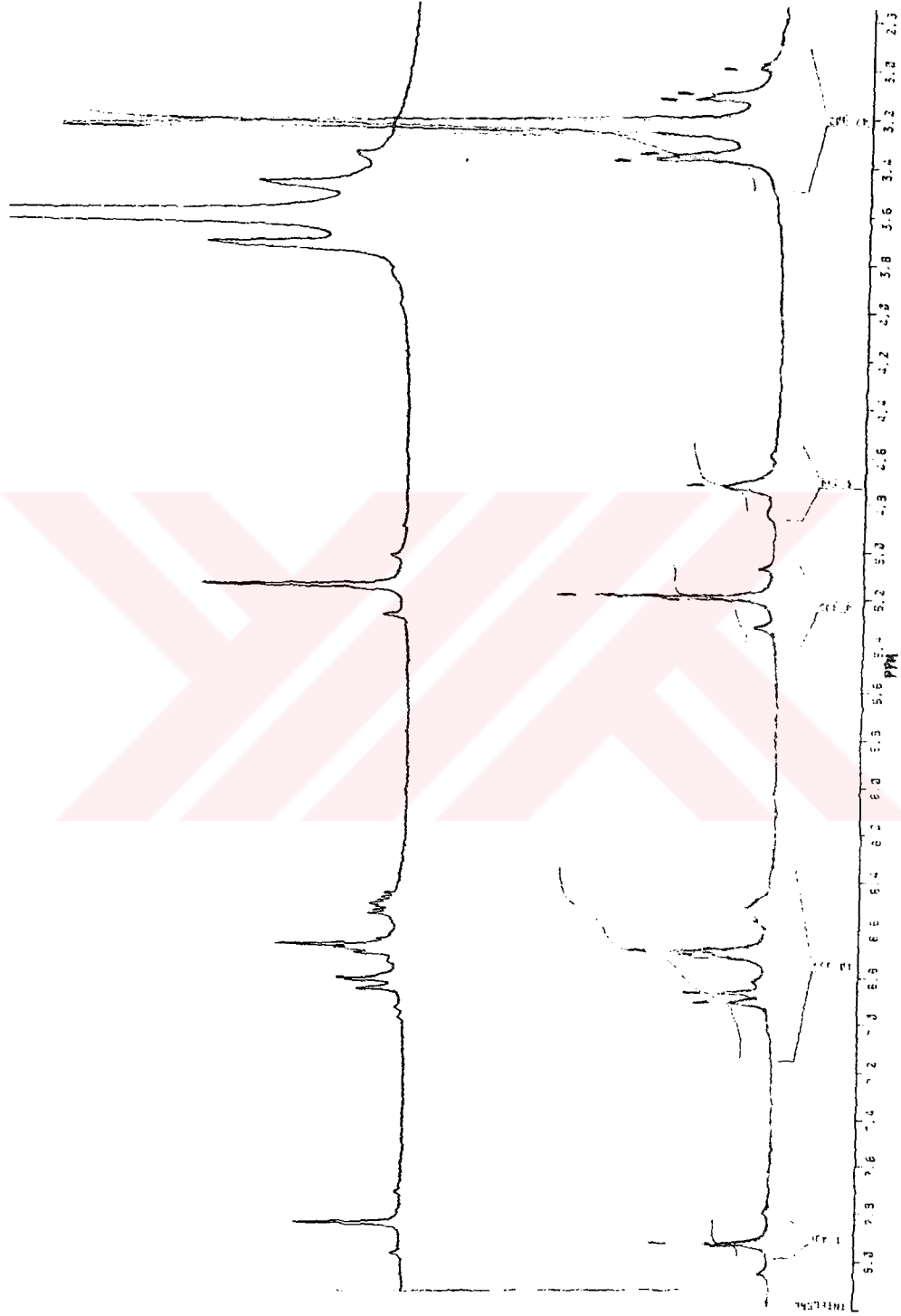
Bu bileşiğin sentezi; literatür [60]e benzer şekilde yapılmıştır. 1 bileşiğindeki nitro grupları asetik asit ilavesiyle oluşturulan zayıf asidik ortamda demir tozu ile amine indirgenmişlerdir.

Maddenin IR spektrumunda $3450\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ de pirimer aminlere ait gerilme ve 1610 cm^{-1} de NH bükülme piki, 3020 cm^{-1} de aromatik C-H piki, $2920\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik C-H pikleri gözlenmiştir(Şekil 5.1).



Şekil5.1.1,2-Bis(2'-aminofenoksimetil)-4,5-dibromobenzenin IR Spektrumu

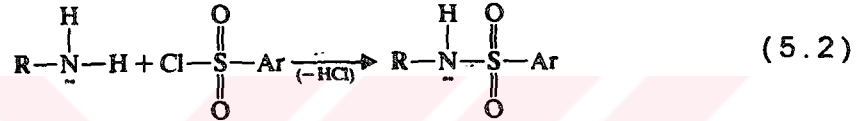
Maddenin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spetrumunda amin gruplarına ait dört proton 4.7 ppm'de singlet olarak görülmektedir ve bu D_2O ile kaybolmaktadır. Ar-H'a ait iki proton 8 ppm'de singlet olarak, diğer aromatik gruplara ait sekiz proton 6.9-6.6 ppm arasında multiplet olarak, CH_2 gruplarına ait dört proton ise 5.2 ppm'de singlet olarak çıkmıştır(Şekil 5.2).



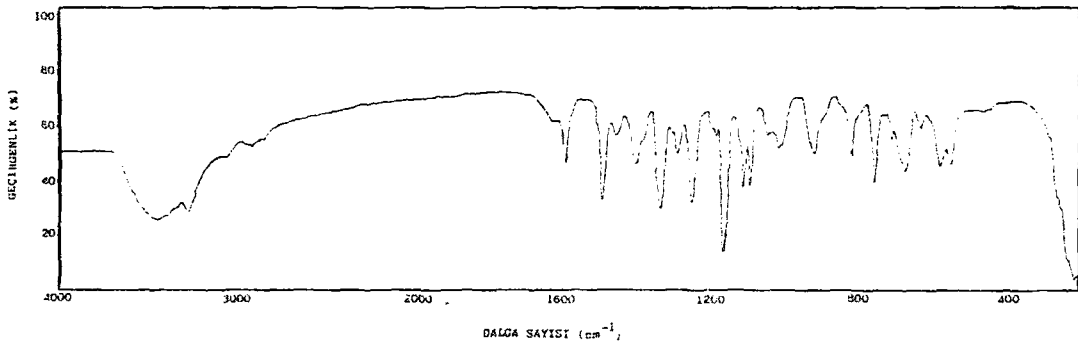
Şekil 5.2. 1,2-Bis(2'-aminofenoksimetil)-4,5-dibromo-
benzene ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.3. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-p-toluensülfonamidfenoksi metil) benzen (3):

Bu maddenin sentezi 2'nin p-toluensülfonilklorür ile literatür [61]'e benzer şekilde tosillendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. p-Toluensülfonil grupları (tosil grupları) amin sınıfının en iyi koruyucu grubudur ve primer, sekonder aminlerle reaksiyona sokularak sülfonamidleri oluştururlar. Reaksiyonun özel ismi Hinsberg Reaksiyonudur[62]. Bu reaksiyon aynı zamanda primer, sekonder ve tersiyer aminlerin birbirinden ayrılmasındada kullanılmaktadır.



Molekülün IR spektrumunda; 3260 cm^{-1} 'de NH gerilme piki, 1590 cm^{-1} de NH bükülme piki, 3060 cm^{-1} de aromatik C-H piki, 2960-2840 cm^{-1} arasında alifatik C-H pikleri, 1340 cm^{-1} ve 1150 cm^{-1} de SO_2 gruplarına ait karakteristik pikler ve 630 cm^{-1} de C-Br'a ait pik gözlenmiştir. 1250 cm^{-1} deki titreşim (Ar-NH-C) ve (Ar-O-C) titreşimlerinin kombinasyon bandına tekabül etmektedir(Şekil 5.3).



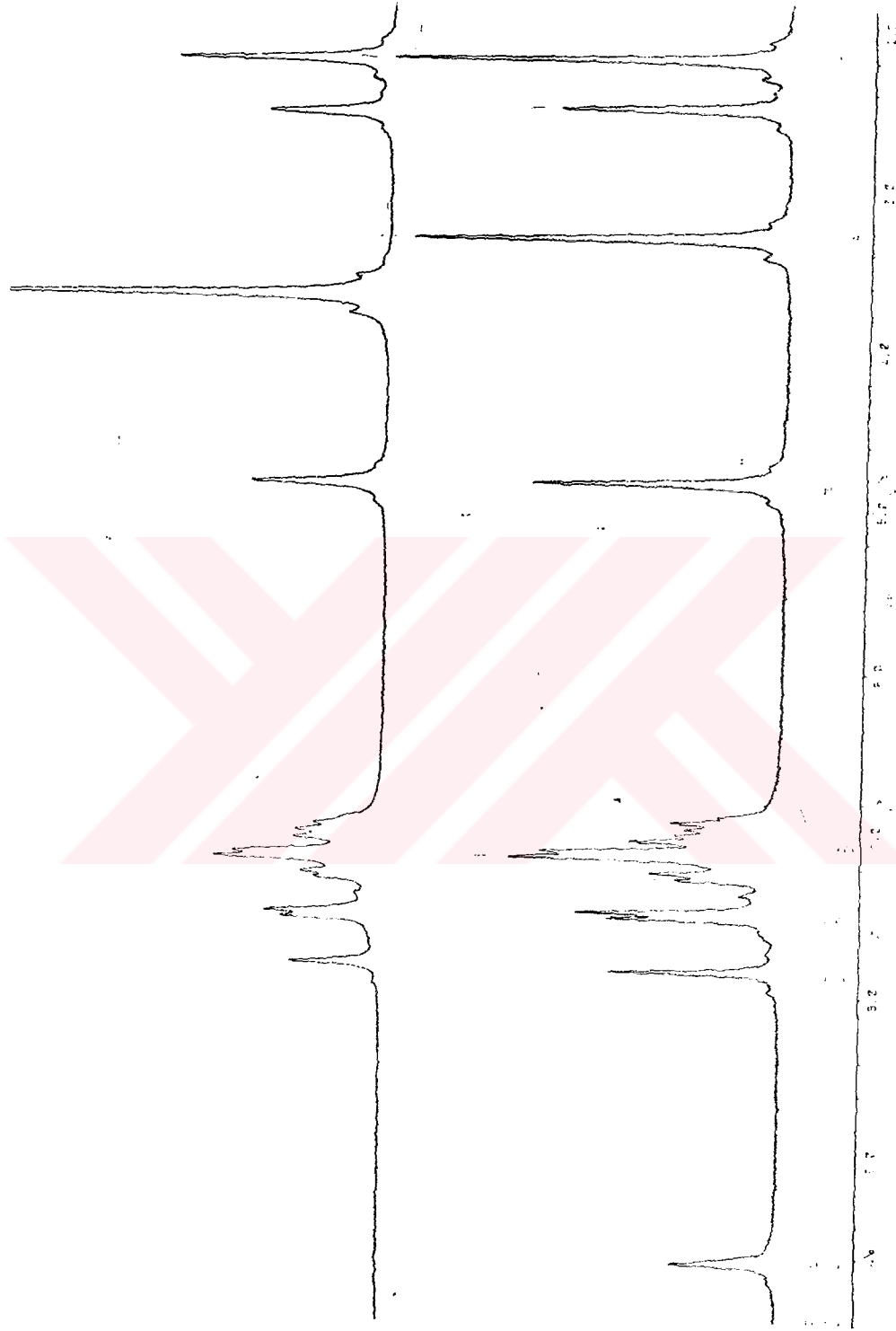
Şekil 5.3. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-p-toluensülfonamid-fenoksimetil)benzenin IR Spektrumu

Maddenin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda NH gruplarına ait iki proton 9.6 ppm'de singlet olarak ortaya çıkmış ve D_2O ile kaybolmuştur. Ar-H'a ait iki proton 7.9 ppm'de singlet olarak, diğer aromatik gruplara ait 16 proton 7.6-6.8 ppm arasında multiplet olarak, CH_2 gruplarına ait dört proton 4.8 ppm'de singlet olarak, tosil grubundaki CH_3 gruplarına ait 6 proton ise 2.2 ppm'de singlet olarak çıkmıştır (Şekil 5.4).

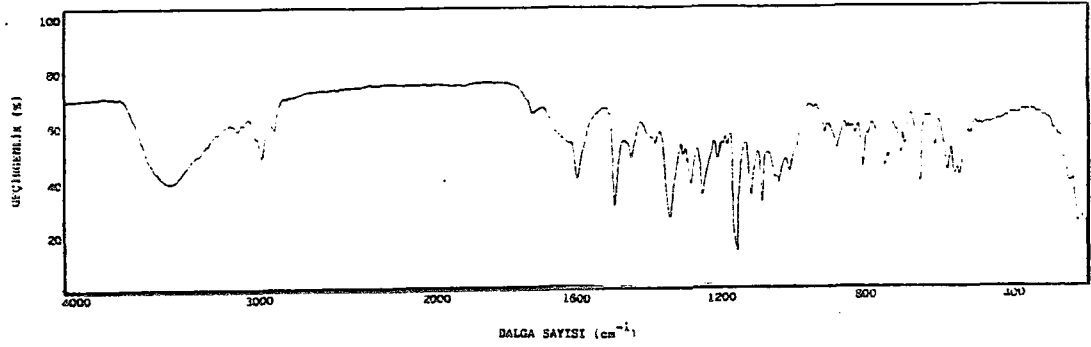
5.4. Diazadioksa Makrosikliği (4):

Bu bileşiğin sentezi literatür [63]e benzer şekilde yapılmıştır. Literatürde belirtildiği şekilde sülfonamidlerin alkillendirilmesi - reaksiyonu uzun süre gerektirmektedir. Reaksiyonu daha kısa süre devam ettirmek ara ürün oluşumu sebebiyle maddenin saflaştırılması aşamasında güçlüklerle ve verim kaybına neden olmaktadır. Literatürde bu reaksiyonda kullanılan K_2CO_3 'dan DMF içinde kullanıldığında tosil protonunu koparıcı iyi bir baz olarak bahsedilmektedir. Reaksiyonda kullanılan DMF ve K_2CO_3 kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Bu maddeye ait IR spektrumunda; 3060 cm^{-1} de aromatik C-H gruplarına ait titreşimler, $2960\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik C-H gruplarına ait titreşimler gözlenmiştir. 3 maddesindeki amin grubu bu molekülde olmadığı için NH titreşimleri görülmemiştir. 1340 ve 1150 cm^{-1} de SO_2 gruplarına ait karakteristik pikler ve 620 cm^{-1} de C-Br piki gözlenmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.4. 1,2-Dibromo-4,5-bis(2'-p-toluensülfonamid
fenoksimetil)benzene ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.5. Diazadioksa Makrosiklik Bileşiğinin IR Spektrumu

Maddenin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu öngörülen yapı ile uyum içindedir. Aromatik grubun ilavesiyle CH_2 gruplarına ait pikler iki yerde birer singlet olarak ortaya çıkmıştır. Bunlardan oksijene bağlı CH_2 'lere ait dört proton 4.82 ppm'de, azota bağlı CH_2 'lere ait dört proton ise 4.5 ppm'de çıkmıştır. Diğer gruplara ait piklerde bir önceki kademede olduğu gibi benzer yerlerde gözlenmiştir.

5.5. Cu(II) Ftalosiyenin (5):

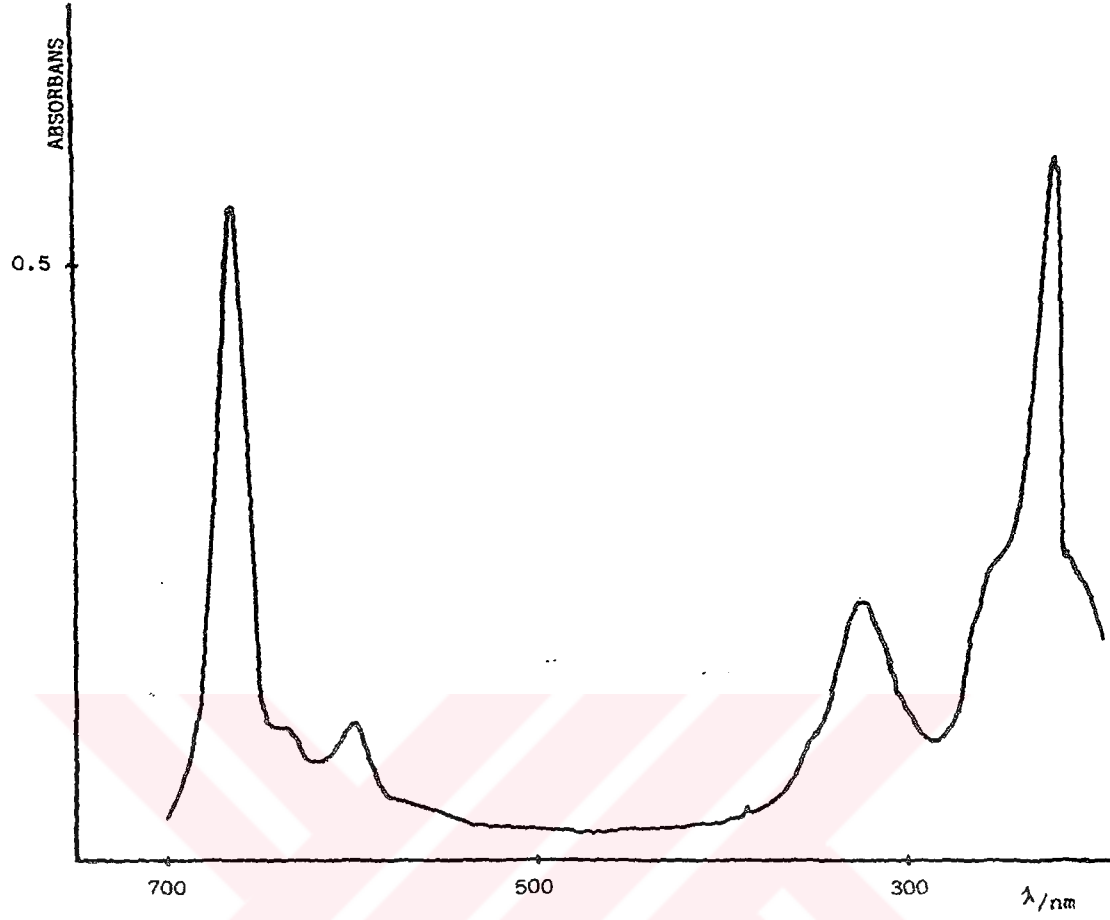
4 maddesinin CuCN ile tetrametilüre içerisinde $\sim 160^\circ\text{C}$ 'de ısıtılması neticesinde saflaştırılma işlemlerinden sonra %21.8 verimle 5 elde edilmiştir.

Ftalosiyenin reaksiyonlarında; temperatur kontrolü, inert atmosferin sağlanabilmesi, karıştırma, başlangıç maddelerinin ve çözücünün saflığı, başlangıç maddelerinin nem içermeyecek şekilde kurutulmuş olması çok önemlidir. Bu sebeple kullanılan çözücü önceden distillenmiş ve kurutulmuştur, başlangıç maddesi ise elementel analiz ve NMR bakımından saf olduğu tespit edildikten sonra kullanılmıştır.

Cu(II) ftalosiyanin'nin-IR spektrumunda; aromatik CH gruplarına ait titreşim bandları, alifatik CH gruplarına ait titreşim bandları, tosil gruplarına ait bandlar 4 molekülündeki değerler ile benzerlik göstermektedir. Ftalosiyaninlere ait (C=N) grubunun gösterdiği gerilme titreşimleri 1640 cm^{-1} de görülmektedir ve bu band başlangıç maddelerinde olmadığı için yenidir. (C-Br) bandının ftalosiyanin molekülünde kaybolması ilk bakışta akla gelir ancak bu bölgede sülfonamid gruplarının etkileşimlerinden dolayı yoğun absorpsiyon görülmektedir.

Molekül paramanyetik olduğu için NMR spektrumu çekilememiştir.

Ftalosiyaninler; biri UV bölgede 300-350 nm aralığında Soret bandı (B bandı), diğeri görünür bölgede 600-700 nm aralığında (Q bandı) olmak üzere iki kuvvetli absorpsiyon bölgesine sahiptir. 5'in UV-görünür bölge spektrumu kloroformda çekilmiştir. D_{4h} simetrisinde olan bakır ftalosiyaninin karakteristik Q bandı geçişi yüksek şiddetle tek bir pik halinde 673 nm'de, Soret bandları'da 335-232 nm'de gözlenmiştir. Oldukça seyreltik çözücülerde (konsantrasyon $10^{-6}M$) ftalosiyanin molekülleri monomerik haldedir. Çözücü konsantrasyonunun kademeli olarak artmasıyla 673 nm'deki Q bandının şiddeti azalır, buna karşılık (agregat oluşumuyla) 649 nm'deki absorpsiyon bandında bir artış meydana gelir (Şekil 5.6).



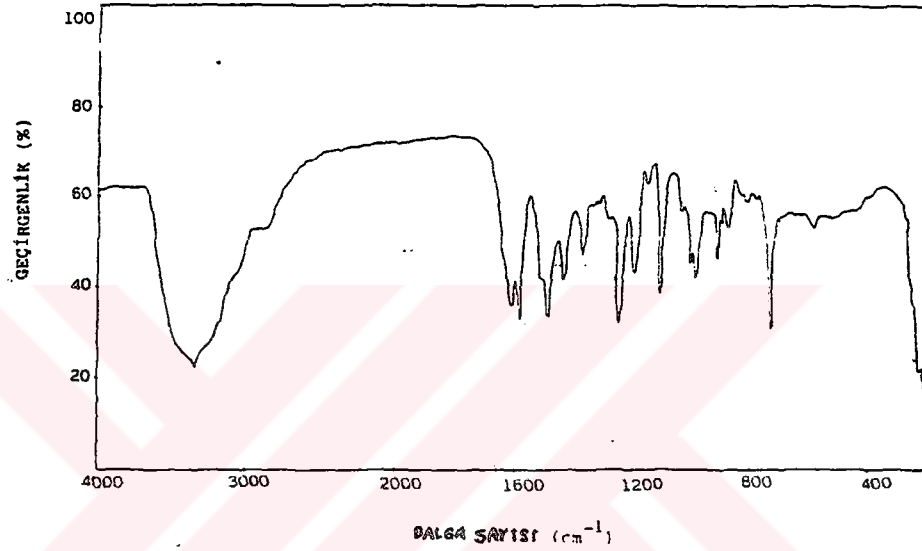
Şekil 5.6. Cu(II) ftalosiyani'nin kloroform içindeki UV/VIS spektrumu

5.6. 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,12-dioksa(5,6; 13,14dibenzo)9,10-[4',5'-dibromobenzo]siklotetradekan (LH₄):

2 maddesi; mutlak etanol içinde çözüldükten sonra baz olarak NaHCO₃'ün aşırısı ilave edilip, anti-dikloro-glioksim yaklaşık 2 saat içerisinde damla damla ilave edilmiştir. NaHCO₃ reaksiyon sırasında oluşan HCl'ü nötralize etmek amacıyla kullanılmıştır. Anti-dikloroglioksimin ortama yavaş yavaş ilave edilmesi seyreltik çalışmayı sağlamış, ortamdaki sodyum iyonları ise zayıf da olsa bir template etki göstermiştir. Bu şekilde reaksiyon bir makro halka oluşumu yönüne

kaydırılabilmektedir. Maddenin elementel analiz sonuçları 1:1 oranında reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Bu maddenin IR spektrumunda; 3360 cm^{-1} deki pik pirimer aminden sekonder amine geçildiğini göstermektedir. 3220 cm^{-1} deki OH gruplarına ait geniş band, 1620 cm^{-1} deki C=N bandı ve 920 cm^{-1} deki N-O bandı oksim grubunun varlığını karakteristik olarak göstermektedirler(Şekil 5.7).



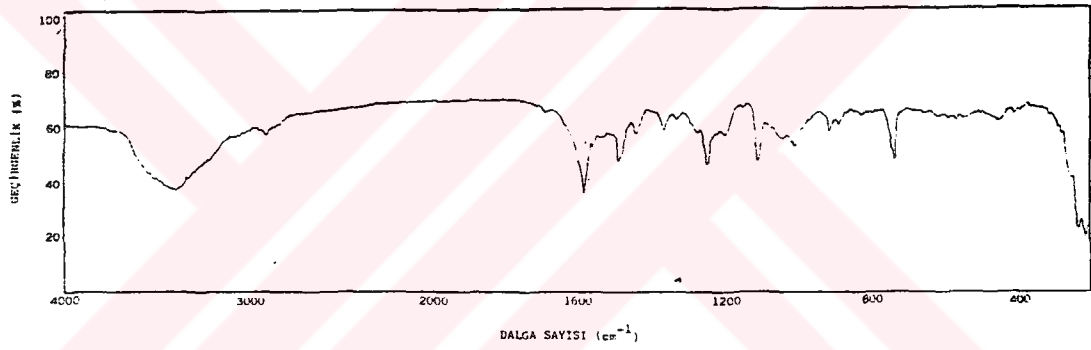
Şekil 5.7. LH₄'ün IR spektrumu

Maddenin ^1H -NMR spektrumunda; OH ve NH gruplarına ait ikişer proton birer singlet olarak 9.4 ve 9.2 ppm'de çıkmıştır. D₂O ilavesinden sonra alınan spektrumda bu iki pik te kaybolmaktadır. OH protonlarına ait tek bir singletin görülmesi LH₄'ün anti-formunda olduğuna işaret eder [46,64,65]. Amphi-yapısındaki vic-dioksimlerin ^1H -NMR spektrumlarında ise genellikle oksim gruplarından birine ait protonun komşu oksim azotu ile H köprüsü oluşturmamasından dolayı OH protonları için iki ayrı pik çıkmaktadır. Üstelik syn-formu metallerle kompleks vermediğine göre elde edilen bu vic-dioksimin bu formda olması da mümkün değildir. Ayrıca IR spektrumundaki 3320 cm^{-1} deki OH gerilme

titreşimlerine ait band- da anti-yapısını doğrulamaktadır.

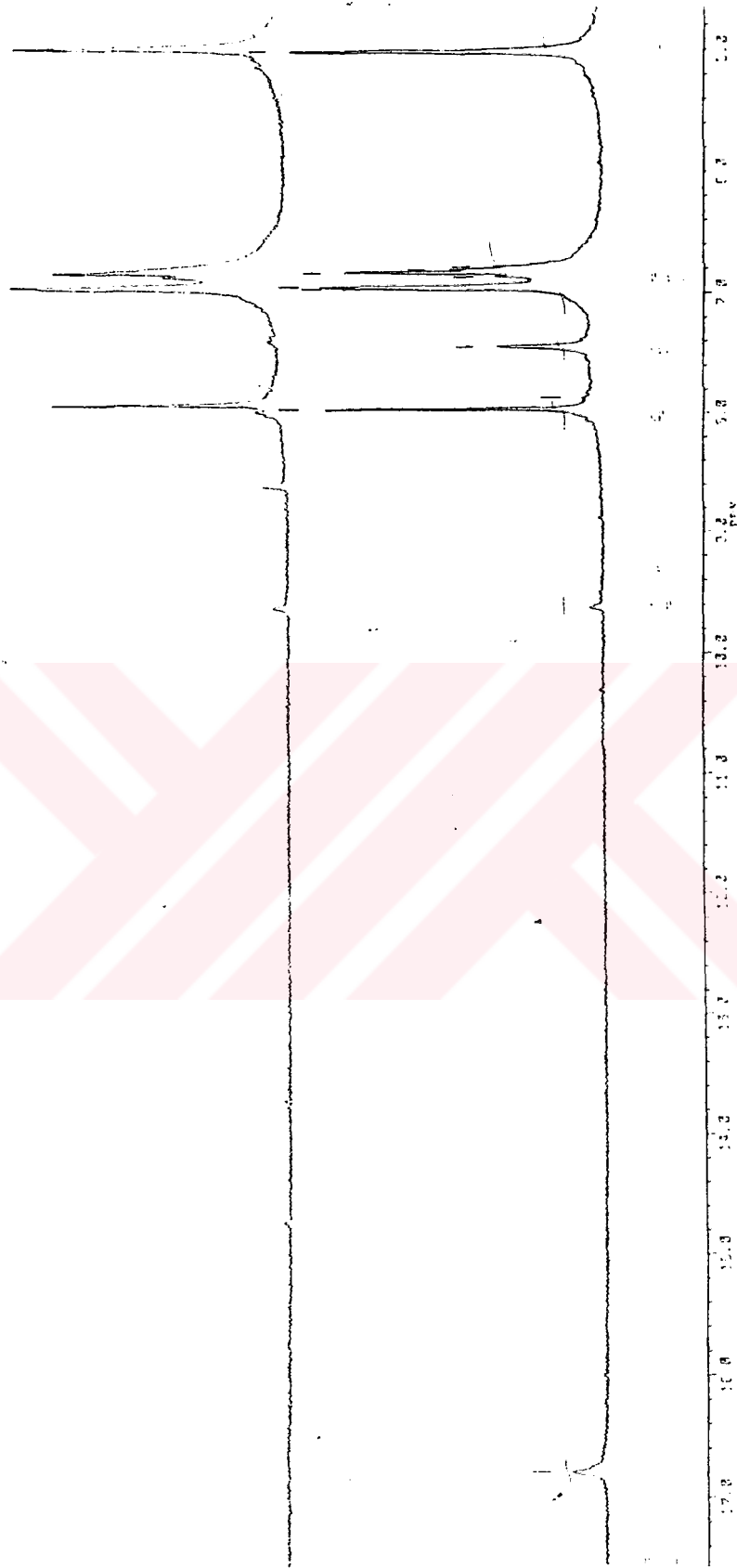
5.7. Mono-nükleer Ni(II) kompleksi $(LH_3)_2Ni$:

LH_4 'ün nikelle olan kompleksi kare düzlem yapıda olup metal ligand oranı 1:2 dir. Bu tip yapılarda metal iyonu iki vic-dioksim molekülündeki 4 azot atomu ile koordinasyona girmiştir ve iki hidrojen köprü bağının oluşumu söz konusudur. Nitekim bu kompleksin IR spektrumunda hidrojen köprüsüne ait zayıf deformasyon bandı 1720 cm^{-1} de görülmektedir. Ayrıca OH gerilme bandının kaybolması ve 1620 cm^{-1} deki $C=N$ titreşimlerine ait bandın 1600 cm^{-1} e kayması N,N şelat oluşumunu göstermektedir(Şekil 5.8).



Şekil 5.8. Ni(II) kompleksine ait IR spektrumu

Diamanyetik olan $(LH_3)_2Ni$ kompleksinin 1H -NMR spektral verileride; oldukça düşük alanda (16.8ppm'de) gösterdikleri kimyasal kaymayla hidrojen köprülerinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca NH protonlarına ait kimyasal kaymada 7.5 ppm'de çıkmıştır. Her iki pikte D_2O ilavesi ile kaybolmaktadır(Şekil 5.9).



Şekil 5.9. Ni(II) kompleksine ait ^1H -NMR spektrumu

3.5.8. Tri-nükleer Cu(II),Co(II),Co(III) ve Pd(II) kompleksleri:

Herbir makrosiklik bileşik için bir metal iyonu iki aza ve iki okza grupları ile koordine halde iken üçüncü metal iyonu iki ligand arasındaki oksim grupları ile N,N atomları üzerinden koordine edilmiştir. Bu komplekslerde elementel analiz sonuçlarına göre metal ligand oranı 3:2 dir.

Bütün tri-nükleer komplekslerin IR spektrumlarında hemen hemen aynı yerlerde hidrojen köprüsüne ait zayıf band, C=N piki, N-O piki gözlenmiştir.

Co(II) kompleksinin bir baz (piridin) yanında havanın oksijeni ile yükseltgenmesinden ele geçen diamanyetik Co(III) kompleksinde; eksenel olarak bir piridin ve bir klor iyonu bağlanmıştır [40,66].

Çözeltide bazı fosfin türevleri ile kompleks halinde bulunan Co(III)'ün Co(I)'e indirgendiği bilinmektedir[67] Schrauzer Co(III) dimetilglioksim kompleksinin NaBH_4 ile azot atmosferi altında kompleksi parçalamadan Co(I)'e indirgenebileceğini göstermiş ve buradan çeşitli alkil gruplarını kobalt atomuna bağlayarak B_{12} koenzimi modelinde organometalik bileşikler hazırlamıştır[68]. $(\text{LH})_2\text{Co}_3(\text{py})_3\text{Cl}_3$ kompleksinde benzer çalışmalarla Co(I)'e indirgenmesi düşünülmüş fakat bunda başarılı olunamamıştır.

Cu(II), Co(II), Pd(II) kompleksleri kare düzlem geometri gösterirken, Co(III) kompleksinde eksenel doğrultuda bağlanan piridin ve klor ligandları ile oktahedral geometri meydana gelir.

Co(III) kompleksinin IR spektrumunda hidrojen köprüsü ve N-O pikleri yanında; $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ de

oksim gruplarına ait C=N bandları ve piridin bandları kombine olarak gözlenmiştir.

$(\text{LH})_2\text{Co}_3(\text{py})_3\text{Cl}_3$ 'ün ^1H -NMR spektrumunda 7.9-7.0 ppm arasında piridinlere ait 15 proton multipllet olarak çıkmıştır. Hem Co(III)'ün hemde Pd(II)'nin ^1H -NMR spektrumlarında molekül içi hidrojen köprülerine ait band görülememiştir.

Ayrıca tri-nükleer kompleks oluşumu $(\text{LH})_2\text{Cu}_3$ 'ün yapılan kütle spektrofotometresiyle de doğrulanmıştır. Molekül ağırlığı 1307 g/mol olan bu kompleksin FAB (Fast Atom Bombardment) tekniği ile yapılan ölçümünde $m/z=1307(\text{M}^+)$ 'de mol piki görülmüştür (Şekil 5.10). Ayrıca 1264 (M-43), 1205 (M-102), 1140 (M-167), 1124 (M-183), 1056 (M-251), 1013 (M-294), 625 (M-682), 537 (M-770), 244 (M-1063), 185 (M-1122), 133 (M-1174) pikleri görülmüştür.

Ayrıca $(\text{LH})_2\text{Cu}_3$ kompleksinin elektrokimyasal ölçümleri de yapılmış ve iki adet 1 elektronlu indirgenme piki gözlenmiştir. 2 Nolu pik irreversibil, 1 nolu pik ise quasireversibildir. Anodik pik akımının katodik pik akımına oranı eşdeğer değildir.

5.9. Di-nükleer $\text{UO}_2(\text{VI})$ kompleksi $[(\text{LH}_3)_2(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]$:

vic-Dioksimlerin uranil kompleksleri ile ilgili çalışmalardan biri olan uranil iyonunun dimetilglioksim kompleksi çözeltide incelenmiş, potansiyometrik titrasyon ve spektroskopik yöntemlerle metal ligand oranı 1:1 olarak bulunmuştur [69]. Bir diğer çalışma da N,N'-bis[4'-benzo[15-crown-5]diamino glioksimin uranil kompleksi kolay çözünürlüğünden dolayı ^1H -NMR spektrumu yardımıyla incelenmiş ve iki hidrojen köprüsüne sahip dimerik bir yapı ortaya konmuştur [65].

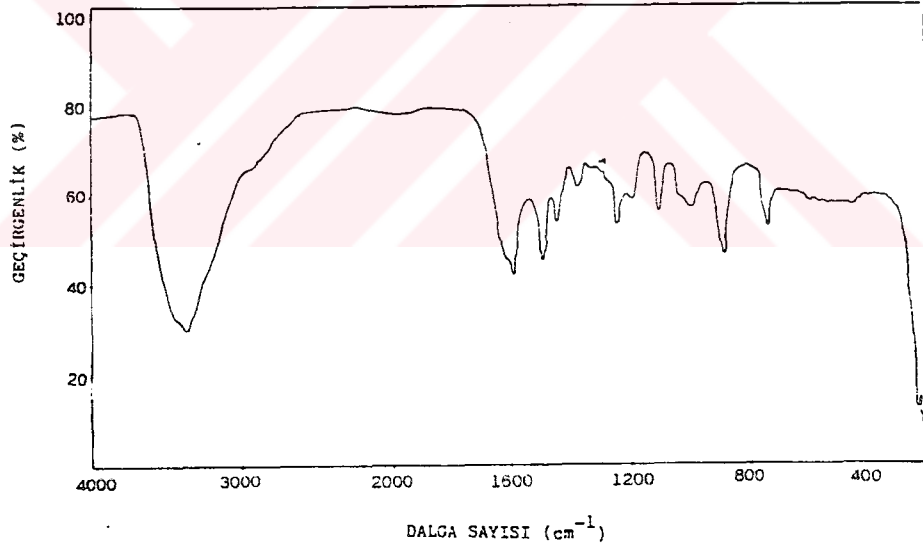


Şekil 5.10. $(\text{LH})_2\text{Cu}_3$ 'ün kütle spektrumu

Makrosiklik vic-dioksimlerin uranil kompleksleri herhangi bir baz ilavesine gerek kalmadan hemen çökmektedir.

Bu çalışmada da uranil kompleksi metanol içinde LH_4 'ün uranilasetat tuzu ile reaksiyonundan herhangi bir P_H ayarlamasına gerek kalmadan elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçları komplekste metal ligand oranının 1:1 olduğunu göstermiştir. Bu durum uranil kompleksleri için daha önce önerilen μ -hidrokso köprüsü içeren N,O koordinasyonuna sahip dimerik yapının ortaya çıkmış olabileceği sonucunu doğrulamaktadır.

Kompleksin IR spektrumunda dimerik yapı ile uyum içindedir. 900 cm^{-1} de görülen band $\nu(\text{O}=\text{U}=\text{O})$ titreşimleri için karakteristiktir(Şekil 5.11)[70].



Şekil 5.11. $\text{UO}_2(\text{VI})$ kompleksinin IR spektrumu

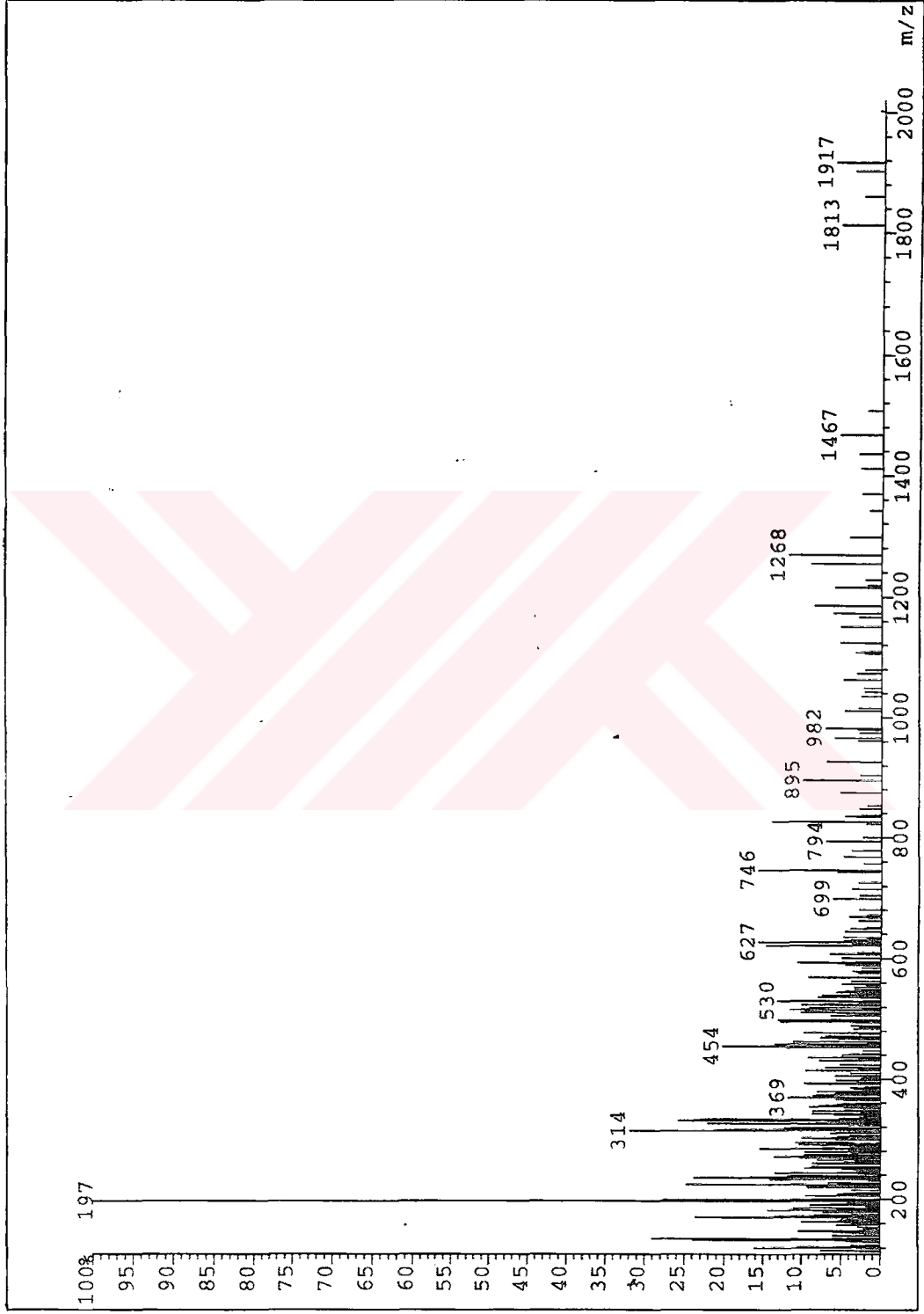
Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu N-OH protonları için iki pik (10.9 ve 10.3 ppm) ve NH protonları için iki pik (9.7 ve 9.5 ppm) göstermektedir. Bu pikler D_2O ile değişebilmektedirler. Uranil iyonunun manyetik anizotropisi bazı karboksiklat ve amin kompleksleri ile

ilgili olarak incelenmiştir[71]. Uranil iyonunun eşdeğer olmayan protonlar arasındaki kimyasal kaymayı artırdığı bilinmektedir. Bu etki, ^1H -NMR spektrumunun alındığı frekansı birkaç mertebe artırmaya eşdeğer etki yapar[72]. Bu nedenle ^1H -NMR spektrumu $[(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine benzer şekilde hidroksi köprüleri ihtiva eden dimerik bir yapı önerilmesini mümkün kılar [73,74].

5.10. Penta-nükleer Cu(II) kompleksi $[\text{L}_2\text{Cu}_5(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$:

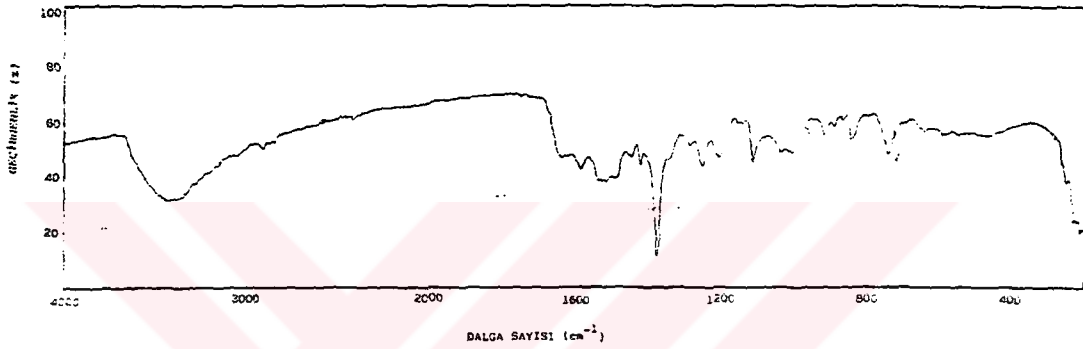
Bu maddenin sentezi; $(\text{LH})_2\text{Cu}_3$ 'ün THF içinde 1,10-fenantrolin ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu penta-nükleer kompleksin olduğu yapılan kütle spektrometresi ölçümleri ile kanıtlanmıştır. Molekül ağırlığı 1917 g/mol olan maddenin FAB tekniği ile yapılan ölçümünde mol piki $m/z=1917(\text{M}^+)$ olarak bulunmuştur(Şekil 5.12). Ayrıca 1306 da; iki fenantrolin grubu ile birlikte iki bakır ve iki nitrat grubunun ayrılmasına karşılık gelen pik de görülmüştür. Bunların yanında; 1860 (M-57), 1813(M-104), 1507(M-410), 1467(M-450), 1436(M-481), 1370(M-547), 1342(M-575), 1306(M-611), 1268 (M-649), 1215(M-702), 895(M-1022), 746(M-1171), 530(M-1387), 314 (M-1603), 197(M-1720) pikleri görülmüştür.

Tri-nükleer $(\text{LH})_2\text{Cu}_3$ kompleksindeki Cu(II) iyonlarında olduğu gibi, penta-nükleer kompleksteki ilave iki bakır iyonunda fenantrolinin iki azotu ve oksimin iki oksijeni ile dörtlü koordinasyon yapmaktadır. IR spektrumunda 1380 cm^{-1} civarında görülen NO gerilme titreşimlerine ait band iyonik nitrat grupları için karakteristiktir[75]. Bu durumda nitrat iyonlarının koordinasyon küresinin dışında olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca IR spektrumunda $1600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede OH titreşimi olarak nitelendirilebilecek bir absorpsiyona rastlanılmamıştır.



Şekil 5.12. $[L_2Cu_5(phen)_2](NO_3)_2$ 'nin kütle spektrumu

İlave olarak 3060, 1520, 1430 ve 740 cm^{-1} deki piklerde fenantrolin varlığına işaret eden değişiklikler görülmüştür (Şekil 5.13). Bu kompleks oldukça koyu renkli olup (siyaha yakın), hava atmosferinde stabildir. Son yıllarda, metal iyonlarının manyetik etkileşimlerini incelemek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örnek olarak bir çalışmada; iki hidrojen köprüsü metal iyonlarla tri-nükleer bileşikler elde etmek üzere substitüe edilmiştir [76]. Elde edilen penta-nükleer bileşik bu bakımdan önemlidir.



Şekil 5.13. $[\text{L}_2\text{Cu}_5(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ 'nin IR spektrumu

Bu bileşiğin yapılan elektrokimyasal ölçümlerinde; üç adet 1 elektronlu indirgenme piki ve iki adet 1 elektronlu yükseltgenme piki gözlenmiştir. Pik ayrımlarına göre pik 1 ve pik 2 quasireversibildir.

Bütün kompleksler; dimetilformamid (DMF), piridin, dimetilsülfoksit (DMSO) içinde çözünmektedirler. Ayrıca bütün komplekslerin uv-görünür bölge spektrumlarında 400nm civarında yük-transfer geçişleri görülmüş fakat çok zayıf olan d-d geçişlerine ait bandlar gözlenememiştir.

KAYNAKLAR

- [1] BEKAROĞLU,Ö., TAN,N.,Anorganik Kimya I.,(1990).
- [2] GRIFFITH,J.S., ORGEL,L.E, Ligand-Field Teory, Quart. Revs.,Vol.11, pp.381-389, (1957).
- [3] HUHEEY,E.J.,Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row, New York,(1972).
- [4] PURSELL,K.F., KOTZ,J.C., Inorganic Chemistry,W.B. Saunders Co., Philadelphia, (1977).
- [5] CONSTABLE,E.C.,Metals and Ligand Reactivity,(1990).
- [6] PEDERSEN,C.J.,Cyclic Polyethers and Their Complexes with MetalSalts, J.Am.Chem.Soc., Vol.89, pp.7017-7036, (1967).
- [7] CHRISTENSEN,J.J.,EATOUGH,D.J , IZATT,R.M., The Synthesis and Ion Bonding Properties of Sythetic Multidentate Macrocyclic Compounds Chemical Reviews, Vol.74,pp.351,(1974).
- [8] VÖGTLE,F., WEBER,E.,Neutrale Organische Komplex liganden und Ihre Alkalikomplexe I.Kronen-ether, Cryptanden, Podanden, Kontakte, Vol.77 (1), pp. 11-28, (1977).
- [9] VÖGTLE,F.,WEBER,E., ELBEN,U., Neutrale Organische Komplexliganden und Ihre Alkalikomplexe III.Biologische Wirkungen Synthetischer und Natürlicher Ionophore (Teil A), Kontakte, Vol.78(3), pp. 32-42, (1978).

- [10] MELSON, G.A., Coordination Chemistry of Macro cyclic Compounds, Plenum Press, NY, ch.1, (1973).
- [11] DIETRICH, B., VIOUT, P., LEHN, J.M., Macrocyclic Chemistry, Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry, VCH, ch.1-3, (1992).
- [12] MOSER, F.H., The Phtalocyanines, Properties, CRC, Boca Raton, Florida, pp. 1-20, (1983).
- [13] MOSER, F.H., THOMAS, A.L., The Phtalocyanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, Vol. II. (1983).
- [14] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., Phtalocyanines Properties and Applications, VCH, Weinheim, ch.1 and 2, (1989).
- [15] WÖHRLE, D., MEYER, G., Phthalocyanine ein System ungewöhnlicher Struktur und Eigenschaften (Teil1), Kontakte (Darmstadt), Vol.3, pp.37-48 (1985).
- [16] KORAY, A.R., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties, J.Chem.Soc. Commun., pp.932-933, (1986).
- [17] SIRLIN, C., BOSIO, L., SIMON, J., AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Ion Channel Containing Mesophases Structural Characteristics of Condensed Phased of Crown-Ether Substituted Phthalocyanines, Chem.Phys Lett. Vol.139, pp.362-364, (1987).
- [18] AHSEN, V., YILMAZER, E., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties of (18-Crown-6) Bridged Phthalocyanine Network Polymers, Makromol Chem., Vol.189, pp.2533, (1988).

- [19] SARIGÜL, S., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties of a Symmetrical Octa-Crown Ether Phthalocyanine, Chem. Ber., pp.122-291 (1989).
- [20] AHSEN, V., GÜREK, A., MUSLUOĞLU, E., BEKAROĞLU, Ö., Novel Phthalocyanines with Aza-Crown-Ether Moieties, Chem. Ber., Vol.122, pp.1073-1074, (1989).
- [21] GÜREK, A., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of a New Copper(II) Phthalocyaninate Substituted with Four 15-Membered Tetraaza macrocycles and Its Water-Soluble Pentanuclear Complexes, J.Chem.Soc.Dalton.Trans., pp.3367-3371, (1991).
- [22] KOÇAK, M., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocyces, Chem. Ber., pp.355-358, (1993).
- [23] KOÇAK, M., CİHAN, A., OKUR, A.İ., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Substituted with Four Tetraaza Macrocyces, J.Chem.Soc. Chem. Commun., pp.577-578, (1991).
- [24] GÜMÜŞ, G., ÖZTÜRK, Z.Z., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Phthalocyanines Substituted with 17-membered Trioxadiazza Macrocyces, J.Chem.Soc.Dalton Trans., p.2485, (1992).
- [25] GÜROL, İ., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of Tetraalkylthia-substituted Phthalocyanines and Their Complexation with Ag(I) and Pd(II), J.Chem.Soc., Dalton Trans., pp.497-500, (1994).

- [26] GÜREK, A., BEKAROĞLU, Ö., Oktakis(alkylthia) substituted Phthalocyanines and Their Interaction with Silver(I) and Palladium (II) Ions J.Chem.Soc. Dalton Trans., pp.1419-1423, (1994).
- [27] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö. Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent., Chem.Ber. Vol.125, pp.2337-2339, (1992).
- [28] JOHASSON, G., Acta Chem.Scand., Vol.14, pp.771, (1960); Ark. Kemi., Vol.20, pp.321, (1962).
- [29] PATAI, S., The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond, London, Interscience Publishers, (1970).
- [30] Methodender Organischer Chemie(Houben-Weyl), Band 10/IV, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, (1968).
- [31] GRUNDMAN, C., MINI, V., DEAN, J. M., TROOELD, H. D., Über Nitriloxide, IV-Dicyan-di-N-Oxide, Justus Liebigs Annalen der Chemie, Vol.687, pp.191-214, (1965).
- [32] ALEXANDROU, E. N., NICOLAIEDES, D. N., Addition Reactions of Cyanogen-di-N-Oxide, J.Chem.Soc.(c), pp.2319, (1969).
- [33] AVRAM, M., MATEESCU, Gh., Infrared Spectroscopy, N.Y., Wiley-Interscience, (1972).
- [34] BROWN, J. F., J.Am.Chem.Soc., Vol.77, pp.6348, (1955).
- [35] UNGNADE, H. E., FRITZ, G., KISSINGER, L. W., Tetrahedron, Vol.19, pp.239, (1963).
- [36] WILKINSON, G., GILLARD, R. D., CLEVERTY, J. Mc., Comprehensive Coordination Chemistry, Vol.2.

- [37] CHAKRAVORTY, A., Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 13, pp. 1-46, (1974).
- [38] BEKAROĞLU, B., Reactions and Mechanism of Complex Formations and Rearrangement From Cobaloxime with Some New Ligands, Chimica Acta Turcica .Vol. 2, pp. 131. (1974).
- [39] KARADENİZ, K., BEKAROĞLU, Ö., The Synthesis Complex Formation of Four New Macrocyclic vic- Dioxime, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., Vol. 13(8), pp. 1029-1045, (1983).
- [40] TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of Some Organo-metallic Compounds of 1,2-acnaphthylenedione Dioxime and Comparison with B12 Model Compounds, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. Vol. 13(6), pp. 667-682, (1983).
- [41] GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of N,N-Bis[4'-benzo [15-crown-5]diaminoglyoxime and Its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II) and Uranyl (VI), J. Chem. Soc. Dalton Trans., pp. 2537-2541, (1983).
- [42] GÜL, A., OKUR, A. İ., CİHAN, A., TAN, N., BEKAROĞLU, Ö. Synthesis of 2,3-Bis(hydroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro[15-crown-5][g]quinoxaline and Its Complexes with Sodium (I), Uranyl(VI), Nickel(II) and Palladium(II), J. Chem. Research(S) pp. 90-91, (1986).
- [43] ERTAŞ, M., AHSEN, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of Bis-(ferrocenylamino)glyoxime and Its Nickel(II) Complex, J. Organometallic Chem. pp. 383- 385, (1987).

- [44] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., AHSEN, V., TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Complexation of 1,2-Bis(2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzotetraoxaazacyclopentadecin 7-yl) J.Chem.Research(S), pp.146-147, (1990).
- [45] BANK, C., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Complex Formation of 2,3-bis (hydroxyimino)-1,4,7,10-Tetraaza(5,6)-(11,12)-Dibenzocyclododeca-5,11-Diene, Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem. Vol.13, pp.1047, (1983).
- [46] AHSEN, V., GÜREK, V., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of a 13-Membered Macrocyclic Tetrathiadioxime and Its Mono and Trinuclear Complexes with Tetrahedrally Coordinated Palladium(II), J.Chem.Soc.Dalton Trans., pp.5-8, (1990).
- [47] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., AHSEN, V., TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Complexation of 1,2-Bis(benzomonoaza[15-crown-5]-N-yl) Glyoxime, J.Chem.Res.(S) pp.146, (1990); (M), pp.987-988, (1990).
- [48] GÜROL, İ., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of Soluble Complexes from a tetradentate Dithiaglyoxime Ligand, J.Chem.Soc.Dalton Trans., pp.2283-2286, (1992).
- [49] KLINGSBERG, E., Synthesis, pp.29, (1972).
- [50] PIECHOCKI, C., SIMON, J., Annelide XI, Elaboration of Molecular Materials, Synthesis of Octa Substituted Phthalocyanine Derivatives Forming Discotic Mesophases, Nouv.J.Chim. Vol.9, pp.159-165, (1985).
- [51] WENNER, W., J.Org.Chem., Vol.17, pp.523, (1952).
- [52] HOUBEN, J., KAUFFMANN, H., Ber.Dtsch.Chem.Ges. Vol.46, pp.2821, (1913).

- [53] PONZIO, G., BALDROCCO, F., Gazz.Chim.Ital., Vol.60 pp.415,(1930).
- [54] BRITZINGEN, H., TITZMANN, R., Ber.Dtsch.Chem.Ges Vol.85, pp.345,(1952).
- [55] HAMURYUDAN, E., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of a Novel Copper(II) Phthalosiyanine Substituted with Four 16-Membered Diazadioxa Macrocycles. J.Chem. Research(S), pp.460-461,(1993).
- [56] HAMURYUDAN, E., BEKAROĞLU, Ö., Chem.Ber.'de baskıda.
- [57] KOYHAMA, H., YOSHKIO, T., Synthesis of Some Medium Sized Triamines and Their Cobalt(III) Complexes, Bull.Chim-Soc.Jpn., Vol.45, pp. 481,(1972).
- [58] DIETRICH, B., HOSSEIMI, M.W., LEHN, J.M., SESSIONS, R.B., J. Am.Chem. Soc., Vol.103, pp.1282, (1981).
- [59] HOSSEIMI, M.W., LEHN, J.M., J. Am. Chem. Soc., Vol. 104, pp. 3525, (1982).
- [60] FENTON, D.E., MURPHY, B.P., LEOG, A.S., LINDOY, L.F., BASHALL, A., PARTLIN, M.Mc., Studies of Metal-ion Recognition. The Interaction of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with new Oxygen - Nitrogen Donor Macrocycles; X-Ray Structures of Complexes of Cu(II) and Ni(II) with a 15- Membered O₂N₃ Derivative, J.Chem.Soc.Dalton Trans., pp.2543,(1987).
- [61] RICHMAN, J.S., ATKINS, T.S., Nitrogen Anologs of Crown Ethers, J. Am. Chem. Soc., Vol.96, pp.2268, (1974).
- [62] SOLOMONS, T.W.G., Organic Chemistry, Fifth Edition, John Wiley, pp. 859-860, (1992).

- [63] CHAVES, F., SHERRY, A.D., A simplified Synthetic Route to Polyaza Macrocycles, J.Org.Chem., Vol. 54, pp.2990, (1989).
- [64] PEDERSEN, S.B., LARSEN, E., anti-, amphi- and Cis-trans Isomerisms in Some Bis(dioximato) Nickel(II) Complexes, Acta Chemica Scandinavica, Vol.27, pp.3291, (1973).
- [65] AHSEN, V., GÖKÇELİ, F., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis of S,S'-Bis (4'-benzo[15-crown-5]di-thiagly-oxime) and its Complexes with Copper(II), Nickel (II), Cobalt (II), Cobalt(III), Palladium (II), Platinum (II) and Platinum (IV), J.Chem. Soc. Dalton Trans., pp.1827, (1987).
- [66] SCHRAUZER, G.N., KOHNLE, J., Coenzyme B₁₂-Modell, Chemische Berichte, Vol.97, pp.3056-3064, (1964).
- [67] JOHNSON, B.F.G., Inorganic Chemistry of the Transition Elements. Vol. 2, London, The Chemical Society, pp.236, (1973).
- [68] SCHRAUZER, G.N., SIBERT, J.W., WINDGASSEN, R.S., Photochemical and Thermal Cobalt - Carbon Bond Cleavage in Alkylcobalamines and Related Organo-metallic Compounds. A Comparative Study. J.Am. Chem. Soc., Vol. 30, pp.681, (1968).
- [69] ISRAELI, Y.S., Le Complexe de L'acide uranique avec la dimethyl glyoxime monosodée. Bull. Soc. Chim. France, pp. 199, (1965).
- [70] CASELLATO, U., VIDALI, M., VIGATO, P.A., Actinide Complexes with Chelating Ligands Containing Sulphur and Amidic Nitrogen Donor Atoms., Coord. Chem.Rev., Vol. 28, pp.238, (1979).

- [71] KIM, B., MIAKE, C., IMATO, S., Spectroscopic Studies on the Uranyl Complexes with 1,2-di-substituted benzenes, J. Inorg.Nuc. Chem., Vol. 36, pp.2015, (1974).
- [72] DHINGA, M.M., SUBRAMANIAN, M.S., Shift Reagent Effect of Uranyl Ion in Uranyl- β -diketone - sulfoxide adducts, Chemistry and Physics Letters, Vol.30, pp.832, (1975).
- [73] CASELLATO, U., VIGATO, P.A., VIDALI, M., Actinide Nitrate Complexes, Coordination Chem. Reviews, Vol.36, pp.259, (1982).
- [74] PERRIN, A., Crystal Structure of Dihydroxo di-uranyl Nitrat tetrahydrate, Acta Crystallographica, B32, pp.1658, 1976.
- [75] NAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd. Edn. Wiley, NY, (1978).
- [76] OKAWA, H., KOIKAWA, M., KIDA, S., LUNEAU, D., OSHIO, H., Synthesis, Structure and Spectral and Magnetic Properties of Trinuclear Copper(II) Complexes bridged by Glyoximate Groups, J.Chem.Soc. Dalton Trans., pp.469-475, (1990).

ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında İstanbul'da doğdu. Kadıköy Kız Lisesi'nden mezun olduktan sonra, 1978 yılında İ.T.Ü Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'ne girdi ve 1983 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1983-1984 döneminde İ.Ü. İşletme Fakültesi İşletme İktisadi Enstitüsü'ne devam ederek Yöneticilik Programı'nı bitirdi. 1984-1986 yılları arasında Nobel İlaç Fabrikası'nda Üretim Planlama Elemanı olarak çalıştı. 1986 Eylül döneminde İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Programında Yüksek Lisans'a başlayıp, 1989 yılında bitirdi. Aynı yıl ve aynı programda Doktora çalışmasına başladı. Aralık 1986 tarihinden itibaren İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocukludur.